

ISSN 2518-1491 (Online),
ISSN 2224-5286 (Print)

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ
ҰЛТТЫҚ ҒЫЛЫМ АКАДЕМИЯСЫНЫҢ

Х А Б А Р Л А Р Ы

ИЗВЕСТИЯ

НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

NEWS

OF THE ACADEMY OF SCIENCES
OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

**ХИМИЯ ЖӘНЕ ТЕХНОЛОГИЯ
СЕРИЯСЫ**



**СЕРИЯ
ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ**



**SERIES
CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**

5 (419)

**ҚЫРКҮЙЕК – ҚАЗАН 2016 ж.
СЕНТЯБРЬ – ОКТЯБРЬ 2016 г.
SEPTEMBER – OCTOBER 2016**

**1947 ЖЫЛДЫҢ ҚАҢТАР АЙЫНАН ШЫҒА БАСТАҒАН
ИЗДАЕТСЯ С ЯНВАРЯ 1947 ГОДА
PUBLISHED SINCE JANUARY 1947**

**ЖЫЛЫНА 6 РЕТ ШЫҒАДЫ
ВЫХОДИТ 6 РАЗ В ГОД
PUBLISHED 6 TIMES A YEAR**

**АЛМАТЫ, ҚР ҰҒА
АЛМАТЫ, НАН РК
ALMATY, NAS RK**

Б а с р е д а к т о р ы
х.ғ.д., проф., ҚР ҰҒА академигі **М.Ж. Жұрынов**

Р е д а к ц и я а л қ а с ы:

Ағабеков В.Е. проф., академик (Белорус)
Волков С.В. проф., академик (Украина)
Воротынцев М.А. проф., академик (Ресей)
Газалиев А.М. проф., академик (Қазақстан)
Ергожин Е.Е. проф., академик (Қазақстан)
Жармағамбетова А.К. проф. (Қазақстан), бас ред. орынбасары
Жоробекова Ш.Ж. проф., академик (Қырғыстан)
Итқулова Ш.С. проф. (Қазақстан)
Манташян А.А. проф., академик (Армения)
Пралиев К.Д. проф., академик (Қазақстан)
Баешов А.Б. проф., корр.-мүшесі (Қазақстан)
Бүркітбаев М.М. проф., корр.-мүшесі (Қазақстан)
Джусипбеков У.Ж. проф. корр.-мүшесі (Қазақстан)
Молдахметов М.З. проф., корр.-мүшесі (Қазақстан)
Мансуров З.А. проф. (Қазақстан)
Наурызбаев М.К. проф. (Қазақстан)
Рудик В. проф., академик (Молдова)
Стрельцов Е. проф. (Белорус)
Тәшімов Л.Т. проф., корр.-мүшесі (Қазақстан)
Тодераш И. проф., академик (Молдова)
Халиков Д.Х. проф., академик (Тәжікстан)
Фарзалиев В. проф., академик (Әзірбайжан)

«ҚР ҰҒА Хабарлары. Химия және технология сериясы».

ISSN 2518-1491 (Online),

ISSN 2224-5286 (Print)

Меншіктенуші: «Қазақстан Республикасының Ұлттық ғылым академиясы» Республикалық қоғамдық бірлестігі (Алматы қ.)

Қазақстан республикасының Мәдениет пен ақпарат министрлігінің Ақпарат және мұрағат комитетінде 30.04.2010 ж. берілген №1089-Ж мерзімдік басылым тіркеуіне қойылу туралы куәлік

Мерзімділігі: жылына 6 рет.

Тиражы: 300 дана.

Редакцияның мекенжайы: 050010, Алматы қ., Шевченко көш., 28, 219 бөл., 220, тел.: 272-13-19, 272-13-18,
www.nauka-nanrk.kz / chemistry-technology.kz

© Қазақстан Республикасының Ұлттық ғылым академиясы, 2016

Типографияның мекенжайы: «Аруна» ЖК, Алматы қ., Муратбаева көш., 75.

Г л а в н ы й р е д а к т о р
д.х.н., проф., академик НАН РК **М. Ж. Журинов**

Р е д а к ц и о н н а я к о л л е г и я:

Агабеков В.Е. проф., академик (Беларусь)
Волков С.В. проф., академик (Украина)
Воротынцев М.А. проф., академик (Россия)
Газалиев А.М. проф., академик (Казахстан)
Ергожин Е.Е. проф., академик (Казахстан)
Жармагамбетова А.К. проф. (Казахстан), зам. гл. ред.
Жоробекова Ш.Ж. проф., академик (Кыргызстан)
Иткулова Ш.С. проф. (Казахстан)
Манташян А.А. проф., академик (Армения)
Пралиев К.Д. проф., академик (Казахстан)
Баешов А.Б. проф., чл.-корр. (Казахстан)
Буркитбаев М.М. проф., чл.-корр. (Казахстан)
Джусипбеков У.Ж. проф. чл.-корр. (Казахстан)
Мулдахметов М.З. проф., чл.-корр. (Казахстан)
Мансуров З.А. проф. (Казахстан)
Наурызбаев М.К. проф. (Казахстан)
Рудик В. проф., академик (Молдова)
Стрельцов Е. проф. (Беларусь)
Ташимов Л.Т. проф., чл.-корр. (Казахстан)
Тодераш И. проф., академик (Молдова)
Халиков Д.Х. проф., академик (Таджикистан)
Фарзалиев В. проф., академик (Азербайджан)

«**Известия НАН РК. Серия химии и технологии**».

ISSN 2518-1491 (Online),

ISSN 2224-5286 (Print)

Собственник: Республиканское общественное объединение «Национальная академия наук Республики Казахстан» (г. Алматы)

Свидетельство о постановке на учет периодического печатного издания в Комитете информации и архивов Министерства культуры и информации Республики Казахстан №**10893-Ж**, выданное 30.04.2010 г.

Периодичность: 6 раз в год

Тираж: 300 экземпляров

Адрес редакции: 050010, г. Алматы, ул. Шевченко, 28, ком. 219, 220, тел. 272-13-19, 272-13-18,
<http://наука-nanrk.kz / chemistry-technology.kz>

© Национальная академия наук Республики Казахстан, 2016

Адрес редакции: 050100, г. Алматы, ул. Кунаева, 142,
Институт органического катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского,
каб. 310, тел. 291-62-80, факс 291-57-22, e-mail:orgcat@nursat.kz
Адрес типографии: ИП «Аруна», г. Алматы, ул. Муратбаева, 75

Editor in chief
doctor of chemistry, professor, academician of NAS RK **M.Zh. Zhurinov**

Editorial board:

Agabekov V.Ye. prof., academician (Belarus)
Volkov S.V. prof., academician (Ukraine)
Vorotyntsev M.A. prof., academician (Russia)
Gazaliyev A.M. prof., academician (Kazakhstan)
Yergozhin Ye.Ye. prof., academician (Kazakhstan)
Zharmagambetova A.K. prof. (Kazakhstan), deputy editor in chief
Zhorobekova Sh.Zh. prof., academician (Kyrgyzstan)
Itkulova Sh.S. prof. (Kazakhstan)
Mantashyan A.A. prof., academician (Armenia)
Praliyev K.D. prof., academician (Kazakhstan)
Bayeshov A.B. prof., corr. member (Kazakhstan)
Burkitbayev M.M. prof., corr. member (Kazakhstan)
Dzhusipbekov U.Zh. prof., corr. member (Kazakhstan)
Muldakhmetov M.Z. prof., corr. member (Kazakhstan)
Mansurov Z.A. prof. (Kazakhstan)
Nauryzbayev M.K. prof. (Kazakhstan)
Rudik V. prof., academician (Moldova)
Streltsov Ye. prof. (Belarus)
Tashimov L.T. prof., corr. member (Kazakhstan)
Toderash I. prof., academician (Moldova)
Khalikov D.Kh. prof., academician (Tadjikistan)
Farzaliyev V. prof., academician (Azerbaijan)

News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Series of chemistry and technology.
ISSN 2518-1491 (Online),
ISSN 2224-5286 (Print)

Owner: RPA "National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan" (Almaty)

The certificate of registration of a periodic printed publication in the Committee of Information and Archives of the Ministry of Culture and Information of the Republic of Kazakhstan N 10893-Ж, issued 30.04.2010

Periodicity: 6 times a year

Circulation: 300 copies

Editorial address: 28, Shevchenko str., of. 219, 220, Almaty, 050010, tel. 272-13-19, 272-13-18,
<http://nauka-nanrk.kz/chemistry-technology.kz>

© National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan, 2016

Editorial address: Institute of Organic Catalysis and Electrochemistry named after D. V. Sokolsky
142, Kunayev str., of. 310, Almaty, 050100, tel. 291-62-80, fax 291-57-22,
e-mail: orgcat@nursat.kz

Address of printing house: ST "Aruna", 75, Muratbayev str, Almaty

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN
SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 5, Number 419 (2016), 135 – 143

UDC 541.128, 547.261, 665.612.3, 662.767, 66.023:088.8, 66.093.673

**L.R.Sassykova^{1,2}, M.S.Nurakhmetova³, Sh.A.Gil'mundinov¹, A.S. Zhumakanova¹,
K.S.Rakhmetova¹, M.K. Kalykberdiyev¹, Zh.T.Basheva¹, A.T.Massenova^{1,2,3}**

