

ISSN 2224-5286

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 (413)

**ҚЫРКҮЙЕК – ҚАЗАН 2015 ж.
СЕНТЯБРЬ – ОКТЯБРЬ 2015 г.
SEPTEMBER – OCTOBER 2015**

**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

ҚР ҰҒА академигі
М. Ж. Жұрынов

Р е д а к ц и я а л қ а с ы:

хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Әдекенов С.М.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Ғазалиев А.М.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Ерғожин Е.Е.** (бас редактордың орынбасары); хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Пірәлиев К.Д.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Баешов А.Б.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Бүркітбаев М.М.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Жүсіпбеков У.Ж.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Итжанова Х.И.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Молдахметов М.З.**, техн. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Мырхалықов Ж.У.**; мед. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Рахымов К.Д.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Сатаев М.И.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Тәшімов Л.Т.**; хим. ғ. докторы, проф. **Мансұров З.А.**; техн. ғ. докторы, проф. **Наурызбаев М.К.**

Р е д а к ц и я к е ң е с і:

Беларусь Республикасының ҰҒА академигі **Агабеков В.Е.** (Беларусь); Украинаның ҰҒА академигі **Волков С.В.** (Украина); Қырғыз Республикасының ҰҒА академигі **Жоробекова Ш.Ж.** (Қырғызстан); Армения Республикасының ҰҒА академигі **Мангашян А.А.** (Армения); Молдова Республикасының ҰҒА академигі **Туртэ К.** (Молдова); Әзірбайжан ҰҒА академигі **Фарзалиев В.** (Әзірбайжан); Тәжікстан Республикасының ҰҒА академигі **Халиков Д.Х.** (Тәжікстан); хим. ғ. докторы, проф. **Нараев В.Н.** (Ресей Федерациясы); философия ғ. докторы, профессор **Полина Прокопович** (Ұлыбритания); хим. ғ. докторы, профессор **Марек Сикорски** (Польша)

Главный редактор

академик НАН РК

М. Ж. Журинов

Редакционная коллегия:

доктор хим. наук, проф., академик НАН РК **С.М. Адекенов**; доктор хим. наук, проф., академик НАН РК **А.М. Газалиев**; доктор хим. наук, проф., академик НАН РК **Е.Е. Ергожин** (заместитель главного редактора); доктор хим. наук, проф., академик НАН РК **К.Д. Пралиев**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **А.Б. Башов**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **М.М. Буркитбаев**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **У.Ж. Джусипбеков**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **Х.И. Итжанова**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **М.З. Мулдахметов**; доктор техн. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **Ж.У. Мырхалыков**; доктор мед. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **К.Д. Рахимов**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **М.И. Сатаев**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **Л.Т. Ташимов**; доктор хим. наук, проф. **З.А. Мансуров**; доктор техн. наук, проф. **М.К. Наурызбаев**

Редакционный совет:

академик НАН Республики Беларусь **В.Е. Агабеков** (Беларусь); академик НАН Украины **С.В. Волков** (Украина); академик НАН Кыргызской Республики **Ш.Ж. Жоробекова** (Кыргызстан); академик НАН Республики Армения **А.А. Манташян** (Армения); академик НАН Республики Молдова **К. Туртэ** (Молдова); академик НАН Азербайджанской Республики **В. Фарзалиев** (Азербайджан); академик НАН Республики Таджикистан **Д.Х. Халиков** (Таджикистан); доктор хим. наук, проф. **В.Н. Нараев** (Россия); доктор философии, профессор **Полина Прокопович** (Великобритания); доктор хим. наук, профессор **Марек Сикорски** (Польша)

«Известия НАН РК. Серия химии и технологии». ISSN 2224-5286

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://nauka-nanrk.kz/chemistry-technology.kz>

© Национальная академия наук Республики Казахстан, 2015

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

M. Zh. Zhurinov,
academician of NAS RK

Editorial board:

S.M. Adekenov, dr. chem. sc., prof., academician of NAS RK; **A.M. Gazaliev**, dr. chem. sc., prof., academician of NAS RK; **Ye.Ye. Yergozhin**, dr. chem. sc., prof., academician of NAS RK (deputy editor); **K.D. Praliyev**, dr. chem. sc., prof., academician of NAS RK; **A.B. Bayeshov**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **M.M. Burkhitbayev**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **U.Zh. Zhusipbekov**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **Kh.I. Itzhanova**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **M.Z. Muldakhmetov**, dr. eng. sc., prof., corr. member of NAS RK; **Zh.U. Myrkhalykov**, dr. eng. sc., prof., corr. member of NAS RK; **K.D. Rakhimov**, dr. med. sc., prof., corr. member of NAS RK; **M.I. Satayev**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **L.T. Tashimov**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **Z.A. Mansurov**, dr. chem. sc., prof.; **M.K. Nauryzbayev**, dr. eng. sc., prof.

