

## **АННОТАЦИЯ**

диссертации, представленной на соискание степени доктора философии (PhD) по специальности 6D073900 – «Нефтехимия»

**Джумабаевой Лайлы Саламатовны**

### **Нанодисперсные Pd-катализаторы на кислотно-активированном и пилларированном алюминий циркониевом монтмориллоните в реакции изомеризации лёгких n-алканов нефти**

#### **Актуальность работы**

В связи с ужесточением требований технического регламента Таможенного союза к качеству автомобильного бензинового топлива, возникает необходимость замещения большей доли ароматических соединений продуктами процесса изомеризации углеводородов пентан-гексанового ряда.

Изомеризация алканов нормального строения занимает значительное место в современной нефтепереработке. Разветвлённые алканы обладают высокими октановыми числами и являются широко используемыми компонентами экологически чистых моторных топлив. Основной метод получения изоалканов заключается в скелетной изомеризации n-алканов на бифункциональных катализаторах.

Одним из перспективных направлений синтеза металнанесённых катализаторов изомеризации является использование в качестве носителей слоистых алюмосиликатов и их модифицированных форм, связанных с синтезом так называемых пилларированных материалов, характеризующихся уникальной слоисто-столбчатой структурой, а в качестве источника активного металла для синтеза нанодисперсных катализаторов изомеризации, использование золь металлов.

Таким образом, разработка эффективных катализаторов изомеризации является актуальной задачей для нефтеперерабатывающей отрасли.

#### **Цели и задачи исследования**

Целью работы является разработка новых нанодисперсных палладиевых катализаторов на носителях из активированного и пилларированного алюминий-цирконием монтмориллонита (ММ) для процесса изомеризации n-алканов, лёгких бензиновых фракций нефти в высокооктановые изомеры. Для достижения поставленных целей были определены следующие задачи:

1. Синтез золь палладия с определённым размером металлических частиц для их использования в приготовлении новых нанодисперсных палладиевых катализаторов изомеризации n-алканов.

2. Синтез активированных форм монтмориллонитов, используемых в качестве носителей и приготовление новых нанодисперсных палладиевых катализаторов изомеризации n-алканов из растворов PdCl<sub>2</sub> и Pd-золь на CaНММ и NaНММ.

3. Синтез носителей из пилларированных алюминий-цирконием

монтмориллонита в Ca- и Na-формах и приготовление новых нанодисперсных палладиевых катализаторов изомеризации n-алканов на этих носителях из растворов PdCl<sub>2</sub> и Pd-золей.

4. Определение физико-химических характеристик приготовленных катализаторов: дисперсность металлических частиц в золях и в нанесённых катализаторах на основе PdCl<sub>2</sub> и Pd-золей, рентгенофазовый анализ, текстурные свойства, элементный состав, распределение кислотных центров по силе.

5. Испытания синтезированных катализаторов в изомеризации n-гексана и подбор оптимальных составов катализатора и условий проведения процесса.

6. Испытания синтезированных катализаторов в изомеризации лёгкой фракции прямогонного бензина для повышения октанового числа с полным анализом углеводородного состава сырья и изомеризата.

**Научная новизна диссертации заключается** в том, что впервые

-синтезированы Pd-катализаторы, нанесённые на активированные CaНММ и NaНММ из растворов PdCl<sub>2</sub> и Pd-золей, определены их элементный и фазовый составы, текстурные и кислотные характеристики, а также каталитическая активность в реакции изомеризации n-гексана

-приготовлены новые нанодисперсные Pd-катализаторы, нанесённые на пилларированные AlZr-монтмориллониты в Na- и Ca-формах из растворов PdCl<sub>2</sub> и Pd-золей, определены их текстурные и кислотные характеристики, элементный и фазовый составы, а также каталитическая активность в реакции изомеризации n-гексана.

-показано, что изученные Pd-катализаторы характеризуются преобладанием кислотных центров средней силы и мезопористой структурой, что обеспечивает их высокую изомеризующую активность.

- установлено, что размер частиц Pd на активированном ММ колеблется в пределах от 5-10 нм до 15-20 нм и более независимо от обменной формы ММ. Введение морденита способствует частичному разрушению агрегатов частиц металла и уменьшению их количества, а также более равномерному распределению частиц по поверхности носителя, однако размер самих частиц и их агрегатов меняется мало.

-методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения показано, что размер частиц палладия в золях, равный 3,5-5,5 нм, сохраняется при нанесении их на носитель.

-найдена корреляция между изомеризующей активностью и количеством средних кислотных центров на Pd-катализаторах из растворов PdCl<sub>2</sub> и из Pd-золей, нанесённых на различные носители на основе активированного и AlZr-пилларированного ММ в Ca- и Na- формах.

-разработаны оптимальные составы нанодисперсных Pd-катализаторов и условия проведения процесса изомеризации n-гексана, обеспечивающие максимальный выход диметилбутанов и суммарного количества моно- и диметилзамещенных C<sub>6</sub>-изомеров, равные 26,0 - 26,3% и 46,0-47,0%, соответственно, с селективностью по C<sub>4+</sub> изомерам (98,3-98,8%) и следовых

количеств продуктов гидрокрекинга.