¹JSC "D.V.Sokol'skii Institute of Fuel, Catalysis & Electrochemistry", Almaty, Kazakhstan;

²al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan;

³Kazakh-British Technical University, Almaty, Kazakhstan

e-mail: larissa.rav@mail.ru

CATALYTIC SYNTHESIS OF ADDITIVES AND ECOLOGICALLY PURE FUEL

Abstract. The work purpose - development of a catalytic method of synthesis of the octane- raising component of additives – diisopropyl ether (DIPE) and catalytic systems for synthesis of environmentally friendly fuel – dimethyl ether (DME) from methanol. As carriers of catalysts the block metal carriers with a honeycomb structure of channels are used. Processes are studied with an atmospheric pressure. Synthesis of DIPE was investigated on catalysts of various acidity. Optimum composition of catalysts for synthesis of DIPE – on a basis of molybdenum - and nickel-containing compounds. DIPE yield in the interval of optimum temperatures (250-300°C) was equal to 62.0-68.5%. At methanol dehydration in DME were used the catalytic systems of various content, in particular, on the basis of zeolites. Activity of H-ZSM-5 with the module SiO/Al₂O₃=32 of the catalyst was within 80-82%, after 30 hours of work an efficiency of this catalyst has decreased by 20%. Productivity of the zirconium of H-ZSM-5 zeolite modified by oxide is more, than on the Cu and Ni oxides which are contained in zeolites also was equal to 84%. Dehydrating ability of the ZrO-ZSM-5 catalyst within 36 hours was remained at the level of 74%. The superficial promotion of block catalysts oxides with nickel and zirconium allows to keep activity to 90% (on DME). Rare earth elements in the catalyst (La-Y, Ce-Y, Nd-Y) stabilize its activity. The highest selectivity on DME (97.4%) was revealed for sample La-Y. For vanadium-molybdenum catalyst supported on alumina, the maximum yield of DME - 87% at 300°C. The developed highly effective catalysts allow synthesizing the DIPE to yield up to 65-68.3% and reaching the selectivity to DME with 85-97%.

Keywords: motor transport, alternative fuel, additives, dimethyl ether, diisopropyl ether, catalysts, metal blocks.

УДК 541.128, 547.261, 665.612.3, 662.767, 66.023:088.8, 66.093.673

**Л.Р.Сасыкова^{1,2}, М.С.Нурахметова³, Ш.А. Гильмундинов¹, А.С. Жумаханова¹,
К.С.Рахметова¹, М.К.Калыкбердиев¹, Ж.Т.Башева¹, А.Т.Масенова^{1,2,3}**

¹АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им.Д.В.Сокольского», Алматы, Казахстан;

²Казахский национальный университет им.аль-Фараби, Алматы, Казахстан;

³Казахстанско-Британский технический университет, Алматы, Казахстан

КАТАЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ПРИСАДОК И ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТОГО ТОПЛИВА

Аннотация. Цель работы - разработка каталитического метода синтеза октаноповышающего компонента присадок – диизопропилового эфира (ДИПЭ) и каталитических систем для синтеза экологически чистого топлива – диметилового эфира (ДМЭ) из метанола. В качестве носителей

катализаторов использованы блочные металлические носители с сотовой структурой каналов. Процессы изучены при атмосферном давлении. Синтез ДИПЭ исследовали на катализаторах различной кислотности. Оптимальный состав катализаторов для синтеза ДИПЭ – на основе молибден- и никельсодержащих соединений. Выход ДИПЭ в области оптимальных температур (250-300°C) составлял 62,0-68,5%. При дегидратации метанола в ДМЭ использовали каталитические системы различного состава, в частности, на основе цеолитов. Активность H-ZSM-5 с модулем $\text{SiO}/\text{Al}_2\text{O}_3=32$ катализатора была в пределах 80-82%, после 30 часов работы эффективность этого катализатора снизилась на 20%. Производительность модифицированного оксидом циркония цеолита H-ZSM-5 больше, чем на оксидах Cu и Ni, содержащихся в цеолитах, и составляет 84%. Дегидратирующая способность катализатора ZrO-ZSM-5 в течение 36 часов сохраняется на уровне 74%. Поверхностное промотирование блочных катализаторов оксидами никеля и циркония позволяет сохранять активность до 90 % (по ДМЭ). Редкоземельные элементы в катализаторе (La-Y, Ce-Y, Nd-Y) стабилизируют его активность. Наибольшая (97,4%) селективность по ДМЭ у образца La-Y. На молибден-ванадиевом катализаторе, нанесенном на оксид алюминия, максимальный выход ДМЭ - 87% при 300°C. Разработанные высокоэффективные катализаторы позволяют синтезировать ДИПЭ с выходом до 65-68,3% и ДМЭ с селективностью до 85-97%.

Ключевые слова: автотранспорт, альтернативное топливо, присадки, диметиловый эфир, диизопропиловый эфир, катализаторы, металлические блоки.

Введение

Автотранспорт - один из крупнейших загрязнителей окружающей среды. В масштабах республики доля автотранспорта в суммарных выбросах загрязняющих веществ в атмосферу всеми техногенными источниками достигает в среднем 40-45%. Для здоровья населения наибольшую опасность представляют выбросы автотранспортом канцерогенных веществ (сажа, бензол, свинец, 1,3-бутадиен) и опасных органических веществ (формальдегид, акролеин, толуол, ксилолы) [1-4]. Использование альтернативных экологически более чистых видов моторного топлива - один из основных путей снижения негативного влияния автомобиля на экологию. Интенсивные работы в этом направлении ведутся во всех развитых странах мира. Ведущие мировые автомобильные концерны инвестируют миллиарды долларов в развитие транспорта и технологий альтернативных видов моторных топлив и источников энергии. Так, например, в Бразилии 60% автомобилей работают на биоэтаноле, в Италии - около 1,5 млн. автомобилей используют пропан - бутан, в Аргентине - более 800 тыс. автомобилей работают на природном газе. Среди множества вариантов альтернативных видов топлив наиболее эффективный результат достигается при частичной замене традиционных видов моторного топлива на природный газ и синтетические жидкие углеводороды, получаемые из природного газа из-за своей низкой себестоимости и практической неограниченности ресурса для страны [5,6]. Использование в качестве моторного топлива метана, пропан - бутана, диметилового эфира позволяет уменьшить выбросы в атмосферу окиси углерода, углеводородов и окиси азотов на 30-70% по сравнению с обычными жидкими моторными топливами. Основу выбросов дизельных двигателей, работающих на традиционных видах дизельного топлива, составляют оксиды азота - самые агрессивные из всех компонентов отработанных газов, а при использовании в городском хозяйстве дизельные двигатели более экономичны, по-видимому, большое внимание будет уделено замещению традиционных дизельных топлив на диметиловый эфир (ДМЭ) [7-10]. ДМЭ обладает целым рядом преимуществ по сравнению с другими альтернативными топливами и даже дизельным топливом по следующим показателям: 1) химическим:- отсутствие валентных углерод - углеродных связей, что понижает склонность к сажеобразованию при горении; - содержанием около 35% связанного кислорода, что приводит к почти полному устранению дымности выхлопных газов; - высокое цетановое число ЦЧ = 55-60 (по сравнению с ЦЧ = 45-50 для дизельного топлива), которое обуславливает отличную самовоспламеняемость в условиях цилиндра дизеля, 2) физическим: - хорошая испаряемость, что приводит к быстрой газификации впрыскиваемых в цилиндры топливных струй, 3) экологическим: - снижение уровня выброса вредных выбросов с выпускными газами по оксидам азота - в 3-4 раза при практически бездымном выхлопе на всех режимах работы. Таким

образом, ДМЭ может стать в XXI веке одним из основных видов моторного топлива для дизелей во всем мире.

Повышение экологических требований к выбросам автомобильных двигателей и ужесточение условий эксплуатации современных двигателей внутреннего сгорания требует использования разнообразных присадок к моторному топливу [11,12]. Широкое распространение присадок к топливам связано с проблемой загрязнения окружающей среды выхлопными газами автомобилей. Присадка не должна ухудшать физико-химические и эксплуатационные свойства бензина, быть полностью совместимой с другими присадками. В настоящее время присадки являются неотъемлемым элементом высокой технической культуры производства и применения топлив. В большинстве западных стран получили развитие процессы производства высокооктановых компонентов, таких как алкилат, изомеризат, оксигенаты. В качестве октаноповышающих компонентов автомобильных бензинов также известны и широко используются оксигенаты - кислородсодержащие соединения: низкомолекулярные спирты, простые эфиры и их смеси [13].

Наиболее эффективные кислородсодержащие добавки в «реформулированные» бензины - простые эфиры, содержащие 5-6 атомов углерода, например метил-трет-бутиловый эфир (МТБЭ), этил-трет-бутиловый эфир (ЭТБЭ), метил-трет-амиловый эфир (МТАЭ) и диизопропиловый эфир (ДИПЭ) (таблица 1). Эти соединения отличаются высоким октановым числом (дорожное ОЧ 102 - 110), хорошей растворимостью в бензине и низкой растворимостью в воде (1-4 масс.%), умеренное значение температуры кипения и упругости паров, а также снижение токсичности выхлопных газов автомобилей.