Editorial staff:

V.Ye. Agabekov, NAS Belarus academician (Belarus); **S.V. Volkov**, NAS Ukraine academician (Ukraine); **Sh.Zh. Zhorobekov**, NAS Kyrgyzstan academician (Kyrgyzstan); **A.A. Mantashyan**, NAS Armenia academician (Armenia); **K. Turte**, NAS Moldova academician (Moldova); **V. Farzaliyev**, NAS Azerbaijan academician (Azerbaijan); **D.Kh. Khalikov**, NAS Tajikistan academician (Tajikistan); **V.N. Narayev**, dr. chem. sc., prof. (Russia); **Pauline Prokopovich**, dr. phylos., prof. (UK); **Marek Sikorski**, dr. chem. sc., prof. (Poland)

News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Series of chemistry and technology.
ISSN 2224-5286

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, 2015

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 413 (2015), 16 – 22

**MODIFIED BY CHROMIUM AND BORON
ZEOLITE CONTAINING CATALYSTS
OF THE CONVERSION OF LIQUEFIED PETROLEUM GAS**

A. Zh. Kubasheva, B. Tuktin

Institute of Fuels, Catalysis and Electrochemistry. D. V. Sokolsky, Almaty, Kazakhstan.

E-mail: alma130467@mail.ru

Keywords: catalyst, conversion, dehydrogenation, alkanes, olefins.

Abstract. The catalytic and physicochemical properties of chromium and zeolite containing catalysts modified by boron for the conversion of the liquefied petroleum gas (LPG) to low olefins are investigated. Influence of boron concentration in the catalyst on the conversion of LPG and yield of olefins is studied. It is shown that the most high conversion of C₄ alkanes is received on the catalyst 1%B-Cr/ZSM+Al₂O₃ and equal to 98-99% at temperature 600-630°C. The conversion of C₄ and total yield of the olefins are decreased with the increasing of the concentration of boron and reduction of specific surface of catalysts. The maximum yields of olefins are received over 1%B-Cr/ZSM+Al₂O₃ with a greater specific surface (301.9 m²/g) and volume of pores 0,339 cm³/g. It was determined that at the increasing of volume velocity of LPG from 250 to 600 h⁻¹ the conversion of C₄ and yield of ethylene are decreased, but the yields of propylene and aromatic hydrocarbons are increased. The high yield of C₂-C₄ olefins (67,8%) is formed at the temperature of 630°C and optimal volume velocity of LPG - 400 h⁻¹. The acidic centers of catalysts by the method of TPD of ammonia are investigated.

УДК 541.128: 546.776

**ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫЕ
ХРОМОМ И БОРОМ КАТАЛИЗАТОРЫ
ДЛЯ ПРОЦЕССА ПЕРЕРАБОТКИ
СЖИЖЕННОГО НЕФТЯНОГО ГАЗА**

А. Ж. Кубашева, Б. Туктин

Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского, Алматы, Казахстан

Ключевые слова: катализатор, конверсия, дегидрирование, алканы, олефины.

Аннотация. Исследованы каталитические и физико-химические свойства хром- и цеолитсодержащих катализаторов, модифицированных бором, в процессе переработки сжиженного нефтяного газа в низшие олефины. Изучено влияние концентрации бора на конверсию СНГ и выход олефинов. Найдено, что наиболее высокая конверсия C₄ алканов имеет место на 1%B-Cr/ZSM+Al₂O₃ катализаторе и составляет 98-99% при 600-630°C. С увеличением концентрации бора и уменьшением удельной поверхности катализаторов снижаются конверсия C₄ и суммарный выход олефинов. На 1%B-Cr/ZSM+Al₂O₃ с большей удельной поверхностью (301,9 м²/г) и объемом пор 0,339 см³/г получены максимальные выходы олефинов. Установлено, что при повышении объемной скорости подачи СНГ от 250 до 600 ч⁻¹ уменьшаются конверсия C₄ и выход этилена, но увеличиваются выходы пропилена и ароматических углеводородов. При температуре 630°C и оптимальной объемной скорости подачи СНГ 400 ч⁻¹ образуется 67,8 % C₂-C₄-олефинов. Методом ТПД аммиака исследованы кислотные центры катализаторов.

Легкие C_1 - C_4 алканы, являющиеся основными компонентами природных, попутных и нефтезаводских газов, могут быть превращены в олефиновые и ароматические углеводороды в присутствии катализаторов [1-4]. Однако значительная часть легких углеводородных газов используется в качестве технологического и бытового топлива или сжигается на факелах, нанося ощутимый вред экологической обстановке. Разработка эффективных каталитических способов производства низших олефинов из дешевых видов углеводородного сырья, таких как сжиженный нефтяной газ, является актуальной задачей. Непрерывно растущая потребность в низших олефинах стимулирует поиск и разработку новых селективных катализаторов или способов улучшения эксплуатационных свойств ранее разработанных систем [5-7]. Катализаторы, содержащие в качестве активного компонента кислородные соединения хрома, имеют большое промышленное значение и находят широкое применение в процессах органического синтеза [8, 9]. В процессе дегидрирования низших алканов в кипящем слое алюмохромового катализатора получают олефины C_3 - C_5 [10-14].