### **Научные положения, выносимые на защиту:**

-определение закономерностей формирования структуры бесцеолитных и морденитсодержащих Pd-катализаторов, нанесённых на активированный и AlZr-пилларированный ММ в Na- и Ca-формах из растворов PdCl<sub>2</sub> и Pd-золей, методами рентгенофлуоресцентной спектроскопии, РФА, БЭТ, ПЭМ, ПЭМВР, ТПД аммиака.

-результаты определения изомеризирующей активности Pd-катализаторов в реакции изомеризации n-гексана в зависимости от природы носителя, его текстурных свойств, предшественника активного металла и его количества, температуры и кислотных свойств катализатора.

- разработка оптимальных составов нанодисперсных Pd-катализаторов и условий проведения процесса изомеризации n-гексана, обеспечивающие выход диметилбутанов и суммарного количества моно- и диметилзамещенных C<sub>6</sub>-изомеров, равных 26,0-26,3% и 46,0-47,0%, соответственно, с селективностью по изомерам не менее 98%.

- выявление взаимосвязи изомеризирующей активности Pd-катализаторов различного состава, приготовленных из PdCl<sub>2</sub> и Pd-золей, с природой и силой кислотных центров.

-Результаты изомеризации лёгкой фракции прямогонного бензина (н.к.-70<sup>0</sup>С) на нанодисперсных Pd-катализаторах в интервале температур 250-400<sup>0</sup>С, позволяющие повысить о.ч. бензина на 20,6 единиц.

### **Практическая значимость**

Разработаны оптимальные составы нанодисперсных Pd-катализаторов и условия проведения процесса изомеризации n-гексана, обеспечивающие максимальный выход диметилбутанов и суммарного количества моно- и диметилзамещенных C<sub>6</sub>-изомеров, равные 26,0-26,3% и 46,0-47,0%, соответственно, с селективностью по C<sub>4+</sub> изомерам (98,3-98,8%). Эти катализаторы могут быть рекомендованы для практического использования в процессе изомеризации лёгкой нефти с целью замены цеолитсодержащих катализаторов. Составы оптимальных катализаторов изомеризации n-гексана защищены 2 патентами на полезную модель.

**Апробация работы.** Результаты исследования и основные положения диссертационной работы были представлены на следующих научных конференциях: II Всероссийской научной конференции с международным участием «Актуальные проблемы адсорбции и катализа» (Иваново, 2017), XII Международная конференция молодых учёных по нефтехимии (Звенигород, 2018), 25<sup>th</sup> International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials «ISMAM-2018» (Roma, 2018), 6<sup>th</sup> International Congress on Microscopy&Spectroscopy «INTERM 2019» (Turkey, 2019).

**Публикации.** По результатам диссертационной работы опубликовано 12 работ, из них:

- 3 статьи в журналах, рекомендованных Комитетом по контролю в сфере образования и науки Министерства образования и науки Республики

Казахстан;

- 2 статьи в научных изданиях, входящих в базу данных Scopus, с ненулевым импакт-фактором, а также в журнале индексируемый в базе данных Web of Science,

- 1 статья в зарубежном журнале,

- 4 тезиса в материалах международных и зарубежных научных конференций,

- 2 патента РК на полезную модель:

1) Патент на полезную модель. Катализатор изомеризации н-гексана. № 2978. Оpubл. Бюлл. №27, от 23.07.2018г. Закарина Н.А., Джумабаева Л.С., Акурпекова А.К.

2) Патент на полезную модель. Нанодисперсный катализатор изомеризации н-гексана. № 3497. Бюлл. № 48, от 21.12.2018г. Закарина Н.А., Джумабаева Л.С.

**Структура и объем диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения, 3 глав, заключения, выводов и библиографического списка. Общий объем диссертации составляет 128 страниц, включая 59 рисунков и 38 таблиц. Библиографический список состоит из 161 наименований отечественных и зарубежных авторов и 2 приложений.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении отражена важность данного направления, приведена актуальность работы и обоснованность выбора темы, сформулированы цели и задачи работы, а также показаны научная новизна и практическая значимость.

### 1 Литературный обзор

В разделе литературного обзора представлен механизм каталитической изомеризации н-алканов и приведён сравнительный анализ промышленных катализаторов изомеризации. Рассмотрена структура и свойства монтмориллонитов, их использование в катализе, в частности, применение в качестве носителя для приготовления катализаторов изомеризации. Рассмотрены виды модификации монтмориллонита такие как активация кислотой и пилларирование. Сформулированы преимущества нанодисперсных частиц в гетерогенном катализе.

### 2 Экспериментальная часть

В экспериментальной части работы, дана схема проточной установки изомеризации н-гексана и приведены условия проведения эксперимента ( $T=250-400^{\circ}\text{C}$ ,  $v=1,0$  мл/мин,  $P_{\text{H}_2}=1\text{атм}$ ). Описан синтез катализаторов изомеризации, приведена методика активации и методика пилларирования алюминий-циркониевыми системами Таганского монтмориллонита в Са-и Na-формах. Описана методика приготовления золей палладия. Приведены методы физико-химических исследований синтезированных катализаторов.

### 3 Результаты и их обсуждение

В разделе приведены результаты физико-химических исследований и результаты изомеризации н-гексана на синтезированных катализаторах.