Таблица 1- Свойства простых эфиров C₅-C₆

Показатель	МТБЭ	ЭТБЭ	МТАЭ	ДИПЭ
Дорожное октановое число	110	109	102	105
Плотность при 20°C, кг/м ³	746	746	775	750
Содержание кислорода, % масс.	18,2	15,7	15,7	15,7
Температура кипения, °C	55	73	86	69
Упругость паров, кПа	56	28	21	35

Диизопропиловый эфир (C₆H₁₄O) (изопропиловый эфир, 2-изопропоксипропан) (CH₃)₂CH-O-CH(CH₃)₂ — простой алифатический эфир. ДИПЭ можно получить либо из пропилена и воды в присутствии серной кислоты либо дегидратацией изопропилового спирта серной кислотой. ДИПЭ, обладая похожими эксплуатационными свойствами с остальными эфирами, получаемыми реакцией этерификации изоолефинов метанолом (этанолом для ЭТБЭ), выгодно отличается от других эфиров гораздо большей доступностью олефинового сырья. Ресурсы пропилена в несколько раз превышают ресурсы изобутилена и изоамиленов. Кроме олефинов каталитического крекинга, есть возможность использовать пропилен из процессов пиролиза, отходы производства ацетона и изопропанола. ДИПЭ - перспективный заменитель МТБЭ, отличающийся от него нетоксичностью, меньшей летучестью и более низкой стоимостью производства. В недалеком будущем ДИПЭ будут неотъемлемым компонентом высокооктановых бензинов.

Цель работы - разработка каталитического метода синтеза октаноповышающего компонента присадок – ДИПЭ и каталитических систем для синтеза экологически чистого топлива, ДМЭ, из метанола.

Были приготовлены катализаторы различного состава на основе металлических блочных носителей по ранее разработанной в лаборатории методике [14-20].

Реакция превращения изо-пропанола в ДИПЭ проводилась при атмосферном давлении в проточной установке на блочном металлическом катализаторе, который размещается в кварцевом реакторе. Реактор с внутренним диаметром 10 мм обогревается электрической печью. Температуру в реакторе варьировали от 200 до 400°C и измеряли при помощи хромель-алюмелевой термопары.

Активность катализаторов определяли по величине конверсии изо-пропанола и выхода ДИПЭ. Хроматографический анализ исходных соединений и продуктов их превращения как в случае синтеза ДИПЭ, так и в случае получения ДМЭ, проводился на хроматографах Кристалл 2000М с капиллярной колонкой Zebron ZB-1 30 ml x 0,53 mm ID x 5,00 μm, жидкая фаза – 100% диметилсилоксан (газ-носитель-гелий, детектор- пламенно-ионизационный), Chrom 3700 и «Хром-5» с набивной колонкой с неподвижной фазой 15% Карбовакс -1500. Общее время анализа 15-20 мин.

Каталитические превращения изопропилового спирта исследовали на катализаторах различной кислотности (таблица 2). Реакцию проводили в интервале температур 150-300°C. Выявлено, что процесс необходимо проводить при температуре, не превышающей 300°C, поскольку селективность катализатора и выход ДИПЭ снижаются из-за образования побочного продукта- пропилена (рисунок 1).

Таблица 2 – Влияние состава катализатора на активность и селективность в реакции конденсации изопропанола в ДИПЭ при 200°C

Катализатор	Конверсия, %.	Селективность, % мол. ДИПЭ
3%Al ₂ O ₃ / NiO	6,2	24,0
3%Al ₂ O ₃ -NaY / NiO	26,3	28,2
3%Al ₂ O ₃ -SiO ₂ / NiO	29,8	29,7
3%Al ₂ O ₃ -SiO ₂ / Mo ₃	40,1	60,0
3%Al ₂ O ₃ -SiO ₂ / Mo ₃ - NiO	56,2	60,8

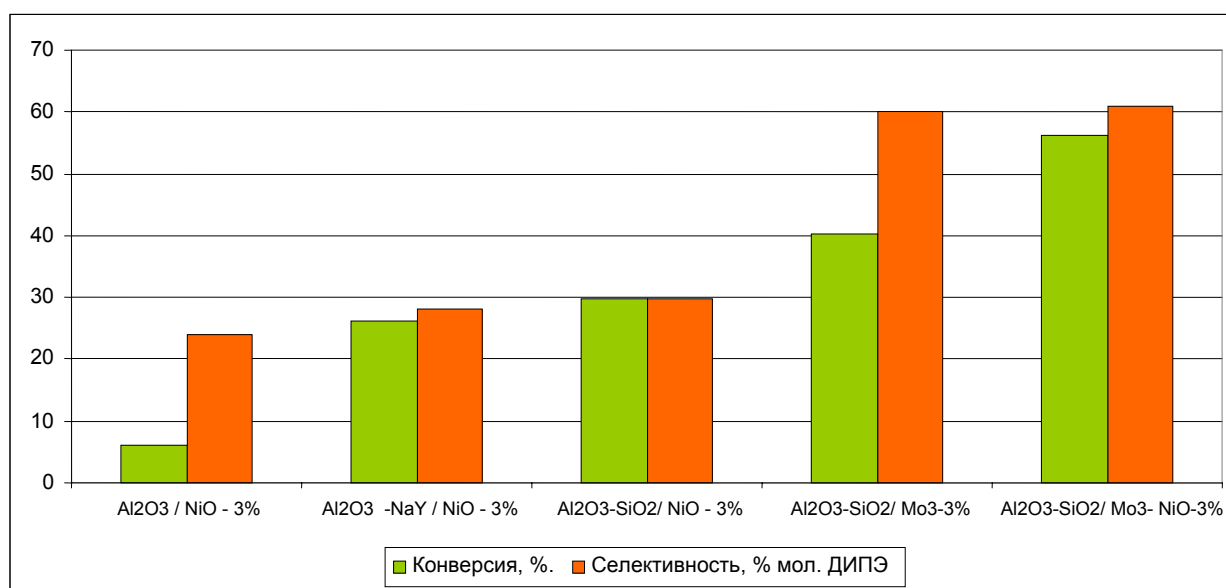


Рисунок 1- Зависимость активности и селективности катализаторов от их состава в реакции синтеза ДИПЭ из изо-пропанола

С ростом кислотности носителя при превращении изо-пропанола активность катализатора заметно увеличивается, а селективность по ДИПЭ незначительно снижается. При добавлении в состав катализатора оксида молибдена существенно увеличивается активность катализаторов. Оптимальный состав катализаторов для синтеза ДИПЭ – на основе молибден- и никельсодержащих соединений. На катализаторах состава 3%Al₂O₃/NiO и 3%Al₂O₃-NaY/NiO образуется сажа и активность катализатора снижается (рисунок 2). Выход ДИПЭ в области оптимальных температур (250-300°C) составлял 62,0-68,5%.

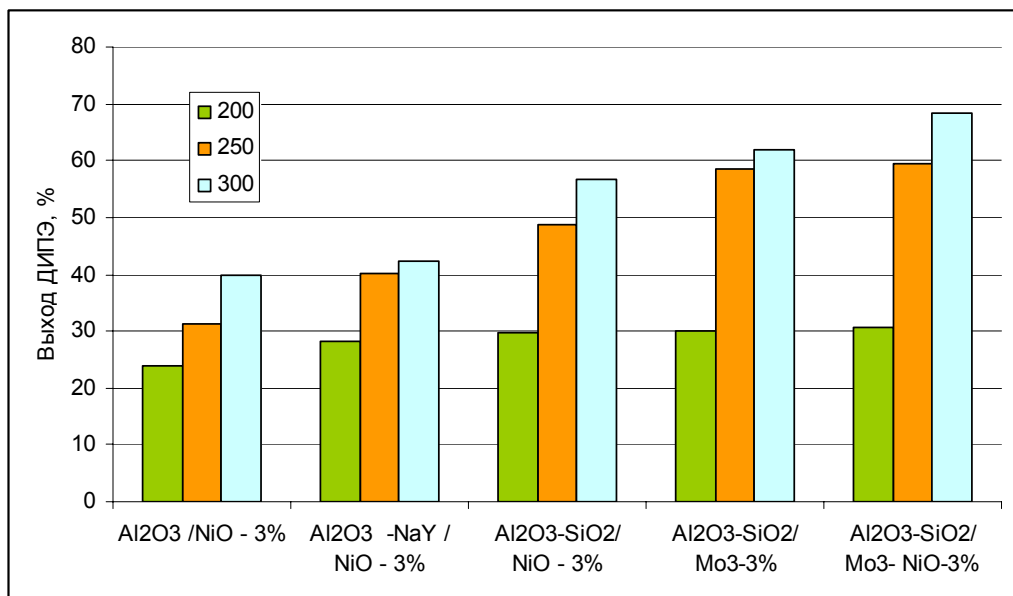
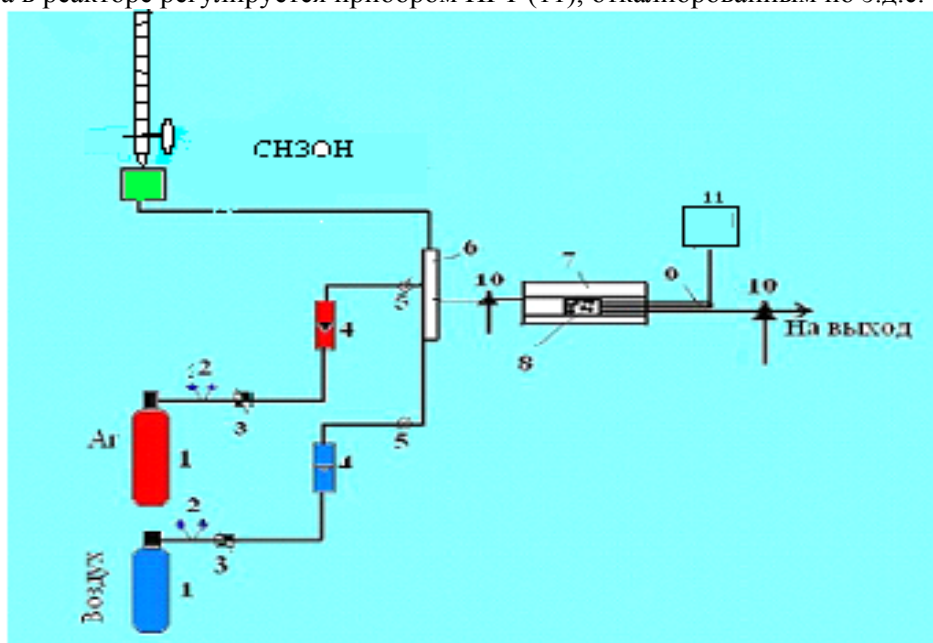