Экспериментальная часть

Катализаторы готовили методом совместной пропитки смеси цеолита и гидроксида алюминия водными растворами азотнокислой соли хрома и борной кислоты с последующей сушкой, прокаливанием. В приготовленных образцах содержалось 30% HZSM-5 в децатионированной форме с соотношением $SiO_2/Al_2O_3 = 35$.

Синтезированные катализаторы испытывали в проточной установке при атмосферном давлении и при варьировании технологических параметров (температура реакции, объемная скорость подачи сырья). Загрузка катализатора – 5 см^3 . В качестве сырья использовали сжиженный нефтяной газ с добавлением паров воды. Состав исходных и образующихся соединений анализировали на хроматографе «Хром-5» с колонкой ($3,5 \times 0,003 \text{ м}$), заполненной окисью алюминия.

Результаты и обсуждение

Для усиления дегидрирующих функций катализаторов вводились различные концентрации бора [15-17]. Изучено влияние температуры процесса на степень конверсии C_4 алканов и выход олефинов при переработке СНГ [18-20]. Как видно из таблицы 1, на 5%В-Сг/ZSM+ Al_2O_3 при повышении температуры от 450 до 630°C конверсия C_4 увеличивается с 27,0 до 84,4%. С ростом температуры от 450 до 630°C выход этилена повышается от 4,1 до 28,4%, а выход пропилена - с 8,1 до 28,5%. Максимальный выход изобутилена равен 6,7%. Суммарный выход C_2 - C_4 олефинов с ростом температуры резко увеличивается и максимально равен 63,7% при 630°C. В присутствии цеолит-содержащего катализатора незначительно образуются ароматические углеводороды (3,1-5,3%).

Таблица 1 – Переработка СНГ на 5%В-Сг/ZSM+ Al_2O_3 при $W_{\text{СНГ}} = 400 \text{ ч}^{-1}$

$T_{\text{оп}}, ^\circ\text{C}$	Состав СНГ	450	500	550	600	630
Конверсия C_4 , %		27,0	44,5	51,9	61,0	84,4
Выход газообразных продуктов, %						
Метан		2,0	4,7	2,1	3,6	7,8
Этан		2,1	3,7	5,1	7,1	9,5
Этилен		4,1	6,5	13,4	20,2	28,4
Пропан	12,0	15,5	18,0	13,4	6,9	5,3
Пропилен		8,1	12,1	16,8	20,4	28,5
Изобутан	60,0	46,3	35,1	33,6	22,3	10,9
Н-бутан	28,0	17,9	13,7	8,7	12,0	2,8
Изобутилен		3,7	5,4	5,6	6,7	5,7
Бутилен		0,3	0,8	1,3	0,8	1,1
ΣC_2 - C_4 олефины		16,2	24,8	37,1	48,1	63,7
$S_{\text{олефинам}}$		60,0	55,7	71,5	80,2	75,5
Выход жидких продуктов, %						
Выход ArU		–	3,2	3,9	5,3	4,1

На 3%B-Cr/ZSM+Al₂O₃ конверсия C₄ увеличивается с 29,3 до 88,6% при повышении температуры от 450 до 630°C, что несколько выше значений, полученных на предыдущем катализаторе. С ростом температуры от 450 до 630°C выход этилена и пропилена возрастает, их максимальные выходы равны 31,6 и 29,0% при 630°C соответственно (таблица 2). Суммарный выход C₂-C₄ олефинов с ростом температуры увеличивается и в максимуме равен 64,7% при 630°C. Выход ароматических соединений (АpУ) возрастает в 2 раза, их максимум составляет 10,6% при 630°C.

Таблица 2 – Переработка СНГ на 3%B-Cr/ZSM+Al₂O₃ при 400 ч⁻¹

T _{оп} , °C	Исх. газ	450	500	550	600	630
Конверсия C ₄ , %		29,3	45,6	62,4	77,5	88,6
Выход газообразных продуктов, %						
Метан		2,2	8,9	3,9	8,0	12,6
Этан		1,0	4,7	7,5	11,9	9,7
Этилен		5,6	6,6	13,7	26,3	31,6
Пропан	12,0	16,5	24,2	16,6	6,1	3,0
Пропилен		8,0	4,7	17,6	23,1	29,0
Изобутан	60,0	40,8	34,8	22,1	15,4	8,7
Н-бутан	28,0	21,4	12,2	11,0	4,4	1,3
Изобутилен		4,2	3,1	7,0	3,5	4,1
Бутилен		0,3	0,8	0,6	1,4	–
ΣC ₂ -C ₄ олефины		18,1	15,2	38,9	54,3	64,7
S _{олефинам}		61,8	33,3	62,3	70,0	73,0
Выход жидких продуктов, %						
Выход ApУ		1,2	4,9	9,7	8,8	10,6