#### 3.1 Pd-катализаторы, нанесённые на активированный Таганский монтмориллонит.

3.1.1-3.1.4 Физико-химические характеристики Pd-катализаторов, нанесённых на активированный монтмориллонит в Са- и Na-формах. Изомеризация н-гексана на катализаторах Pd/СаНММ и Pd/NaНММ с содержанием палладия 0,1 и 0,35%

В таблице 1 представлены текстурные характеристики ММ до и после кислотной активации.

Таблица 1 – Текстурные свойства исходного и активированного монтмориллонита в Са- и Na-формах

Образец	S, м <sup>2</sup> /г	Общий объем пор, см <sup>3</sup> /г	R, Å	Относительное количество, %	
				Микропоры (0-20Å)	Мезопоры (20-80Å)
СаММ	89,2	0,075	12,0-70,0	46,1	53,9
СаНММ	99,2	0,086	12,5-70,0	40,7	59,3
NaММ	48,2	0,478	12,0-60,0	17,0	83,0
NaНММ	245,1	0,468	15,0-80,0	12,9	87,1

Методом БЭТ по низкотемпературной адсорбции азота было показано, что кислотная активация приводит к увеличению удельной поверхности ММ, для Са-формы ММ поверхность растёт с 89,2 до 99,2 м<sup>2</sup>/г, тогда как на Na-форме наблюдается увеличение удельной поверхности в 5 раз с 48,2 до 245,1 м<sup>2</sup>/г. Кроме того, кислотная активация приводит к уменьшению количества микропор и росту количества мезопор независимо от обменной формы ММ. Сопоставление пористой структуры ММ в Са- и Na-формах показывает, что Са-форма является микропористой, в то время как Na-форма является преимущественно мезопористой, что положительно влияет на изомеризующую активность катализатора.

Согласно данным по элементному составу исходной и активированной H-формы Таганского монтмориллонита, кислотная активация приводит к удалению натрия из ММ и к снижению содержания щелочных компонентов.

По данным РФА после активации и термической прокалки структура монтмориллонита не разрушается.

Методом просвечивающей электронной микроскопии подтверждено наличие палладия в Са-форме ММ в виде смеси соединений PdO и Pd<sub>3</sub>Si, размеры которых варьируют от 5-8 нм до 10-20 нм.

Дисперсность Pd в NaНММ изучали ПЭМВР, размер частиц варьировал в интервале 3,5-10,0 нм, параллельно исследования проводились в сканирующем режиме, где была проведена идентификация частиц, которые представляют собой Pd и небольшие количества Al и Si.

Показано, что с повышением температуры от 250 до 400<sup>o</sup>C конверсия н-гексана растёт и достигает максимального значения при 400<sup>o</sup>C (таблица 2).

Таблица 2 - Изомеризация н-гексана на катализаторе Pd/CaНММ при 400<sup>o</sup>C

Катализатор	$\alpha$ , %	$S_{C_6}$ , %	$S_{C_4+}$ , %	Выход продуктов реакции, %					
				{C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> }	i-Б	2МБ	2,2 ДМБ	2МП	$\Sigma C_7$
0,1% Pd	32,4	86,0	99,7	0,1	0,2	0,9	16,5	11,3	3,4
0,35%Pd	45,1	81,7	99,6	0,18	0,32	0,69	17,8	15,5	7,0
0,1%Pd+НМ	54,3	88,9	99,7	0,16	0,4	0,4	26,0	19,8	5,12
0,35% Pd+НМ	54,1	85,7	99,8	0,1	0,2	2,4	25,8	20,6	5,0

При изомеризации н-гексана на Pd-катализаторах, нанесённых на активированный монтмориллонит в Na-форме, наибольшую каталитическую активность проявили бесцеолитных Pd-катализаторы (таблица 3).

Таблица 3– Изомеризация н-гексана на Pd/NaНММ-катализаторе при 400<sup>o</sup>C

Катализатор	$\alpha$ , %	$S_{C_6}$ , %	$S_{C_4+}$ , %	Выход продуктов реакции, %						
				$\Sigma(C_1-C_4)$	i-Б	2МБ	2,2 ДМБ	2 МП	$\Sigma C_6$	$\Sigma C_7$
0,1%Pd	52,1	88,3	98,3	0,10	0,25	0,53	26,0	20,03	46,03	5,21
0,35% Pd	54,1	78,9	97,1	0,03	0,50	1,03	23,37	19,28	42,65	9,86
0,1%Pd+НМ	47,5	88,4	98,1	0,17	0,28	0,44	23,0	19,0	42,0	4,61
0,35% Pd+НМ	43,0	83,2	96,6	0,17	0,32	0,97	18,97	16,8	35,77	5,8

Таким образом замечено, что изомеризация хорошо протекает на активированных формах катализатора в Ca-форме модифицированных морденитом, а на катализаторах, нанесённых на Na-форму ММ без добавок цеолита НМ.

### 3.2 Pd-катализаторы, нанесённые на AlZr-пилларированный монтмориллонит в реакции изомеризации н-гексана

3.2.1-3.2.2 Физико-химические характеристики Pd катализаторов, нанесённых на пилларированный AlZr-монтмориллонит в Ca-форме. Изомеризация н-гексана на катализаторах Pd/AlZrCaНММ с содержанием палладия 0,1 и 0,35%

В таблице 4 представлены адсорбционные характеристики катализаторов на основе AlZrCaНММ систем с нанесением хлористого палладия.