Рисунок 2 - Синтез ДИПЭ на никель-содержащих катализаторах при различных температурах

Реакция превращения метанола в ДМЭ проводилась при атмосферном давлении в проточной установке на блочном металлическом катализаторе, помещенном в кварцевый реактор (рисунок 3). Метанол в смеси с аргоном (или воздухом) подавали в реактор с помощью плунжерного насоса. Установка состоит из баллонов (1), содержащих аргон и сжатый воздух. В систему подается воздух, газы подаются из баллонов, затем через вентили тонкой регулировки (3) поступают на ротаметры (4), откалиброванные индивидуально под каждый газ и предназначенные для регулировки скорости подачи газа, который затем подается в смеситель (6), где газы перемешиваются и поступают в кварцевый реактор (7) диаметром 10 мм. Реактор обогревается трубчатой печью, температура в котором измеряется хромель-алюмелевой термопарой (9). Температура в реакторе регулируется прибором ИРТ (11), откалиброванным по э.д.с. термопары.



1 – Газовый баллон; 2 – Манометр; 3 – Вентиль тонкого регулирования; 4 – Ротаметр; 5 – Кран; 6 – Смеситель; 7 – Система обогрева; 8 – Катализатор; 9 – Термопара; 10 – Отборники проб до и после катализатора, 11 – ИРТ, 12 – Плунжерный насос, 13 – Бюретка с метанолом

Рисунок 3 – Установка для процесса дегидратации метанола в ДМЭ

Удельную поверхность катализаторов определяли на приборе Accusorb по адсорбции жидкого азота. Путем ионного обмена аммиаком порошок цеолита NaY с модулем Si/Al=5,1 переводили в H-форму. Удельная поверхность синтезированного цеолита составляла 420 м²/г. С помощью процедуры пропитки водными растворами нитратов Ce, La, Nd (температура раствора 90°C), а также механического перемешивания на диспергаторе IKA 11 C (при 3000 об./мин.) цеолита HY и оксидов PЗЭ проводили перевод цеолитов HY в редкоземельную форму. По данным эмиссионного спектрального анализа, содержание PЗЭ в цеолите составляет 1,9-2,0 вес.%. С целью исследования влияния кислотности носителя на выход ДМЭ из метанола был также использован катализатор на основе высококремнеземного цеолита H-ZSM-5 с модулем SiO/Al₂O₃=32. Общая кислотность катализатора была определена методом термодисорбции аммиака и составляла 0,35 ммоль/г. Удельная поверхность, измеренная методом BET, составила 372 м²/г. Конверсия метанола в ДМЭ исследовалась на этом катализаторе при 370°C и объемной скорости 800 ч⁻¹. Активность катализатора была в пределах 80-82%, после 30 часов работы эффективность этого катализатора снизилась на 20%. После обработки цеолита ZSM-5 0,2M раствором NaOH активность катализатора возросла до 92%. Через 70 часов работы активность катализатора H-ZSM-5 и ZSM-5, обработанного 0,2 M NaOH, снизилась, соответственно, до 50% и 10%. Таким образом, изменение кислотности цеолита раствором NaOH говорит о снижении термостабильности катализатора при введении щелочного металла.

Катализатор, приготовленный на высококремнеземном цеолите H-ZSM-5, был модифицирован оксидами Zr, Cu, Ni. Было установлено, что производительность модифицированного оксидом циркония цеолита H-ZSM-5 в процессе дегидратации метанола в ДМЭ больше, чем на оксидах Cu и Ni, содержащихся в цеолитах и составляет 84%. Введение оксида циркония в решетку приводит к ее стабилизации. При этом дегидратирующая способность катализатора ZrO-ZSM-5 в течение 36 часов сохраняется на уровне 74%.

В ходе эксперимента выявлено, что поверхностное промотирование блочных катализаторов оксидами никеля и циркония препятствует изменению текстуры катализаторов под действием реакционной среды, при этом сохраняется активность до 90 % (по ДМЭ).

Изучена активность и стабильность (в течение 7 часов) катализаторов на основе цеолитов, модифицированных различными металлами. Так, установлено, что присутствие редкоземельных элементов (образцы La-Y, Ce-Y, Nd-Y) в катализаторе стабилизирует его активность. Все катализаторы показали высокую селективность в реакции, наибольшая (97,4%) селективность по ДМЭ - у образца на основе La-Y. С целью исследования влияния кислотности носителя на выход ДМЭ из метанола был использован катализатор H-ZSM-5 с модулем SiO/Al₂O₃=32.

Изучена реакция дегидратации метанола в ДМЭ на Ni, Mo, V, Ni-Mo. Катализаторы исследовали в интервале температур 100-500°C. Наиболее активным в этом процессе оказался молибден-ванадиевый катализатор, нанесенный на оксид алюминия (таблица 3). Максимальный выход ДМЭ составил 87% при 300°C.

Таблица 3 – Испытание молибден-ванадиевого катализатора в процессе дегидратации метанола до ДМЭ при температурах 100-500°C

№ п/п	Температура, °C	Конверсия CH ₃ OH,%	Выход ДМЭ,%
1	100	100	0
2	200	80	30
3	300	20	87
4	400	22	76
5	500	23	76

Установлено, что поверхностное промотирование блочных катализаторов оксидами никеля и молибдена препятствует изменению структуры катализаторов под действием реакционной среды, а активность по ДМЭ сохраняется до 90%. На Ni-содержащем катализаторе выход ДМЭ составил 64-98% (в зависимости от температуры). На Cu-Ni-контактах выход ДМЭ составлял, в зависимости от температуры и соотношения металлов в активной фазе, 62-88%. На катализаторах на основе Mo выход ДМЭ при T=200-300°C не превышал 40-45%, а при увеличении T до 550°C достигал 64-70%. Методом ИК-спектроскопии в продуктах реакции обнаружены валентные колебания OH-

групп 3080 см^{-1} , валентные колебания $\text{C}=\text{C}$ - 1600 см^{-1} , а также CO_2 - 2300 см^{-1} . Катализаторы были исследованы с помощью электронного микроскопа ЭМ-125М методом одноступенчатых реплик. На никель-циркониевом и никель - медном образце наблюдаются скопления плотных частиц, которые не срастаются в агрегаты и рассредоточены на поверхности носителя. Размеры частиц составляют преимущественно 20-15 нм.



Рисунок4 - Электронный снимок поверхности никель–медного катализатора с размерами наночастиц 20-15 нм

В ходе эксперимента установлено, что поверхностное промотирование блочных катализаторов оксидами никеля и циркония препятствует изменению текстуры катализаторов под действием реакционной среды, при этом сохраняется активность до 90 % (по ДМЭ).

Выводы

Изучена реакции получения ДМЭ (экологически чистого топлива) из метанола и синтеза ДИПЭ (октано-повышающего компонента присадок к топливу) из изо-пропанола в при атмосферном давлении в мягких условиях. В качестве носителей катализаторов использованы блочные металлические носители с сотовой структурой каналов. Каталитические превращения изо-пропилового спирта исследовали на катализаторах различной кислотности. С ростом кислотности носителя при превращении изо-пропанола активность катализатора заметно увеличивается, а селективность по ДИПЭ незначительно снижается. Установлено, что оптимальный состав катализаторов для синтеза ДИПЭ в условиях эксперимента – на основе молибден- и никельсодержащих соединений. На катализаторах состава $3\%\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiO}$ и $3\%\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NaY/NiO}$ образуется сажа и активность катализатора снижается. Выход ДИПЭ в области оптимальных температур ($250\text{-}300^\circ\text{C}$) составлял 62,0-68,5%.