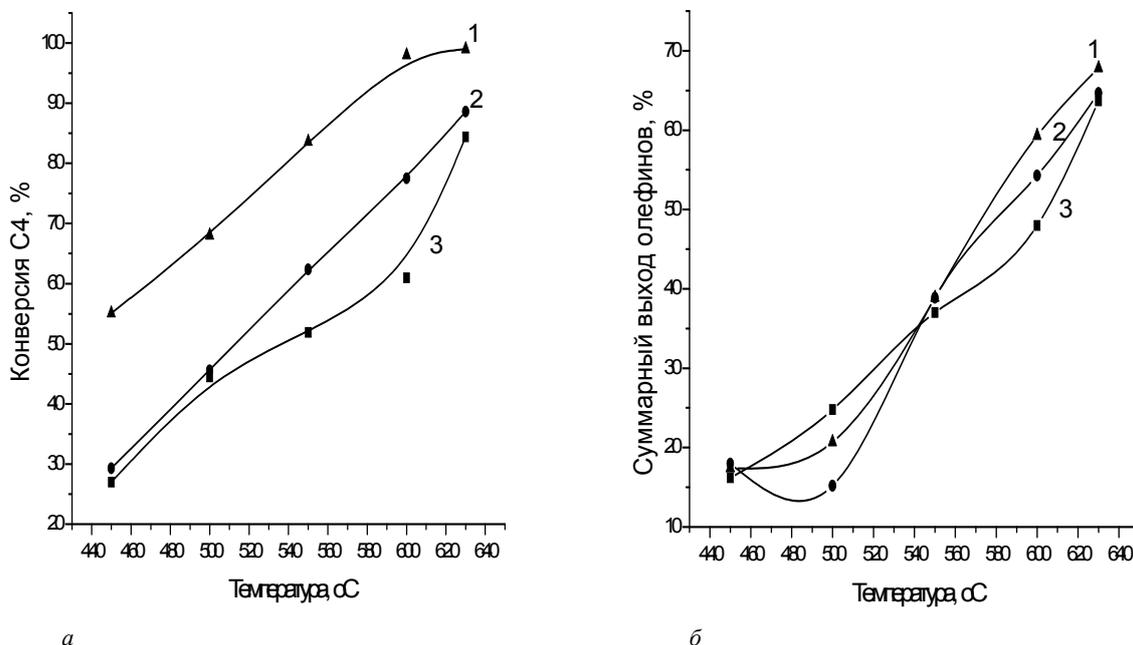


Рисунок 1 – Влияние температуры на конверсию C₄ (а) и на суммарный выход олефинов (б) на B-Cr/ZSM+Al₂O₃ катализаторах: 1 – 1%B, 2 – 3%B, 3 – 5%B

Как видно из рисунка 1а, самую высокую конверсию C₄ показывает 1%B-Cr/ZSM+Al₂O₃ катализатор. На этом катализаторе при повышении температуры от 450 до 630°C конверсия C₄ увеличивается с 55,1 до 99,0%. С ростом температуры выход этилена увеличивается с 6,4 до 45,5%, а выход пропилена - с 7,9 до 20,8% (таблица 3).

Таблица 3 – Переработка СНГ на 1%B-Cr/ZSM+Al₂O₃ при 400 ч⁻¹

T _{оп} , °C	Исх. газ	450	500	550	600	630
Конверсия C ₄ , %		55,1	68,0	83,6	98,0	99,0
Выход газообразных продуктов, %						
Метан		2,8	5,2	7,8	7,8	7,7
Этан		8,2	11,6	17,8	18,2	19,3
Этилен		6,4	7,0	14,2	36,3	45,5
Пропан	12,0	32,1	34,3	21,1	12,9	4,3
Пропилен		7,9	11,4	20,1	20,7	20,8
Изобутан	60,0	27,5	23,2	11,0	0,9	0,5
Н-бутан	28,0	12,0	5,0	3,4	0,9	0,4
Изобутилен		2,4	1,8	3,4	2,3	1,5
Бутилен		0,7	0,5	1,2	сл	–
∑C ₂ -C ₄ олефины		17,4	20,7	38,9	59,3	67,8
S _{олефинам}		31,6	30,4	46,5	60,5	68,5
Выход жидких продуктов, %						
Выход АрУ		5,3	12,4	17,7	14,3	9,7

Из рисунка 2а видно, что при T>550°C содержание этилена выше на 1%B-Cr/ZSM+Al₂O₃. При повышении температуры с 450 до 630°C суммарный выход C₂-C₄ олефинов увеличивается с 17,4 до 67,8%. При T>550°C суммарный выход олефинов на 1%B-Cr/ZSM+Al₂O₃ превышает значения, полученные на других катализаторах (рисунок 1б). Максимальный выход АрУ равен 17,7% (550°C), что значительно превышает выходы жидких продуктов на катализаторах, содержащих 3 и 5% бора (рисунок 3).