Таблица 4 - Удельная поверхность, эффективный объем пор и их распределение для Pd/AlZrCaНММ-катализаторов

Образец	$S, m^2/g$	Общий объем пор, $cm^3/g$	$R, \text{Å}$	Относительное количество, %	
				Микропоры, (0-20 $\text{Å}$ )	Мезопоры, (20-80 $\text{Å}$ )
0,1%Pd/AlZrCaНММ	165,0	0,180	12,5-70,0	57,3	42,7
0,35%Pd/AlZrCaНММ	167,6	0,175	12,5-70,0	46,2	53,8
0,1%Pd/AlZrCaНММ+НМ	194,8	0,180	12,0-70,0	50,5	49,5
0,35%Pd/AlZrCaНММ+НМ	228,6	0,153	12,0-70,0	54,0	46,0

Максимальное количество мезопор образуется на катализаторах 0,35%Pd/AlZrCaНММ и 0,1%Pd/AlZrCaНММ+НМ, на которых наблюдается максимальное значение конверсии н-гексана и выход изопродуктов.

При гидроизомеризации н-гексана на пилларированных катализаторах с повышением температуры наблюдается рост конверсии н-гексана с максимумом при температурах 350-400 °С (таблица 5).

Таблица 5 - Изомеризация н-гексана на катализатореPd/AlZrCaНММ

Катализатор	$\alpha$ , %	$S_{C_6}$ , %	$S_{C_6+}$ , %	Выход продуктов реакции, %						
				{C 1- C <sub>4</sub>	i-Б	2- М Б	2,2- Д МБ	2- МП	$\Sigma C_6$	$\Sigma C_7$
0,1%Pd/AlZrCaНММ	54,4	77,8	91,4	0,4	0,6	3,7	22,4	19,9	42,3	7,4
0,35% Pd AlZrCaНММ	57,9	75,1	91,2	0,4	0,8	3,9	22,7	20,8	43,5	9,3
0,1%Pd AlZrCaНММ +НМ	56,9	83,3	90,7	0,9	0,8	3,6	24,5	22,9	47,4	4,2
0,35%PdAlZrCaНММ+НМ	55,8	80,0	90,9	1,2	0,5	3,4	22,8	20,7	43,5	7,2

Максимальная конверсия наблюдается на 0,35% Pd-катализаторе, при 400°С и составляет 57,9%. Селективность по C<sub>6+</sub> изомерам на катализаторах с различным содержанием Pd сохраняется достаточно высокой на всех типах катализаторов (90,7-91,4%), селективность по C<sub>6</sub> составляет 75,1-83,3%.

3.2.3-3.2.4 Физико-химические характеристики Pd катализаторов, нанесённых на пилларированный монтмориллонит AlZrNaНММ. Изомеризация н-гексана на катализаторах Pd/AlZrNaНММ с содержанием палладия 0,1 и 0,35%

Исследование текстурных характеристик показало, что формирование столбчатой AlZrNaНММ структуры характеризуется ростом удельной поверхности образцов при пилларировании и введении морденита (таблица б). Катализаторы на основе AlZrNaНММ отличаются большей удельной поверхностью, большим объёмом пор и меньшим количеством микропор по сравнению с катализаторами на основе AlZrCaНММ (таблицы б и 4).

Таблица б – Структурные и адсорбционные характеристики Pd-катализаторов

Образец	S, м <sup>2</sup> /г	Общий объём пор, см <sup>3</sup> /г	R, Å	Относительное количество, %	
				Микропоры, (0-20Å)	Мезопоры, (20-80Å)
0.1%Pd/ AlZr NaНММ	181.5	0.235	10.0-68.0	27.2	72.7
0.35%Pd/AlZrNaНММ	181.8	0.239	10.0-68.0	22.6	77.3
0.1%Pd/ AlZrNaНММ +НМ	214.6	0.230	10.0-68.0	30.3	69.7
0.35%Pd/AlZrNaНММ+НМ	205.5	0.223	12.0-70.0	28.1	71.8

Наблюдается корреляция между содержанием количества мезопор и активностью 0,35%Pd/AlZrNaНММ-катализатора, на котором наблюдается максимальная конверсия н-гексана, равная 58,9%, с селективностью по изомерам 91,3% (таблица 8).

В таблице 7 приведены данные по кислотности Pd/AlZrNaHMM-катализаторов и влиянию добавок морденита на распределение к.ц.

Таблица 7 – Кислотные свойства Pd/ AlZr NaHMM-катализаторов (в мкмоль NH<sub>3</sub>/г)

Образец	Кислотные центры			
	Слабые <200 <sup>0</sup> С	Средние 200-300 <sup>0</sup> С	Сильные >300 <sup>0</sup> С	Общая кислотность
0.1% Pd/ AlZr NaHMM	82.5	20.7	0.41	103.71
0.1% Pd/AlZr NaHMM +HM	118.36	73.9	9.29	201.99
0.35% Pd/AlZrNaHMM	80.9	47.4	5.15	133.54
0.35% Pd/ AlZrNaHMM +HM	83.8	44.2	2.35	130.65

Добавление морденита увеличивает долю средних к.ц. на 0,1%Pd-катализаторе, что сопровождается повышением изомеризирующей активности, а на 0,35%Pd-катализаторе при добавлении морденита незначительно снижается содержание средних к.ц., что сопровождается понижением изомеризирующей активности катализатора.