При дегидратации метанола в ДМЭ использовали каталитические системы различного состава, в частности, на основе цеолитов. Активность H-ZSM-5 с модулем $\text{SiO}/\text{Al}_2\text{O}_3=32$ катализатора была в пределах 80-82%, после 30 часов работы эффективность этого катализатора снизилась на 20%. Производительность модифицированного оксидом циркония цеолита H-ZSM-5 больше, чем на оксидах Cu и Ni, содержащихся в цеолитах, и составляет 84%. Дегидратирующая способность катализатора ZrO-ZSM-5 в течение 36 часов сохраняется на уровне 74%. Поверхностное промотирование блочных катализаторов оксидами никеля и циркония препятствует изменению текстуры катализаторов под действием реакционной среды и позволяет сохранять активность до 90 % (по ДМЭ). Редкоземельные элементы в катализаторе (La-Y, Ce-Y, Nd-Y) стабилизирует его активность. Наибольшая (97,4%) селективность по ДМЭ у образца La-Y. На молибден-ванадиевом катализаторе, нанесенном на оксид алюминия, максимальный выход ДМЭ - 87% при 300°C .

Разработанные высокоэффективные катализаторы позволяют синтезировать ДИПЭ с выходом до 65-68,3% и ДМЭ с селективностью до 85-97%.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Inventory of U.S. Greenhouse Gas Emissions and Sinks: 1990-1999. U.S. Environmental Protection Agency, 8 April 15, 2001, Washington, DC, USA.
- [2] Global change of climate. Kazakhstan: the steps to the Kyoto protocol. Project 70-242 TESIS. Astana, 2006.
- [3] Кароль И.Л., Киселев А.А. Оценка ущерба "здоровью" атмосферы // Природа.- 2003.- №6.- С.18-21.
- [4] Gryaznov V., Serov Ju. Greenhouse gases and emissions control by new catalysts free of precious metals. Proceedings. Pt.B. 12th Int.Congress on Catalysis, Granada, 2000, July 9-14: Elsevier 2000, P.1583-1588.
- [5] Розовский А.Я., Лин Г.И. Проблемы получения моторных топлив из альтернативного сырья // Изв.РАН, сер.хим.-2004.-№11.-С.2352-2363.
- [6] Колбановский Ю.А. Некоторые вопросы создания экологически чистых топлив для карбюраторных двигателей // Нефтехимия.-2002.-Т.42.-№2.-С.154-159.
- [7] Васильев В. Диметилэтер. Надежды конструкторов, водителей и экологов // Основные средства.-2007.-№1.-С.18-20.
- [8] Патент РФ №2218988. Комплексный способ производства диметилэтер из углеводородных газов // Розовский А.Я., Лин Г.И., Котельников В.Н., Майдунов Н.П., Петров В.Н., Бранд Б.Б., Махлин В.А., опубл.20.12.2003.
- [9] Laitao Luo, Songjun Li And Yu Zhu.The effects of yttrium on the hydrogenation performance and surface properties of a ruthenium-supported catalyst // J. Serb. Chem. Soc.- 70.- 12,2005.-1419-1425.
- [10] Ter-Mkrtchyan G.G., Luksho V.A. New stage - dimethyl ether. Domestic developments of new engine are far ahead of the US and Japan findings // Nezavisimaya gazeta, M., April 10, 2007.
- [11] Данилов А.М., Емельянов В.Е. Высокооктановый бензин: как сделать? // <http://www.newchemistry.ru>
- [12] Третьяков В.Ф., Бурдейная Т.Н., Матышак В.А., Глебов Л.С. Экологический катализ: достижения и перспективы // 17 Менд.съезд по общей и прикладной химии, Казань, 21-26 сент., 2003:Тезисы докл.,Казань:Типогр. «Центр операт.печ.», 2003.-С.469.
- [13] Карпов С.А. Особенности применения оксигенатов в автомобильном топливе //Автореф.дисс...докт.тех.наук.-Уфа 2012.-46 с.
- [14] Gilmundinov Sh.A., Sassykova L.R., Nalibayeva A.M. The catalyst' creation for the cleaning of the exhaust gases of the motor transport working with methane// III Международная конференция «Catalysis:Fundamentals and Application» Novosibirsk, 4-8 july, 2007, Book of Abstracts, V.II.- P.532-534.
- [15] Sassykova L.R., Massenova A.T., Gilmundinov Sh.A., Bunin V.N., Rakhmetova K.S. Selective Oxidation and Functionalization: Classical and Alternative Routes and Sources. Berlin, Germany. Preprints of the Conference, 2014,181-187.
- [16] Sassykova L.R., Ussenov A., Massenova A.T., Gilmundinov Sh.A., Rakhmetova K.S., Bunin V.N., BashevaZh.T. and Kalykberdiyev M.K.. Creation of high effective nanostructured catalysts on base of Pt, Pd for neutralization of motor transport exhaust // Int. J. Chem. Sci.: 14(1), 2016, 206-212.
- [17] Sassykova L.R., Massenova A.T., Gil'mundinov Sh., Tel'baeva M.M., Bunin V.N., Komashko L.V. 15th International Congress on catalysis ICC15, Germany, Munich, 2012, Abstract, PP-03, 456.
- [18] Gilmundinov Sh.A., Sassykova L.R., Nalibayeva A.M. The Nanostructured Catalysts of Neutralization of Motor Transport Exhaust// International Symposium on Metastable and Nano Materials, ISMANAM August 2007, Greece.- Corfu,2007.- P.168-169.
- [19] Sassykova L.R., Massenova A.T. // ISCS2012 Intern.Symposium on Catalysis and Specialty Chemicals, Tlemcen, Algeria,121(2012).
- [20] Sassykova L.R., Massenova A.T., Sharifkanova G.N. The catalysts for synthesis of dimethyl ether - new ecologically pure fuel // **The Sixth Asia-Pacific Congress on Catalysis (APCAT-6)**, Taipei, Taiwan, **October 13-17, 2013, P2-177, Abstracts P. 255.**

REFERENCES

- [1] Inventory of U.S. Greenhouse Gas Emissions and Sinks: 1990-1999. U.S. Environmental Protection Agency, 8 April 15, 2001, Washington, DC, USA. (In Eng.)
- [2] Global change of climate. Kazakhstan: the steps to the Kyoto protocol. Project 70-242 TESIS. Astana, 2006. (In Russ.).
- [3] Karol' I.L., Kisselev A.A. Assessment of damage to "health" of the atmosphere, . *Priroda*, 6, 2003, p.18-21. (In Russ.).
- [4] Gryaznov V., Serov Ju. , 12th Int.Congress on Catalysis, Proceedings. Pt.B., Granada, Elsevier, 2000, P.1583-1588. (In Eng.)
- [5] Rozovskii AY, Lin G.I., *Izv.RAN, ser.him*, 2004, 11, 2352-2363. (In Russ.).
- [6] Kolbanovskii Y. A. Some questions of creation of environmentally friendly fuels for gasoline engines, *Petrochemistry*, 2002, 42, 2, P.154-159. (In Russ.).
- [7] Vasil'ev V.Dimethyl ether: Hope designers, drivers and ecologists, *Fixed assets*, 2007, 1, 18-20. (In Russ.).
- [8] Patent RF 2218988, An integrated method for producing of dimethyl ether from the hydrocarbon gases, Rozovskii Ya., Lin G.I., Kotel'nikov V.N., Maydurov N.P., Petrov V.N., Brand B.B., V.A. Makhlin, 20.12.2003.
- [9] Laitao Luo, Songjun Li and Yu Zhu., *J.Serb. Chem. Soc.*, 2005, 70 (12), 1419-1425, (In Eng.)
- [10] Ter-Mkrtchyan G.G., Luksho V.A., New stage - dimethyl ether. Domestic developments of new engine are far ahead of the US and Japan findings, *Nezavisimaya gazeta*, M., April 10, 2007. (In Russ.).
- [11] Danilov A.M., Emelyanov V.E., High-octane gasoline: how to do? <http://www.newchemistry.ru> (In Russ.).