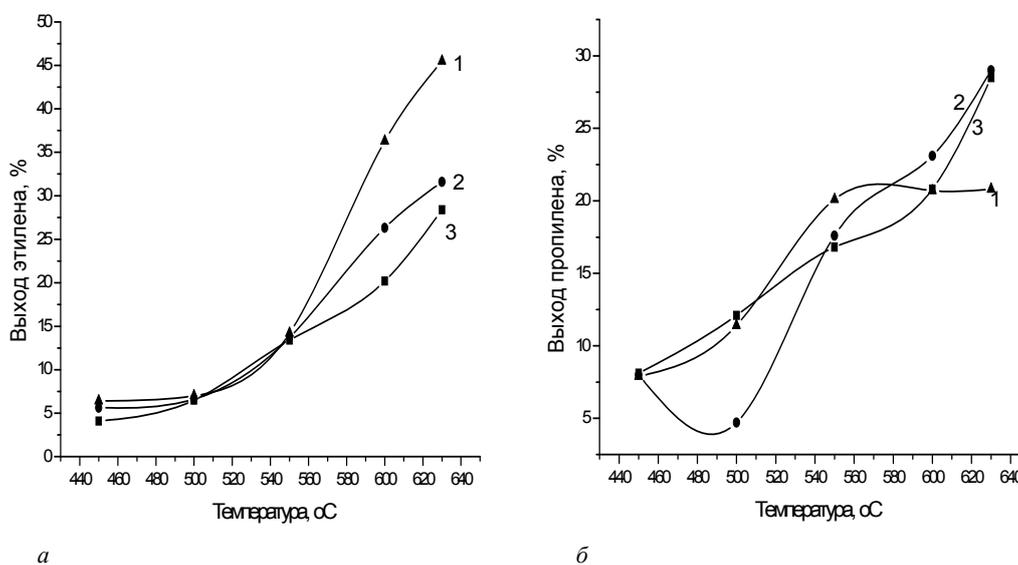


Рисунок 2 – Влияние температуры на выход этилена (а) и пропилена (б) на B-Cr/ZSM+Al₂O₃ катализаторах: 1 – 1%B, 2 – 3%B, 3 – 5%B

Изучено влияние скорости подачи сырья на выход олефинов. Установлено, что при увеличении объемной скорости подачи СНГ от 250 до 600 ч⁻¹ снижаются конверсия C₄ и выход этилена, но увеличиваются выходы пропилена и ароматических углеводородов. Максимальный выход C₂-C₄-олефинов имеет место при 400 ч⁻¹ (рисунок 4).

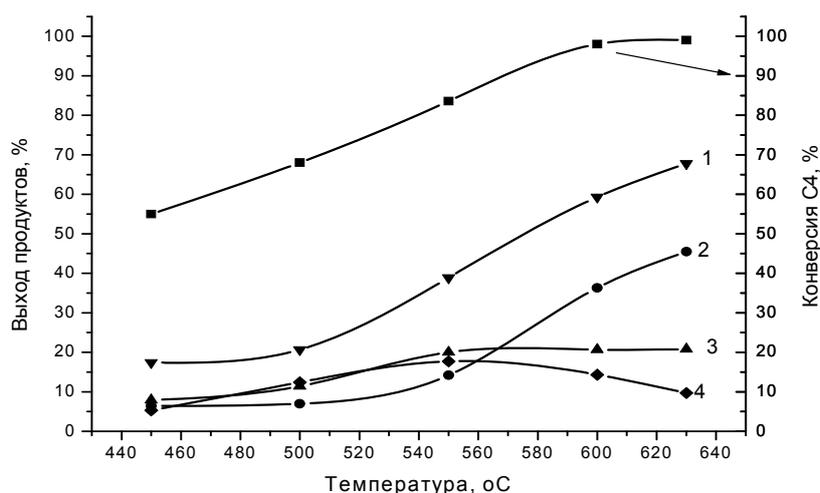


Рисунок 3 – Влияние температуры на выход олефинов и АрУ на 1%B-Cr/ZSM+Al₂O₃:
1 – сумма олефинов, 2 - этилен, 3 – пропилен, 4 – АрУ

