

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

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ
ҰЛТТЫҚ ҒЫЛЫМ АКАДЕМИЯСЫНЫҢ

Д.В.СОКОЛЬСКИЙ АТЫНДАҒЫ «ЖАНАРМАЙ,
КАТАЛИЗ ЖӘНЕ ЭЛЕКТРОХИМИЯ ИНСТИТУТЫ» АҚ

Х А Б А Р Л А Р Ы

ИЗВЕСТИЯ

НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

АО «ИНСТИТУТ ТОПЛИВА, КАТАЛИЗА И
ЭЛЕКТРОХИМИИ ИМ. Д.В. СОКОЛЬСКОГО»

NEWS

OF THE ACADEMY OF SCIENCES
OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

JSC «D.V. SOKOLSKY INSTITUTE OF FUEL,
CATALYSIS AND ELECTROCHEMISTRY»

ХИМИЯ ЖӘНЕ ТЕХНОЛОГИЯ СЕРИЯСЫ



СЕРИЯ ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ



SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

4 (430)

ШІЛДЕ – ТАМЫЗ 2018 ж.

ИЮЛЬ – АВГУСТ 2018 г.

JULY-AUGUST 2018

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

NAS RK is pleased to announce that News of NAS RK. Series of chemistry and technologies scientific journal has been accepted for indexing in the Emerging Sources Citation Index, a new edition of Web of Science. Content in this index is under consideration by Clarivate Analytics to be accepted in the Science Citation Index Expanded, the Social Sciences Citation Index, and the Arts & Humanities Citation Index. The quality and depth of content Web of Science offers to researchers, authors, publishers, and institutions sets it apart from other research databases. The inclusion of News of NAS RK. Series of chemistry and technologies in the Emerging Sources Citation Index demonstrates our dedication to providing the most relevant and influential content of chemical sciences to our community.

Қазақстан Республикасы Ұлттық ғылым академиясы "ҚР ҰҒА Хабарлары. Химия және технология сериясы" ғылыми журналының Web of Science-тің жаңаланған нұсқасы Emerging Sources Citation Index-те индекстелуге қабылданғанын хабарлайды. Бұл индекстелу барысында Clarivate Analytics компаниясы журналды одан әрі the Science Citation Index Expanded, the Social Sciences Citation Index және the Arts & Humanities Citation Index-ке қабылдау мәселесін қарастыруда. Web of Science зерттеушілер, авторлар, баспашылар мен мекемелерге контент тереңдігі мен сапасын ұсынады. ҚР ҰҒА Хабарлары. Химия және технология сериясы Emerging Sources Citation Index-ке енуі біздің қоғамдастық үшін ең өзекті және беделді химиялық ғылымдар бойынша контентке адалдығымызды білдіреді.

НАН РК сообщает, что научный журнал «Известия НАН РК. Серия химии и технологий» был принят для индексирования в Emerging Sources Citation Index, обновленной версии Web of Science. Содержание в этом индексировании находится в стадии рассмотрения компанией Clarivate Analytics для дальнейшего принятия журнала в the Science Citation Index Expanded, the Social Sciences Citation Index и the Arts & Humanities Citation Index. Web of Science предлагает качество и глубину контента для исследователей, авторов, издателей и учреждений. Включение Известия НАН РК в Emerging Sources Citation Index демонстрирует нашу приверженность к наиболее актуальному и влиятельному контенту по химическим наукам для нашего сообщества.

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)
Иткулова Ш.С. проф. (Қазақстан)
Манташян А.А. проф., академик (Армения)
Пралиев К.Д. проф., академик (Қазақстан)
Баешов А.Б. проф., академик (Қазақстан)
Бүркітбаев М.М. проф., академик (Қазақстан)
Джусипбеков У.Ж. проф. корр.-мүшесі (Қазақстан)
Молдахметов М.З. проф., академик (Қазақстан)
Мансуров З.А. проф. (Қазақстан)
Наурызбаев М.К. проф. (Қазақстан)
Рудик В. проф., академик (Молдова)
Рахимов К.Д. проф. академик (Қазақстан)
Стрельцов Е. проф. (Белорус)
Тәшімов Л.Т. проф., академик (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, 2018

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

Главный редактор
д.х.н., проф., академик НАН РК **М. Ж. Журинов**

Редакционная коллегия:

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., академик (Казахстан)
Буркитбаев М.М. проф., академик (Казахстан)
Джусипбеков У.Ж. проф. чл.-корр. (Казахстан)
Мулдахметов М.З. проф., академик (Казахстан)
Мансуров З.А. проф. (Казахстан)
Наурызбаев М.К. проф. (Казахстан)
Рудик В. проф., академик (Молдова)
Рахимов К.Д. проф. академик (Казахстан)
Стрельцов Е. проф. (Беларусь)
Ташимов Л.Т. проф., академик (Казахстан)
Тодераш И. проф., академик (Молдова)
Халиков Д.Х. проф., академик (Гаджикистан)
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://nauka-nanrk.kz/chemistry-technology.kz>

© Национальная академия наук Республики Казахстан, 2018

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

E d i t o r i n c h i e f

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

E d i t o r i a l b o a r d :