- [12] Tretyakov V. Ph., Burdeynaya T.N., Matyshak V.A., Glebov L.S. *Environmental catalysis: Achievements and Prospects, 17 Mendeleevskii congress on General and Applied Chemistry*, Kazan, September 21-26, 2003. Abstracts, Kazan. **2003**-P.469. (In Russ.).
- [13] Karpov S.A., Features of oxygenates in gasoline, avtoref.diss...dokt.tekh.nauk, Ufa **2012**, 46. (In Russ.).
- [14] Gilmundinov Sh.A., Sassykova L.R., Nalibayeva A.M., "Catalysis: Fundamentals and Application", Novosibirsk, **2007**, Book of Abstracts, Vol.II., P.532-534. (In Eng.)
- [15] Sassykova L.R., Massenova A.T., Gilmundinov Sh.A., Bunin V.N., Rakhmetova K.S. *Selective Oxidation and Functionalization: Classical and Alternative Routes and Sources*, Berlin, Germany, Preprints of the Conference, **2014**,181-187. (In Eng.)
- [16] Sassykova L.R., Ussenov A., Massenova A.T., Gil'mundinov Sh.A., Rakhmetova K.S., Bunin V.N., Basheva Zh.T.and Kalykberdiyev M.K., *Int. J. Chem. Sci.*, Vol.14, 1, **2016**, 206-212. (In Eng.)
- [17] Sassykova L.R., Massenova A.T., Gil'mundinov Sh., Tel'baeva M.M., Bunin V.N., Komashko L.V., *15th International Congress on catalysis ICC15*, Germany, Munich, **2012**, Abstract, PP-03, 456. (In Eng.)
- [18] Gilmundinov Sh.A., Sassykova L.R., Nalibayeva A.M., *International Symposium on Metastable and Nano Materials, ISMANAM*, Greece, Corfu, **2007**, P.168-169. (In Eng.)
- [19] Sassykova L.R., Massenova A.T., *ISCS2012 Internr.Symposium on Catalysis and Specialty Chemicals*, Tlemcen, Algeria,121(2012).
- [20] Sassykova L.R., Massenova A.T., Sharifkanova G.N., *The Sixth Asia-Pacific Congress on Catalysis (APCAT-6)*, Taipei, Taiwan, **2013**, P2-177, 255 (In Eng.)

Л.Р.Сасыкова^{1,2}, М.С.Нурахметова³, Ш.А. Гильмундинов¹, А.С. Жумақанова¹,
К.С.Рахметова¹, М.К.Калыкбердиев¹, Ж.Т.Башева¹, А.Т.Масенова^{1,2,3}

¹Д.В.Сокольский атындағы жанар май, катализ және электрохимия институты АҚ, Алматы, Қазақстан;

²Әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық Университеті, Алматы, Қазақстан;

³Қазақстан – Британ Техникалық Университеті, Алматы, Қазақстан

e-mail: larissa.rav@mail.ru

ПРИСАДКАЛАР МЕН ЭКОЛОГИЯЛЫҚ ТАЗА ЖАНАРМАЙЛАРДЫҢ КАТАЛИЗДІК СИНТЕЗИ

Аннотация. Жұмыстың мақсаты – октан санын жоғарлататын диизопропил эфир присадкасының компонентін синтездеуге және экологиялық таза жанармай болатын - диметил эфирді метанолдан синтездеуге арналған катализдік әдістер дайындау болып табылады. Катализаторлар тасымалдағышы ретінде ұялы құрылымды арналары бар блок металдық тасымалдағыштар қолданылды. Барлық процестер атмосфералық қысымда зерттелінді. Молибден және никельқұрамды қосылыстар негізінде құрылған катализаторлар құрамы диизопропил эфир синтезі үшін тиімді болып табылады. Оңтайлы температуралар аралығында (250-300°C) диизопропил эфир шығымы 62,0-68,5% құрайды. Метанолды диметил эфирге дейін дегидратациялау барысында әр түрлі катализдік жүйелер қолданылды, сонымен қатар, цеолиттер негізінде жасалған жүйелер де қолданылды. H-ZSM-5 және SiO/Al₂O₃ = 32 модулі бар катализатор белсенділігі 80-82% шамасында болды, ал 30 сағаттық жұмыстан соң осы катализатор тиімділігі 20% төмендеді. Цирконий оксидімен түрлендірілген H-ZSM-5 цеолит өнімділігі 84% құрады және мыс немесе никель оксидтерімен түрлендірілген цеолиттерге қарағанда өнімділігі жоғары болды. ZrO-ZSM-5 катализаторының дегидратациялау қабілеттігі 36 сағат бойы тоқтаусыз жұмыс істегенде 74% шамасын көрсетті. Блокты катализаторлар бетін никель және цирконий оксидтерімен промотирлеу арқылы катализатор белсенділігін 90%-ға дейін тұрақтандыруға ықпал етеді (диметил эфир бойынша). Катализатор құрамындағы сирек кездесетін жер элементтері, (La-Y, Ce-Y, Nd-Y) катализатордың белсенділік тұрақтылығын арттырады. Диметил эфирі бойынша ең үлкен іріктелгіштікті көрсеткен сынама La-Y(97,4%) болып табылады. Температура 300°C болғанда және алюминий оксиді тасымалдағышына отырғызылған молибден – ванадий катализаторын қолданғанда диметил эфирінің ең үлкен шығымы 87% шамасын көрсетті. Жасалған аса тиімді катализаторлар диизопропил эфирді синтездеуде өнім шығымын 65 – 68,3%-ға дейін жеткізді және диметил эфир іріктелгіштігі 85- 97% мөлшерін көрсетті.

Түйін сөздер: автокөлік, баламалы жанармай, присадка, диметил эфирі, диизопропил эфирі, катализаторлар, металдық блоктар.

МАЗМҰНЫ

Нурмаканов Е.Е., McSue A.J., Anderson J.A., Иткуллова Ш.С., Кусанова Ш.К. Со-құрамды отырызылған катализаторларда CO_2 немесе $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ көмегімен метанның конверсиясы	5
Дергачева М.Б., Хусурова Г.М., Пузикова Д.С., Немжаева Р.Р., Яскевич В.И., Мить К.А. CdSe жұқа қабықтарын электротұндыруына ПАВ-тың әсері.....	12
Мансуров З.А., Тулепов М.И., Казаков Ю.В., Габдрашова Ш.Е., Байсейтов Д.А., Турсынбек С., Дальтон Алан Б. Түрлендірілген компоненттер негізіндегі пиротехникалық баяулатқыш құрам.....	21
Бишимбаева Г.К., Жумабаева Д.С. Өнеркәсіп полимерлерін тікелей күкірттендіру арқылы катод материалдарының жаңа компоненттерін алудың технологиялық тиімді әдістері.....	28
Жармагамбетова А.К., Ауезханова А.С., Джумекеева А.И., Тумабаев Н.Ж. ПВПД-мен түрлендірілген биметалды катализатордың н-октанды жұмсақ жағдайда тотықтырудағы каталитикалық қасиеттері.....	39
Туктин Б. Т., Жандаров Е.К., Шаповалова Л.Б., Тенизбаева А.С. Модифицирленген цеолитқұрамды адьюксидті катализаторларында мұнай фракцияларын гидроңдеу.....	46
Налибаева А.М., Сасыкова Л.Р., Котова Г.Н., Богданова И.О. Азот оксидін көмірсутектермен тотықсыздандыруға арналған уларға төзімді және құрамында цеолит бар металл блоктарындағы катализаторлардың синтезі мен сынақтамасы.....	55
Дергачева М.Б., Хусурова Г.М., Уразов К.А. Кварцты микробаланс пен вольтамперометрия әдістерімен күкірт қышқыл және сульфосалицил қышқыл негізіндегі электролиттерден мыстың электротұндыруының зерттелуі.....	65
Сағынтаева Ж.И., Қасенова Ш.Б., Исабаева М.А., Қасенов Б.Қ., Қуанышбеков Е.Е. $\text{NdNaFeCrMnO}_{6,5}$ ферро-хром-манганиттің жылу сыйымдылығы мен термодинамикалық функциялары.....	74
Ахметкәрімова Ж.С., Молдахметов З.М., Ордабаева А.Т., Байкенов М.И., Богжанова Ж.К., Ескендіров Т.Р. Антрацен және бензотиофен полиароматикалық қоспасының тепе-теңдік кинетикалық анализі.....	79
Алимжанова М.Б. ҚФМЭ-ГХ-МС әдісімен Алматы сүтұндырғысы суында ұшқыш органикалық ластаушылардың скринингі.....	85
Баешов А.Б., Егеубаева С.С., Кадирбаева А.С., Баешова А.Қ. Анодты импульстік токпен поляризацияланған никельдің фосфор қышқылы ерітіндісіндегі электрохимиялық қасиеті.....	93
Бектенов Н.А., Самойлов Н.А., Садықов К.А., Байдуллаева А.К., Абдралиева Г. Е. Мазут және эпоксиакрилаттар негізінде алынған жаңа фосфорқұрамдас иониттер көмегімен Cu (II) және Fe (II) иондарын сорбциялау.....	99
Закарина Н.А., Ақурпекова А.К., Далелханұлы О. Бағаналы алюминий монтмориллонитіне отырғызылған Pt-катализаторының Қ-гексан изомеризациясындағы тұрақтылығы.....	104
Рахметова К.С., Сасыкова Л.Р., Гильмундинов Ш.А., Нурахметова М.С., Бердібекова М.А., Калыкбердиев М.К., Масенова А.Т., Башева Ж.Т. Автокөлік және мұнай жылыту пештерінің улағыш шығарылуларын бейтараптандыруға арналған блок металдық тасымалдағыштары негізінде жасалған катализаторлар.....	111
Сасыкова Л.Р., Налибаева А., Гильмундинов Ш.А., Шынайы жағдайлардағы эксплуатация кезінде пайданылған газдарды тазартуға арналған металдық блоктардағы катализаторларды синтездеу және сынау.....	118
Сасыкова Л.Р., Калыкбердиев М.К., Башева Ж.Т., Масенова А.Т. Бензин фракцияларын жоғары қысымда сұйық күйде гидрлеу.....	126
Сасыкова Л.Р., Нурахметова М.С., Гильмундинов Ш.А., Жумаканова А.С., Рахметова К.С., Калыкбердиев М.К., Башева Ж.Т., Масенова А.Т. Присадкалар мен экологиялық таза жанармайлардың катализдік синтезі.....	135
Мамырбекова А., Мамитова А., Тукибаева А., Паримбек П., Мамырбекова А. Сулы-диметилсульфоксидті электролит ерітінділерден мыс ұнтақтарын алу.....	144
Мамырбекова А., Мамитова А., Тукибаева А., Паримбек П., Мамырбекова А. Электролиттегі металл иондарының күйіне байланысты оның электротұндыру кезіндегі тазалығы.....	152
Тунгатарова С.А., Байжуманова Т.С., Жексенбаева З.Т., Абдухалыков Д.Б., Жумабек М., Касымхан К., Сарсенова Р. Жеңіл алкандардың сутек пен сутекті қоспаға тотығуы.....	157
Бектұрғанова Н.Е., Керімқұлова М.Ж., Тлеуова А.Б., Шарипова А.А., Айдарова С.Б. Алматы қаласы Өуезов ауданының ағын (коммуналды) суын табиғи отандық адсорбенттермен тазалау.....	168
Сасыкова Л.Р., Налибаева А.М., Богданова И.О. Азот оксидін көмірсутектердің көмегімен тотықсыздандыруға арналған металл блоқты тасымалдаушылар негізіндегі цеолит-құрамдас каталитикалық жүйелер.....	177
Сасыкова Л.Р., Налибаева А. Көмірсутектерді тотықтыруға және азот оксидін тотықсыздандыруға арналған металл блоқтық тасымалдауыштардағы каталитикалық жүйелердің зерттемелері.....	186
Стацюк В.Н., Султанбек У., Фогель Л.А. Сульфат ерітінділеріндегі фосфатталған темірге гидроксилминнің әсері.....	194
Сейлханова Г.А., Курбатов А.П., Березовский А.В., Усипбекова Е.Ж., Наурызбаев М.К. Таллий(III) оксидінің электрохимиялық тұну және еру ерекшеліктері.....	200
Қасенова Ш.Б., Мұқышева Г.К., Байсаров Ф.М., Қасенов Б.Қ., Сағынтаева Ж.И., Әдекенов С.М., Хасенова Р.Ж. Флавоноид туындылары цирсилинеол, артемизетиннің термодинамикалық қасиеттері.....	206
Кусанова Ш.К., Кустов Л.В., Иткуллова Ш.С., Тумабаева А.И., Бөлеубаев Е.А., Шаповалов А.А. Құрамында Со бар биметалды катализаторлардағы CO_2 –нің гидрленуі.....	211