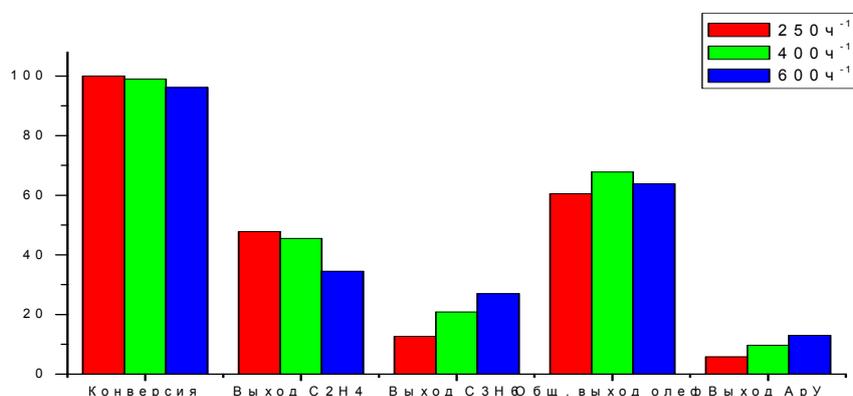


Рисунок 4 – Влияние объемной скорости подачи сырья на процесс переработки CH₄ на 1%B-Cr/ZSM+Al₂O₃ при 630°C

Исследовано влияние количества модификатора на адсорбционные характеристики катализаторов по отношению к аммиаку (таблица 4). Аммиак на поверхности 1%B-5%Cr/ZSM+Al₂O₃ катализатора неоднороден и адсорбируется в двух формах, о чем свидетельствует наличие двух максимумов на ТПД-кривой. Слабоадсорбированная форма десорбируется с T_{макс} – 240°C, более прочноадсорбированная – с T_{дес}=470°C. Их количество равно 27,2 и 8,2·10⁻⁴ моль/г кат-ра соответственно, суммарное количество – 35,4·10⁻⁴ моль/г кат-ра.

С увеличением содержания бора до 3% в катализаторе изменяются энергетические характеристики активных центров, появляется пик прочносвязанной формы аммиака с T_{дес}=650°C. Температуры максимумов пиков и их количества увеличиваются.

Таблица 4 – Температурно-программированная десорбция аммиака с поверхности катализаторов

Катализатор	T _{макс} , °C			Кол-во десорбированного аммиака, ·10 ⁻⁴ моль/г кат-ра			Σ NH ₃ ·10 ⁻⁴ моль/г катализатора
	1	2	3	1	2	3	
1%B-5%Cr/ZSM+Al ₂ O ₃	240	470	–	27,2	8,2	–	35,4
3%B-5%Cr/ZSM+Al ₂ O ₃	265	480	650 сл	30,3	9,0	сл	39,3
5%B-5%Cr/ZSM+Al ₂ O ₃	225	490	650	26,7	7,8	7,3	41,8

На 5%B-5%Cr/ZSM+Al₂O₃ присутствуют 3 формы аммиака. Количество слабо- и среднеадсорбированного аммиака снижаются до 26,7 и 7,8·10⁻⁴ моль/г кат-ра, а количество прочноадсорбированного аммиака увеличивается до 7,3·10⁻⁴ моль/г кат-ра, общее количество равно 41,8·10⁻⁴ моль/г кат-ра.

Текстурные характеристики катализаторов рассчитывали из изотерм адсорбции и десорбции азота по методу БЭТ на установке «Accu Sorb». Удельная поверхность 1%B-5%Cr/ZSM+Al₂O₃ катализатора равна 301,9 м²/г, объем пор – 0,339 см³/г. С ростом содержания бора в катализаторе до 3 и 5% значения удельной поверхности снижаются до 291,3 и 260,5 м²/г соответственно. Самый высокий объем пор обнаружен на 3%B-5%Cr/ZSM+Al₂O₃ (0,357 см³/г) и низкий – на 5%B-5%Cr/ZSM+Al₂O₃ (0,254 см³/г). При исследовании распределения пор по размерам установлено, что в катализаторе, содержащем 1%B, преобладают поры с D ~ 1,5 нм. В 3 и 5%B-Cr/ZSM+Al₂O₃ преобладают поры с D ≥ 2,5 нм.