Конверсия н-гексана наиболее высокая в серии катализатора Pd/AlZrNaHMM на бещеолитном катализаторе с содержанием палладия 0,35%, которая составляет 58,9%, выход изо-С<sub>6</sub> составляет 46,0 %, а изо-С<sub>7</sub>-7,8% (таблица 8).

Таблица 8- Изомеризация н-гексана на катализаторах на основе Pd/AlZrNaHMM при 400<sup>0</sup>С.

Катализатор	α, %	S <sub>C6</sub> , %	S <sub>C6+</sub> %	Выход продуктов реакции, %		
				2,2-Диметилбутан	2-Метилпентан	ΣС <sub>7</sub>
0.1%Pd /AlZrNaHMM	50.6	87.0	94.3	24.41	19.63	3.68
0.35%Pd/ AlZrNaHMM	58.9	78.1	91.3	26.0	20.0	7.8
0.1%Pd/AlZrNaHMM+ HM	54.1	85.5	98.2	24.5	19.1	6.9
0.35%Pd/AlZrNaHMM+HM	50.7	87.1	97.9	24.53	19.61	5.50

Введение морденита в состав Pd/AlZrNaHMM повышает его активность на низкопроцентном катализаторе 0,1%, а на 0,35%Pd- конверсия н-гексана снижается. Такую же тенденцию наблюдали и на Pd-катализаторе на пилларированном MM в Ca - форме. Селективность по образующимся изомерам S<sub>C6+</sub> сохраняется достаточно высокой 91,3-98,2% на всех типах катализаторов.



### 3.3 Pd-золь катализаторы, нанесённые на активированный Таганский монтмориллонит в реакции изомеризации н-гексана

3.3.1-3.3.4 Физико-химические характеристики нанодисперсных Pd катализаторов, нанесённых на активированный монтмориллонит CaНММ и NaНММ.

Были исследованы текстурные характеристики Pd-золь катализаторов, нанесённых на активированный монтмориллонит CaНММ и NaНММ. Установлено, что модифицирование морденитом приводит к увеличению удельной поверхности образцов с содержанием Pd 0,1% и 0,35%, на Ca и Na-формах.

На рисунке 1 для наглядности показаны изменения конверсии н-гексана, выхода изогексанов, селективности по изомерам на 0,35% Pd-катализаторе в зависимости от температуры. Как видно из рисунка с повышением температуры наблюдается рост конверсии, выхода изогексанов и растёт селективность по  $C_{6+}$ .

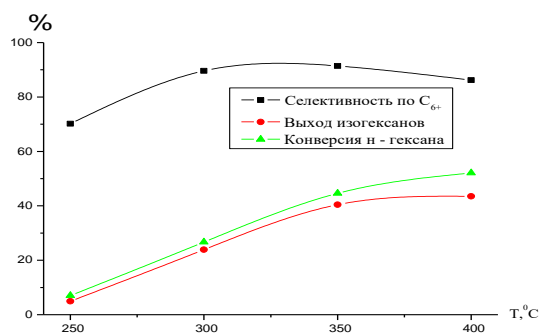


Рисунок 1—Выход изогексанов, селективности и конверсии процесса изомеризации н-гексана на катализаторе 0,35%PdZ/CaНММ, в зависимости от температуры процесса

На катализаторах Pd-золь, нанесённые на активированный монтмориллонит в Na-форме, также наблюдается рост выхода изогексанов и выхода  $C_{4+}$  с повышением температуры (рис. 2).

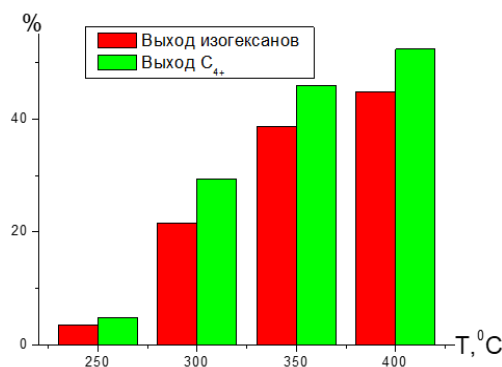


Рисунок 2— Температурная зависимость выхода изогексанов и  $C_{4+}$ -изомеров на катализаторе 0,35%PdZ/NaНММ

### 3.4 Pd-золь катализаторы, нанесённые на AlZr пилларированный ММ в реакции изомеризации н-гексана

3.4.1-3.4.2 Физико-химические характеристики нанодисперсных Pd катализаторов, нанесённых на пилларированный монтмориллонит AlZrCaНММ. Изомеризация н-гексана на катализаторах PdZ/AlZrCaНММ с содержанием палладия 0,1-0,35%

При изучении текстурных характеристик показано, что модифицирование морденитом приводит к росту удельной поверхности. Дисперсность частиц активного металла была определена методом просвечивающей электронной микроскопией, размер частиц варьирует в пределах 3,5-5,5 нм.