СОДЕРЖАНИЕ

Нурмаканов Е.Е., McCue A.J., Anderson J.A., Иткуллова Ш.С., Кусанова Ш.К. Конверсия метана диоксидом углерода или CO ₂ -H ₂ O на Co-содержащих нанесенных катализаторах.....	5
Дергачева М.Б., Хусурова Г.М., Пузикова Д.С., Немкаева Р.Р., Яскевич В.И., Мить К.А. Влияние ПАВ на электроосаждение тонких пленок CdSe.....	12
Мансуров З.А., Тулепов М.И., Казаков Ю.В., Габдрашова Ш.Е., Байсейтов Д.А., Турсынбек С., Дальтон Алан Б. Пиротехнический замедлительный состав на основе модифицированных компонентов.....	21
Бишимбаева Г.К., Жумабаева Д.С. Технологические методы получения новых компонентов катодных материалов прямым осернением промышленных полимеров.....	28
Жармагамбетова А.К., Ауезханова А.С., Джумекеева А.И., Тумабаев Н.Ж. Каталитические свойства ПВПД-модифицированных биметаллических катализаторов окисления n-октана в мягких условиях.....	39
Туктин Б. Т., Жандаров Е.К., Шаповалова Л.Б., Тенизбаева А.С. Гидропереработка различных нефтяных фракций на модифицированных алюмооксидных катализаторах.....	46
Налибаева А.М., Сасыкова Л.Р., Котова Г.Н., Богданова И.О. Синтез и испытание стабильных к ядам цеолитсодержащих катализаторов на металлических блоках для восстановления оксида азота углеводородами.....	55
Дергачева М.Б., Хусурова Г.М., Уразов К.А. Исследование электроосаждения меди из электролитов на основе серной и сульфосалициловой кислот методами кварцевого микробаланса и вольтамперометрии.....	65
Сагинтаева Ж.И., Касенова Ш.Б., Исабаева М.А., Касенов Б.К., Куанышбеков Е.Е. Теплоемкость и термодинамические функции ферро-хромоманганита NdNaFeCrMnO _{6,5}	74
Ахметкаримова Ж.С., Мулдахметов З.М., Ордабаева А.Т., Байкенов М.И., Богжанова Ж.К., Ескендиоров Т.Р. Равновесно-кинетический анализ полиароматической смеси антрацена и бензотиофена.....	79
Алимжанова М.Б. Скрининг летучих органических загрязнителей в воде Алматинского водоотстойника методом ТФМЭ-ГХ-МС.....	85
Баешов А.Б., Егеубаева С.С., Кадирбаева А.С., Баешова А.Қ. Электрохимическое поведение никелевого электрода при поляризации анодным импульсным током в растворе фосфорной кислоты.....	93
Бектенов Н.А., Самойлов Н.А., Садыков К.А., Байдуллаева А.К., Абдралиева Г. Е. Сорбция ионов Cu (II) и Fe (II) новым фосфор-содержащим ионообменником на основе эпоксиакрилатов и мазута.....	99
Закарин Н.А., Акурпекова А.К., Далелханулы О. Стабильность Pt-катализаторов, нанесенных на алюминиевый столбчатый монтмориллонит, в изомеризации Н-гексана.....	104
Рахметова К.С., Сасыкова Л.Р., Гильмундинов Ш.А., Нурахметова М.С., Бердибекова М.А., Калыкбердиев М.К., Масенова А.Т., Башева Ж.Т. Катализаторы на блочных металлических носителях для нейтрализации токсичных выбросов автотранспорта и печей подогрева нефти.....	111
Сасыкова Л.Р., Налибаева А., Гильмундинов Ш.А. Синтез и испытания катализаторов на металлических блоках для очистки выхлопных газов в реальных условиях эксплуатации.....	118
Сасыкова Л.Р., Калыкбердиев М.К., Башева Ж. Т., Масенова А.Т. Жидкофазная гидрогенизация бензиновых фракций при повышенном давлении.....	126
Сасыкова Л.Р., Нурахметова М.С., Гильмундинов Ш.А., Жумаканова А.С., Рахметова К.С., Калыкбердиев М.К., Башева Ж.Т., Масенова А.Т. Каталитический синтез присадок и экологически чистого топлива.....	135
Мамырбекова А., Мамитова А., Тукибаева А., Паримбек П., Мамырбекова А. Получение медных порошков из водно-диметилсульфоксидных растворов электролитов.....	144
Мамырбекова А., Мамитова А., Тукибаева А., Паримбек П., Мамырбекова А. Чистота электроосаждаемого металла в зависимости от состояния его ионов в электролите.....	152
Тунгатарова С.А., Байжуманова Т.С., Жексенбаева З.Т., Абдухалыков Д.Б., Жумабек М., Касымхан К., Сарсенова Р. Окисление легких алканов в водород и водородсодержащую смесь.....	157
Бектурганова Н.Е., Керимкулова М.Ж., Тлеуова А.Б., Шарипова А.А., Айдарова С.Б. Очистка сточных (коммунальных) вод Ауэзовского района г.Алматы отечественными адсорбентами.....	168
Сасыкова Л.Р., Налибаева А.М., Богданова И.О. Цеолитсодержащие каталитические системы на металлических блочных носителях для восстановления оксида азота углеводородами.....	177
Сасыкова Л.Р., Налибаева А.М. Разработка каталитических систем на металлических блочных носителях для окисления углеводородов и восстановления оксида азота.....	186
Стацюк В.Н., Султанбек У., Фогель Л.А. Влияние гидроксилamina на фосфатирование железа в сульфатных растворах.....	194
Сейлханова Г.А., Курбатов А.П., Березовский А.В., Усипбекова Е.Ж., Наурызбаев М.К. Особенности электрохимического осаждения и растворения оксида таллия(III).....	200
Касенова Ш.Б., Мукушева Г.К., Байсаров Г.М., Касенов Б.К., Сагинтаева Ж.И., Адекенов С.М., Хасенова Р.Ж. Термодинамические свойства производных флавоноидов цирсилинеола, артемизетина.....	206
Кусанова Ш.К., Кустов Л.М., Иткуллова Ш.С., Тумабаева А.И., Болеубаев Е.А., Шаповалов А.А. Гидрирование СО ₂ на биметаллических Co-Mo/Al ₂ O ₃ катализаторах.....	211