Сравнивая полученные данные, можно сказать, что с увеличением содержания бора в катализаторе и уменьшением их удельной поверхности снижаются конверсия C₄ и суммарный выход олефинов. На 1%B-5%Cr/ZSM+Al₂O₃ катализаторе с большей удельной поверхностью (301,9 м²/г) и объемом пор (0,339 см³/г) получены максимальные выходы олефинов. При 630°C и W=400ч⁻¹ образуется до 67,8 % C₂-C₄-олефинов при конверсии 99%.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Арутюнов В.С., Лапидус А.Л. Введение в газохимию. – М.: РГУ нефти и газа им. И.М.Губкина. 2005. – 108с.
- [2] Брагинский О.Б. Мировая нефтехимическая промышленность. – М.: Наука. 2003. – 150с.
- [3] Дедов А.Г., Моисеев И.И., Локтев А.С. Каталитический синтез базовых нефтехимических продуктов на основе алканов C₁-C₄ // Химия и технология топлив и масел – 2005. - № 2. - С. 35-40.
- [4] Булкатов А.Н. Применение процессов дегидрирования для переработки углеводородного сырья в продукты нефтехимии // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2008. - № 10. – С. 30-36.
- [5] Макарян И.А., Диденко Л.П., Савченко В.И. Мембранно-каталитические системы и реакторы для дегидрирования легких углеводородов // Нефтепереработка и нефтехимия. - 2009. - №9. - С. 15-19.
- [6] Пахомов Н.А. Проблемы обратимой и необратимой дезактивации нанесенных биметаллических катализаторов дегидрирования низших парафинов // Кинетика и катализ. - 2001. – Т.42, №3. – С.372-382.
- [7] Гайдай Н.А., Киперман С.Л. Кинетические модели дезактивации катализаторов в реакциях дегидрирования парафинов // Кинетика и катализ. - 2001. – Т.42, №4. – С.581-587.
- [8] Алхасов Т.Г., Лисовский А.Е. Окислительное дегидрирование углеводородов. - М. Химия, 1980. - 238 с.
- [9] Исагулянц Г.В., Беломестных И.П., Форбек Г. Окислительное дегидрирование алканов в олефины // Российский химический журнал. - 2000. - № 2. - С. 69-80.
- [10] Бабенко В.С., Пахомов Н.А., Буянов Р.А. Изучение термостабильности алюмохромовых катализаторов для процесса одностадийного дегидрирования н-бутана // Катализ в промышленности. - 2009. - № 1. - С. 13-17.
- [11] Макарян И.А., Савченко В.И. Каталитическое дегидрирование как путь переработки углеводородного сырья // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2009. - № 7. - С. 20-25.
- [12] Макарян И.А., Савченко В.И. Каталитическое дегидрирование как путь переработки легкого углеводородного сырья // Нефтепереработка и нефтехимия. - 2009. - №7. - С. 20-25.
- [13] Duan Y., Y. Zhou Y., Zhang Y. Effect of sodium addition to PtSn/AlSBA-15 on catalytic properties in propane dehydrogenation // Catalysis Letters. - 2011. - V. 141, P. 120-127.
- [14] Егорова С.Р., Бекмухамедов Г.Э., Ламберов А.А. Влияние высокотемпературной обработки на свойства алюмо-хромового катализатора дегидрирования низших парафинов // Кинетика и катализ. – 2013. – Т. 54, № 1. – С.51-60.
- [15] Китаев Л.Е., Букин З.М., Ющенко В.В. Изменение кислотных и каталитических свойств ультрастабильного цеолита Y в результате модифицирования водными растворами фосфорной и борной кислот // Нефтехимия. - 2004. – Т. 44, № 4. – С. 179-187.
- [16] Букина З.М., Сливинский Е.В., Китаев Л.Е. Изменение структуры и адсорбционных свойств ультрастабильного цеолита Y в результате модифицирования водными растворами борной и фосфорной кислот // Нефтехимия. - 2002. – Т. 42, № 4. – С. 250-257.
- [17] Абрамова А.В., Сливинский Е.В., Китаев Л.Е. Направленное модифицирование кислотных характеристик ультрастабильного цеолита Y: обработка цеолита соединением бора и фосфора // Нефтехимия. - 2000. – Т. 40, № 3. – С. 181-189.
- [18] Zakumbaeva G.D., Kubasheva A.Zh., Komashko L.V. Conversion of an ethylene-pentane mixture over a molybdenum- and boron-promoted zeolite catalyst // Petroleum Chemistry. – 2012. – V. 52, №6. – P. 410-415.
- [19] Кубашева А.Ж., Туктин Б. Исследование взаимодействия пентана и этилена на цеолитсодержащих катализаторах // Вестник Казахстанско-Британского Технического Университета. – 2012. - № 1. – С. 51-57.
- [20] Кубашева А.Ж., Туктин Б., Комашко Л.В. Исследование каталитических свойств наневсенных хром-молибденовых катализаторов в процессе превращения низших алканов // Известия НАН РК. Серия химии и технологии. – 2014. - № 6. – С. 7-12.