Результаты изомеризации н-гексана на Pd-золь/AlZrCaНММ-катализаторе при оптимальной температуре представлены в таблице 9.

Таблица 9—Изомеризация н-гексана на PdZ/AlZrCaНММ-катализаторе при 350 или 400<sup>0</sup>С

Катализатор	$\alpha$ , %	$S_{C_6}$ , %	$S_{C_6+}$ , %	Выход продуктов реакции, %						
				{C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> }	i-Б	2-МБ	2,2 ДМБ	2 МП	$\Sigma C_6$	$\Sigma C_7$
0,35%PdZ/AlZrCaНММ(400 <sup>0</sup> С)	56,8	79,1	93,6	0,2	0,5	3,0	25,2	19,8	45	8,17
0,1%PdZ/AlZrCaНММ(400 <sup>0</sup> С)	46,6	82,5	93,8	0,43	0,45	2,0	19,9	18,5	38,4	5,23
0,35%PdZ/AlZrCaНММ+НМ(400 <sup>0</sup> С)	57,8	73,9	87,3	0,5	2,5	4,3	23,4	19,3	42,7	7,8
0,1%PdZ/AlZrCaНММ+НМ (350 <sup>0</sup> С)	51,8	83,9	90,1	0,34	1,5	3,3	23,7	19,8	43,5	3,23

Конверсия н-гексана растёт с повышением содержания Pd и достигает 56,8% на 0,35% PdZ-катализаторе с выходом изогексанов 45,0% при 400<sup>0</sup>С.

Введение морденита в состав 0,35%PdZ/AlZrCaНММ+НМ-катализатора увеличивает активность, и конверсия н-гексана растёт до 57,8%, выход изогексанов составил 42,7%. Селективность по C<sub>6+</sub> изомерам составляет 87,3-93,8%.

3.4.3-3.4.4 Физико-химические характеристики Pd золь катализаторов, нанесённых на пилларированный монтмориллонит AlZrNaНММ. Изомеризация н-гексана на катализаторах PdZ/AlZrNaНММ с содержанием палладия 0,1-0,35%

Результаты изомеризации н-гексана на изученных Pd-катализаторах при оптимальной температуре 400<sup>0</sup>С представлены в таблице 10.

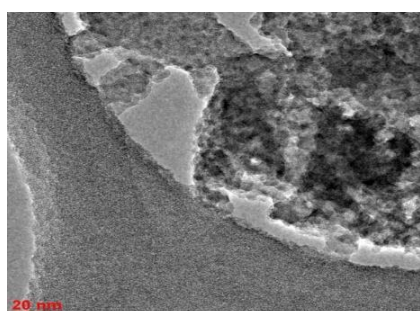
Максимальная конверсия н-гексана найдена на 0,35% PdZ-катализаторе, которая составляет 59,5%, выход изогексанов достигает 47,0%.

Селективность по  $C_{6+}$  изомерам на катализаторах с различным содержанием Pd, а также модифицированных морденитом, остаётся достаточно высокой 91,7-98,7%.

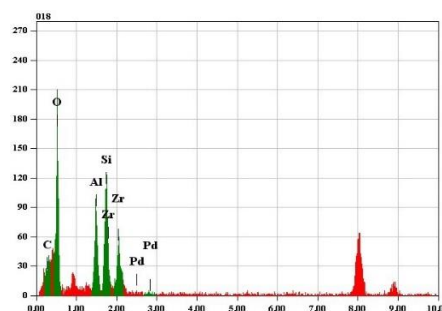
Таблица 10 — Активность, селективность и выход продуктов изомеризации н-гексана на 0,1 и 0,35% PdZ/AlZrNaHMM- катализаторах

Катализатор	$\alpha$ , %	$S_{C_6}$ , %	$S_{C_{6+}}$ , %	Выход продуктов реакции, мас. %						
				{C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> }	i-Б	2МБ	2,2ДМБ	2МП	$\Sigma C_6$	$\Sigma C_7$
0,35% PdZAlZrNaHMM	59,5	79,0	91,7	0,37	0,82	3,78	26,3	20,7	47,0	7,5
0,1%PdZAlZrNaHMM	47,1	87,4	95,4	-	0,43	1,73	22,2	19,0	41,2	3,8
0,35%PdZAlZrNaHMM+HM	52,6	83,4	97,8	0,06	0,36	0,72	24,3	19,6	43,9	7,6
0,1%PdZAlZrNaHMM+HM	48,1	89,9	96,7	0,18	0,65	0,77	23,8	19,4	43,2	3,3

Дисперсность частиц палладия, полученных при нанесении на пилларированный AlZrNaHMM, была определена на электронном микроскопе (ПЭМВР). Наночастицы Pd равномерно распределены по поверхности носителя. Размер частиц палладия при нанесении на носитель сохраняется примерно таким же, как и в исходном золе (3,5-5,0 нм) рисунок 3.



а



б

Рисунок 3 - Снимки ПЭМВР катализатора Pd-золь/AlZrNaHMM+HM: а-просвечивающая микроскопия (увеличение 500000), б-сканирующий режим

Параллельно были проведены исследования в сканирующем режиме с приставкой рентгеновского энергодисперсионного микроанализа (EDX analyzer), где было подтверждено содержание Pd, Al и Zr.