CONTENTS

<i>Nurmakanov Y.Y., McCue A.J., Anderson J.A., Itkulova S.S., Kussanova S.K.</i> Methane reforming by CO ₂ or CO ₂ -H ₂ O over Co-containing supported catalysts.....	5
<i>Dergacheva M.B., Khussurova G.M., Puzikova D.S., Nemkaeva R.R., Yaskevich V.I., Mit'K.A.</i> The influence of SAS on CdSe thin films electrodeposition.....	12
<i>Mansurov Z.A., Tulepov M.I., Kazakov Y.V., Gabdrashova Sh.E., Baiseitov D.A., Tursynbek S., Dalton Alan B.</i> Pyrotechnic delay composition based on modified components.....	21
<i>Bishimbayeva G.K., Zhumabayeva D.S.</i> Technological methods of receiving new components of cathodic materials by direct sulphuration of industrial polymers.....	28
<i>Zharmagambetova A.K., Auyezkhanova A.S., Jumekeyeva A.I., Tumabayev N.Zh.</i> The catalytic properties of the bimetallic PVPD-modified catalysts of n-octane oxidation under mild conditions.....	39
<i>Tuktin B.T., Zhandarov E.K., Shapovalova L.B., Tenizbaeva A.S.</i> The hydroprocessing of different oil fractions on modified alumina catalysts.....	46
<i>Nalibayeva A., Sassykova L.R., Kotova G.N., Bogdanova I.O.</i> Synthesis and testing of the stable to poisons zeolite-containing catalysts on the metal blocks for reduction of nitrogen oxide by hydrocarbons.....	55
<i>Dergacheva M.B., Khussurova G.M., Urazov K.A.</i> The investigation of copper electrodeposition from electrolytes on base sulfur and sulfosalicylic acids by quartz microgravimetry and voltametry methods.....	65
<i>Sagintaeva Zh.I., Kasenova Sh.B., Issabayeva M.A., Kasenov B.K., Kuanyshbekov E.E.</i> Heat capacity and thermodynamic functionsferro-chrome-manganite NdNaFeCrMn _{6,5}	74
<i>Akhmetkarimova Zh.S., Muldakhmetov Z.M., Ordabaeva A.T., Baikenov M.I., Bogzhanova Zh.K., Eskendyyrov T.R.</i> Equilibrium kinetic analysis of poly aromatic mixture anthracene and benzothiophene.....	79
<i>Alimzhanova M.B.</i> Screening of volatile organic pollutants in water of Almaty Lake-settler by SPME-GC-MS.....	85
<i>Bayeshov A.B., Yegeubayeva S.S., Kadirbayeva A.S., Bayeshova A.K.</i> Electrochemical behavior of the nickel electrode during polarization of the anodic pulse current in the phosphoric acid solution.....	93
<i>Bektenov N.A., Samoilov N.A., Sadykov K.A., Baidullaeva A.K., Abdraliyeva G.E.</i> Sorption Cu (II) and Fe (II) IONS new phosphorus-containing ion exchanger based on fuel oil and epoxyacrylates.....	99
<i>Zakarina N.A., Akurpekova A.K., Dalelkhanuly O.</i> Stability of Pt-catalyst applied on aluminium pillared montmorillonite in N-hexane isomerization.....	104
<i>Rakhmetova K.S., Sassykova L.R., Gil'mundinov Sh.A., Nurakhmetova M.S., Berdibekova M.A., Kalykberdiyev M.K., Massenova A.T., Basheva Zh.T.</i> Catalysts on block metal carriers for neutralization of toxic emissions of motor transport and furnaces of oil heating.....	111
<i>Sassykova L.R., Nalibayeva A., Gil'mundinov Sh.A.</i> Synthesis and tests of catalysts on metal blocks for cleaning of exhaust gases in real service conditions.....	118
<i>Sassykova L.R., Kalykberdiyev M.K., Basheva Zh.T., Massenova A.T.</i> Liquid phase hydrogenation of gasoline fractions at elevated pressure.....	126
<i>Sassykova L.R., Nurakhmetova M.S., Gil'mundinov Sh.A., Zhumakanova A.S., Rakhmetova K.S., Kalykberdiyev M.K., Basheva Zh.T., Massenova A.T.</i> Catalytic synthesis of additives and ecologically pure fuel.....	135
<i>Mamyrbekova A., Mamitova A., Tukibayeva A., Parimbek P., Mamyrbekova A.</i> Production of copper powders from water-dimethylsulphoxide electrolytes.....	144
<i>Mamyrbekova A., Mamitova A., Tukibayeva A., Parimbek P., Mamyrbekova A.</i> Purity of electrolytic reduction in metal depending on the state of its iones in the electrolyte.....	152
<i>Tungatarova S.A., Baizhumanova T.S., Zheksenbaeva Z.T., Abdikhalykov D.B., Zhumabek M., Kassymkan K., Sarsenova R.</i> Oxidation of Light Alkanes into Hydrogen and Hydrogen-containing Mixture.....	157
<i>Bekturganova N., Kerimkulova M., Tleuova A., Sharipova A., Aidarova S.</i> Purification of waste water in Auezov district, Almaty, with the help of the Kazakhstan adsorbents.....	168
<i>Sassykova L.R., Nalibayeva A., Bogdanova I.O.</i> Zeolite-containing catalytic systems on the metal block carriers for reduction of nitrogen oxide by hedrocarbons.....	177
<i>Sassykova L.R., Nalibayeva A.</i> Development of catalytic systems on metal block carriers for oxidation of hydrocarbons and reduction of nitrogen oxide.....	186
<i>Statsjuk V.N., Sultanbek U., Fogel L.A.</i> Effect of hydroxylamine on phosphating iron in sulphate solution.....	194
<i>Seilkhanova G.A., Kurbatov A.P., Berezovski A.V., Ussipbekova E.Zh., Nauryzbayev M.K.</i> Features of the electrochemical deposition and dissolution of thallium oxide (III).....	200
<i>Kasenova S.B., Mukusheva G.K., Baysarov G.M., Kasenov B.K., Sagintaeva J.I., Adekenov S.M., Hasenova R.Zh.</i> Thermodynamic properties derivatives of flavonoids cirsilineol, artemisetine.....	206
<i>Kussanova S.K., Kustov L.M., Itkulova S.S., Tumabayeva A.I., Boleubayev Y.A., Shapovalov A.A.</i> CO ₂ hydrogenation over bimetallic Co-Mo/Al ₂ O ₃ catalysts.....	211

**Publication Ethics and Publication Malpractice
in the journals of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan**

For information on Ethics in publishing and Ethical guidelines for journal publication see <http://www.elsevier.com/publishingethics> and <http://www.elsevier.com/journal-authors/ethics>.

Submission of an article to the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan implies that the described work has not been published previously (except in the form of an abstract or as part of a published lecture or academic thesis or as an electronic preprint, see <http://www.elsevier.com/postingpolicy>), that it is not under consideration for publication elsewhere, that its publication is approved by all authors and tacitly or explicitly by the responsible authorities where the work was carried out, and that, if accepted, it will not be published elsewhere in the same form, in English or in any other language, including electronically without the written consent of the copyright-holder. In particular, translations into English of papers already published in another language are not accepted.

No other forms of scientific misconduct are allowed, such as plagiarism, falsification, fraudulent data, incorrect interpretation of other works, incorrect citations, etc. The National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan follows the Code of Conduct of the Committee on Publication Ethics (COPE), and follows the COPE Flowcharts for Resolving Cases of Suspected Misconduct (http://publicationethics.org/files/u2/New_Code.pdf). To verify originality, your article may be checked by the Cross Check originality detection service <http://www.elsevier.com/editors/plagdetect>.

The authors are obliged to participate in peer review process and be ready to provide corrections, clarifications, retractions and apologies when needed. All authors of a paper should have significantly contributed to the research.

The reviewers should provide objective judgments and should point out relevant published works which are not yet cited. Reviewed articles should be treated confidentially. The reviewers will be chosen in such a way that there is no conflict of interests with respect to the research, the authors and/or the research funders.

The editors have complete responsibility and authority to reject or accept a paper, and they will only accept a paper when reasonably certain. They will preserve anonymity of reviewers and promote publication of corrections, clarifications, retractions and apologies when needed. The acceptance of a paper automatically implies the copyright transfer to the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan.

The Editorial Board of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan will monitor and safeguard publishing ethics.

Правила оформления статьи для публикации в журнале смотреть на сайте:

www.nauka-nanrk.kz

<http://www.chemistry-technology.kz/index.php/ru/>

ISSN 2518-1491 (Online), ISSN 2224-5286 (Print)

Редакторы: *М. С. Ахметова, Т. А. Апендиев, Д.С. Аленов*
Верстка на компьютере *А.М. Кульгинбаевой*

Подписано в печать 15.10.2016.
Формат 60x881/8. Бумага офсетная. Печать – ризограф.
13,6 п.л. Тираж 300. Заказ 5.