REFERENCES

- [1] Arutjunov V.S., Lapidus A.L. Introduction to gas chemistry. *M.: RTU nefii i gaza im. I.M.Gubkina*, **2005**, 108p (in Russ.).
- [2] Braginckij O.B. World petrochemical industry. *M.: Nauka*, **2003**, 150p (in Russ.).
- [3] Dedov A.G., Moiseev I.I., Loktev A.S. *Himija i tehnologija topliv i mase*, **2005**, 2, 35-40 (in Russ.).
- [4] Bulkatov A.N. *Nefteperabotka i neftehimija*, **2008**, 10, 30-36 (in Russ.).
- [5] Makarjan I.A., Didenko L.P., Savchenko V.I. *Nefteperabotka i neftehimija*, **2009**, 9, 15-19 (in Russ.).
- [6] Pahomov N.A. *Kinetika i kataliz*, **2001**, 42, 3, 372-382 (in Russ.).
- [7] Gajdaj N.A., Kiperman S.L. *Kinetika i kataliz*, **2001**, 42, 4, 581-587 (in Russ.).
- [8] Alhasov T.G., Lisovskij A.E. Oxidative dehydrogenation of hydrocarbons. *M.: Himija*, **1980**, 238p (in Russ.).
- [9] Isaguljanc G.V., Belomestnyh I.P., Forbek G. *Rossijskij himicheskij zhurnal*, **2000**, 2, 69-80 (in Russ.).
- [10] Babenko V.S., Pahomov N.A., Bujanov R.A. *Kataliz v promyshlennosti*, **2009**, 1, 13-17 (in Russ.).
- [11] Makarjan I.A., Savchenko V.I. *Nefteperabotka i neftehimija*, **2009**, 7, 20-25 (in Russ.).
- [12] Makarjan I.A., Savchenko V.I. *Nefteperabotka i neftehimij*, **2009**, 7, 20-25 (in Russ.).
- [13] Duan Y., Zhou Y., Zhang Y. *Catalysis Letters*, **2011**, 141, 120-127 (in Eng.).
- [14] Egorova S.R., Bekmuhamedov G.Je., Lamberov A.A. *Kinetika i kataliz*, **2013**, 54, 1, 51-60 (in Russ.).
- [15] Kitaev L.E., Bukins Z.M., Jushhenko V.V. *Neftehimija*, **2004**, 44, 4, 179-187 (in Russ.).
- [16] Bukina Z.M., Slivinskij E.V., Kitaev L.E. *Neftehimija*, **2002**, 42, 4, 250-257 (in Russ.).
- [17] Abramova A.V., Slivinskij E.V., Kitaev L.E. *Neftehimija*, **2000**, 40, 3, 181-189 (in Russ.).
- [18] Zakumbaeva G.D., Kubasheva A.Zh., Komashko L.V. *Petroleum Chemistry*, **2012**, 52, 6, 410-415 (in Eng.).
- [19] Kubasheva A.Zh., Tuktin B. *Vestnik Kazahstansko-Britanskogo Tehnicheskogo Universiteta*, **2012**, 1, 51-57 (in Russ.).
- [20] Kubasheva A.Zh., Tuktin B., Komashko L.V. *Izvestija NAN RK. Serija himii i tehnologii*, **2014**, 6, 7-12 (in Russ.).

СҰЙЫТЫЛҒАН МҰНАЙ ГАЗЫН ӨНДЕУ ПРОЦЕСІНДЕ
ХРОММЕН ЖӘНЕ БРОММЕН МОДИФИЦИРЛЕНГЕН КАТАЛИЗАТОРЛАР

А. Ж. Кубашева, Б. Туктин

Д. В. Сокольский атындағы жанармай, катализ және электрохимия институты, Алматы, Қазақстан

Тірек сөздер: катализатор, конверсия, дегидрлеу, алкандар, олефиндер.

Аннотация. Сұйытылған мұнай газын төмен олефиндерге өндеу процесінде бормен модифицирленген және хром және цеолитқұрамды катализаторлардың каталитикалық және физика-химиялық қасиеттері зерттелді. Олефиндердің шығымы мен СМГ-ның конверсиясына бордың концентрациясының әсері зерттелді. 600-630⁰С-та 1%В-Сг/ZSM+Al₂O₃ катализаторында С₄ алкандардың конверсиясы ең жоғары болып 98-99% құрады. Жалпы олефиндердің шығымы мен С₄ конверсиясының төмендеуі катализатордың меншікті беттік ауданының кішіреюімен бор концентрациясының өсуіне байланысты екені анықталды. 1%В-Сг/ZSM+Al₂O₃ катализаторында максималды олефиндердің шығымы меншікті беттік ауданы (301 м²/г) және саңылаулар көлемі 0,339 см³/г алынды. СМГ-ның көлемдік берілу жылдамдығын 250-ден 600 сағ⁻¹ жоғарылағанда этиленнің шығымы мен С₄ конверсиясы төмендейді, бірақ пропилен мен ароматтық көмірсутектің шығымы өседі. 630⁰С температурасы мен СМГ оптималды көлемдік берілу жылдамдығы 400 сағ⁻¹-де 67,8% С₂-С₄ олефиндер түзіледі. Катализаторлардың қышқылдық орталықтары ТПД аммиак әдісімен зерттелді.

Поступила 29.07.2015г.

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/>

Редакторы: *М. С. Ахметова, Т. А. Апендиев*
Верстка на компьютере *Д. Н. Калкабековой*

Подписано в печать 16.10.2015.
Формат 60x881/8. Бумага офсетная. Печать – ризограф.
10,25 п.л. Тираж 300. Заказ 5.