По результатам полученных данных было проведено сопоставление результатов по изомеризирующей активности катализаторов из PdCl<sub>2</sub> и из Pd – золь, показано, что по конверсии н-гексана и выходу изомеров более высокие результаты были получены на катализаторах из золь палладия. 0,35% Pd – золь, нанесённый на пилларированный алюминий –цирконием монтмориллонит в Na- форме, без добавления морденита является наиболее активным в процессе изомеризации н-гексана (рисунок 4).

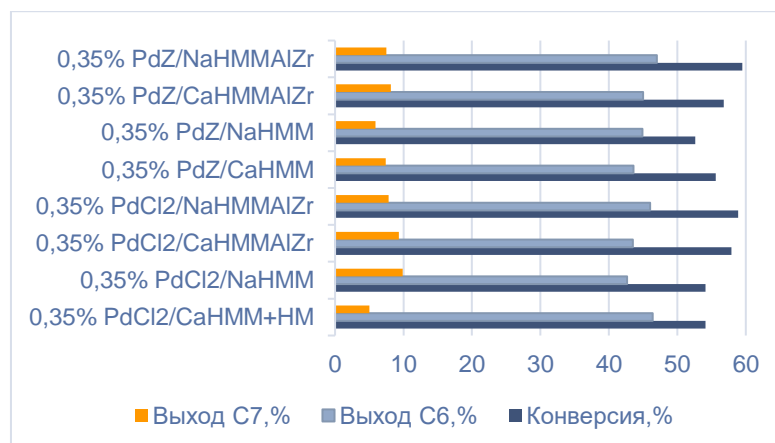


Рисунок 4– Конверсия, выход C<sub>6</sub> и C<sub>7</sub> изомеров наиболее эффективных катализаторов

### 3.4.5 Изомеризация лёгкой фракции прямогонного бензина на 0,35%PdZ/AlZrNaHMM катализаторе

Так как наиболее высокую активность в реакции изомеризации н-гексана проявил 0,35% Pd-золь/AlZrNaHMM, представлялось целесообразным испытать данный катализатор в процессе изомеризации лёгкой фракции прямогонного бензина (н.к.-70<sup>0</sup>С).

Изомеризация лёгкой фракции прямогонного бензина на 0,35%PdZ/AlZrNaHMM -катализаторе при различных температурах приводит к существенному изменению состава бензина и повышению октановых чисел.

Были проведены испытания с объёмом катализатора 50 мл в процессе изомеризации лёгкой фракции прямогонного бензина (н.к.- 70<sup>0</sup>С), показано, что прирост о.ч. (и.м.) составил 20,6 единиц в основном за счёт изомеризации н-алканов и их дегидроциклизации.

Таким образом, на активность, селективность и выход изомеров определяющее влияние оказывают структурные характеристики и кислотные свойства катализатора, кроме того определённое влияние на активность, оказывает состояние и дисперсность частиц активного металла, несущего гидро-дегидрирующую функцию в реакции изомеризации н-алканов.

Наибольшую активность в реакции изомеризации н-гексана проявил PdZ/AlZrNaHMM, конверсия на котором составила 59,5% с выходом изогексана 47,0%.

## ВЫВОДЫ

1. Синтезированы новые Pd-катализаторы на основе активированного и AlZr-пилларированного Таганского монтмориллонита (ММ) в Na и Ca-формах с использованием растворов PdCl<sub>2</sub> и Pd-золей, полученных путём разложения полиоксомолибдатов палладия, определены их фазовый и элементный составы, текстурные и кислотные характеристики, а также дисперсность частиц палладия и состав частиц на поверхности носителя.

2. Показано, что активация ММ кислотой даёт возможность снизить количество щелочных и щёлочноземельных металлов в ММ и, таким образом, стандартизировать состав ММ в различных обменных формах, а стадия пилларирования ММ способствует увеличению удельной поверхности, росту количества мезопор и повышению кислотности ММ.

3. Показано, что изученные Pd-катализаторы характеризуются преобладанием кислотных центров средней силы и мезопористой структурой, что обеспечивает их высокую изомеризующую активность.

4. Размер частиц Pd на активированном ММ колеблется в пределах от 5-10 нм до 15-20 нм и более независимо от обменной формы ММ. Введение морденита способствует разрушению агрегатов частиц металла и уменьшению их количества, а также более равномерному распределению частиц по поверхности носителя, однако размер самих частиц и их агрегатов меняется мало. Методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения показано, что размер частиц палладия в золях сохраняется при нанесении их на носитель.

5. Найдена корреляция между изомеризующей активностью и количеством средних кислотных центров на Pd-катализаторах из растворов PdCl<sub>2</sub> и из Pd-золей, нанесённых на различные носители на основе активированного и AlZr-пилларированного ММ в Ca- и Na- формах.

6. Проведены испытания 0,35% PdZ/AlZrNaНММ-катализатора в реакторе с объёмом катализатора 50 мл в процессе изомеризации лёгкой фракции прямогонного бензина (н.к. - 70°C) при варьировании температуры и объёмной скорости подачи сырья. Показано, что в оптимальных условиях проведения процесса прирост о.ч. (и.м.) составил 20,6 единиц в основном за счёт изомеризации n-алканов и их дегидроциклизации.

7. Разработаны оптимальные составы нанодисперсных Pd-катализаторов и условия проведения процесса изомеризации n-гексана, обеспечивающие максимальный выход диметилбутанов и суммарного количества моно- и диметилзамещенных C<sub>6</sub>-изомеров, равные 26,0 -26,3% и 46,0-47,0%, соответственно, с селективностью по C<sub>4+</sub> изомерам (98,3-98,8%) и следовых количеств продуктов гидрокрекинга. Эти катализаторы могут быть рекомендованы для практического использования в процессе изомеризации лёгкой нефти с целью замены цеолитсодержащих катализаторов. Составы оптимальных катализаторов изомеризации n-гексана защищены 2 патентами РК на полезную модель.

## Работы, опубликованные автором по теме диссертации

1. Закарина Н.А., Акурпекова А.К., Джумабаева Л.С., Жумадуллаев Д.А. Изомеризация н-гексана на нанодисперсных Pd- катализаторах, нанесённых на пилларированный AlZr монтмориллонит. // Доклады НАН РК. - 2017. - Vol. 5, № 315. - С. 83-92.
2. Djumabava L. S., Zakarina N. A, Eligbaeva G. Zh. Isomerization of n-hexane on Pd catalysts inflicted to acid-activated montmorillonite in Ca-form // Вестник НАН РК. - 2018. - Vol. 3, № 373. - С. 56-63.
3. Закарина Н.А., Акурпекова А.К., Джумабаева Л.С., Жумадуллаев Д.А. Изомеризация н-гексана на Pd катализаторах, нанесённых на пилларированный Al-Zr монтмориллонит // Известия НАН РК. - 2017. Vol. 4, № 424. - С. 56-64.
4. Djumabava L.S., Zakarina N. A., Tretyakov V. F., Yeligbayeva G. Zh., Zhumadullaev D. A., Egorova T. B. N-hexane isomerization in the presence of nanodispersed catalysts supported on acid-activated montmorillonite in the sodium form // Petroleum Chemistry. – 2019. - Vol. 59, № 2. - P. 160–166.
5. Джумабаева Л.С., Закарина Н.А., Третьяков В.Ф., Елигбаева Г. Ж., Жумадуллаев Д. А., Егорова Т. Б. Изомеризация н-гексана на нанодисперсных катализаторах, нанесённых на кислотно-активированный монтмориллонит в Na-форме // Нефтехимия. - 2019. - Т. 59, № 2. - С. 152–158.
6. Zakarina N. A., Djumabava L.S., Akulova G. V. Synthesis of nanosized Pd-catalysts on activated and Al–Zr-pillared montmorillonite and their catalytic behavior in the isomerization of n-hexane // Journal of Nanoscience and Nanotechnology. - 2020. –Vol. 20, № 7. - P. 4601-4605
7. Djumabava L.S., Zakarina N.A., Yeligbayeva G. Zh., Tretykov V. Ph., Nurmakanov E., Komashko L. V. Effect of mordenite on isomerization activity of nanodispersed Pd catalysts supported on activated montmorillonite (САНММ) // Processes of Petrochemistry And Oil Refining. -2018. - Vol. 19, № 4. - P. 380-388.
8. Джумабаева Л.С., Закарина Н.А., Елигбаева Г. Ж. Pd-катализаторы, нанесенные на активированный монтмориллонит в Na-форме, в изомеризации н-гексана // XII Международная конференция молодых ученых по нефтехимии. – Звенигород: - 2018. С. 272-276.
9. Djumabava L.S., Zakarina N. A. Komashko L., Akulova G. Synthesis of nanosized Pd-catalysts on activated and Al-Zr-pillared montmorillonite and their catalytic behavior in the isomerization of n-hexane //25th International symposium on metastable, amorphous and nanostructured materials. Roma, - 2018. – С. 204.
10. Акурпекова А.К., Джумабаева Л.С., Жумадуллаев Д.А., Закарина Н.А., Влияние морденита на изомеризирующие свойства Pd-катализаторов, нанесённых на Al-Zr столбчатый монтмориллонит // Материалы II Всероссийской научной конференции «Актуальные проблемы адсорбции и катализа». - Иваново: - 2017. – С. 206-207.

11. Djumabava L., Zakarina N. Isomerization of n-hexane on Pd- catalysts on pillared aluminum-zirconium montmorillonite// 6-th International Congress on Microscopy & Spectroscopy INTERM -2019. – Fethiye: - 2019. - P. 145-146.
12. Пат. на полезную модель РК, Катализатор изомеризации н-гексана/ Закарина Н.А., Джумабаева Л.С., Акурпекова А.К.; заявитель и патентообладатель АО «ИТКЭ» им. Д. В. Сокольского. - KZ 2978 UI2018, заявл. 08.12.2017; опубл. 25.06.2018, Бюл. №27 от 23.07.2018г.
13. Пат. на полезную модель РК, Нанодисперсный катализатор изомеризации н-гексана /Н.А. Закарина, Л.С. Джумабаева. заявитель и патентообладатель АО «ИТКЭ» им. Д. В. Сокольского. - KZ 3497 UI2018, опубл. 26.09.2018, Бюл. №48 от 21.12.2018г.