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., academician (Kazakhstan)
Burkitbayev M.M. prof., academician (Kazakhstan)
Dzhusipbekov U.Zh. prof., corr. member (Kazakhstan)
Muldakhmetov M.Z. prof., academician (Kazakhstan)
Mansurov Z.A. prof. (Kazakhstan)
Nauryzbayev M.K. prof. (Kazakhstan)
Rudik V. prof., academician (Moldova)
Rakhimov K.D. prof., academician (Kazakhstan)
Streltsov Ye. prof. (Belarus)
Tashimov L.T. prof., academician (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, 2018

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 4, Number 430 (2018), 64 – 70

UDC 542.952.1: 547.216:532.57: 541.12.036: 665.7.038.3

N.A. Zakarina, O. Dolekhanuly, N.A. Kornaukhova.

JSC "D.V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry", Almaty
nelly_zakarina@rambler.ru

INFLUENCE OF SPACE VELOCITY AND TEMPERATURE ON THE ISOMERIZING ACTIVITY OF ZEOLITE-CONTAINING Pd- CATALYSTS DEPOSITED ON THE PILLARED TAGAN MONTMORILLONITE

Abstract. The paper presents data on the isomerization of n-hexane on the zeolite-free and mordenite-containing Pd -catalysts supported on activated and Al-Zr pillared montmorillonite in Ca-form. Elemental analysis of composites is shown that the content of alkali metals in montmorillonite decreases in the processes of activation and pillaring compared with initial clay sample. For example, the sodium content in Pd /AlZr CaHMM + HM- catalyst does not exceed 0.08%. After pillaring the average Zr content in this catalyst is equal to 9,34mas.%.

It was shown that the introduction of mordenite promotes an increase in the conversion of n-hexane for the 1.5-3.5 times and a significant increase in the amount of disubstituted isohexanes formed. The optimal space velocity of n-hexane feeding (0.64 h^{-1}) was determined, at which the studied Pd- catalyst shows maximum isomerizing activity to form 44.7% of mono- and disubstituted isohexanes and 4,4% isoheptanes. The optimal temperature of n-hexane isomerization over Pd- catalyst was 350°C . The increase of octane number on this catalyst at $350\text{-}400^{\circ}\text{C}$ is 45.4-45.6 units.

The correlation between isomerization activity and the number of medium and strong acid sites was revealed.

Key words: n-hexane, isomerization, space velocity, temperature, selectivity, disubstituted isohexanes, octane number.

Introduction

One of the most environmentally friendly ways to improve the anti-detonation properties of straight-run gasolines is to use the process of catalytic isomerization of n-alkanes to produce high-octane isomers [1-4]. Therefore, the creation of highly effective catalysts for this process operating under mild conditions is an actual task. Previously, we found that the isomerizing activity of Pt and Pd catalysts on Zr pillared CaHMM is significantly reduced during long-term tests [5,6]. When n-hexane was isomerized for 20 hours, there was a strong decrease in the isomerizing activity of the Pt catalyst. This determines the choice of the Al-Zr composition as a pillaring agent, since it is known that the introduction of the second pillaring component significantly increases the thermal stability of the contacts, their specific surface area and acidity [7,8].

It is known that depending on the activity of the catalyst used, the composition of the hydrocarbon feedstock and other process parameters, the magnitude of the space velocity in the refining processes determines the achievement of equilibrium in the system, the direction of the reaction and the yield of the reaction products [9, 10]. The space velocity of the feed determines the specific loading of the reaction volume by the feedstock and characterizes the duration of contact of the reacting intermediates with the catalyst. The influence of contact time or space velocity of supply with feed is the same for many catalytic processes. As the contact time increases, the yield of the product for the reversible catalytic reaction increases, and the more active the catalyst, the shorter the contact time required to achieve a given yield of the product. Temperature, space velocity of raw materials feed and pressure affect the speed and depth of oil hydrocarbons conversion [11,12]. For each type of feedstock and catalyst, there is an optimum range of temperatures, pressures and space velocities of feedstocks.

The purpose of this work is to study the isomerizing properties of Pd- catalysts deposited on the Al-Zr- bimetallic composition pillared activated montmorillonite (CaHMM) using isomerization of n-hexane as the temperature and the space velocity of supply with the raw material are varied.

Experimental

For the preparation of Pd catalysts deposited on the Al-Zr pillared Tagan montmorillonite, preliminarily clay was activated by treatment with a solution of H₂SO₄ and then pillared with a solution of aluminum hydroxocomplex [Al₁₃O₄(OH)₂₄(H₂O)₁₂]⁷⁺. Al-Zr montmorillonite with a ratio Al: Zr = 1 was prepared by sequential addition of Al and then Zr into activated montmorillonite using early known procedure [13,14], followed by washing, drying and calcinations. Pd deposited on AlZr (2.5) CaHMM using PdCl₂ solution. The values in parentheses indicate the initial concentration of aluminum in the hydroxocomplexes in mmol of Al³⁺ and Zr⁴⁺ per 1 g of montmorillonite in Na- or Ca-forms. The activity of the catalyst was determined by the yield of isohexanes, isoheptanes, the total yield of isomers and the increase in octane numbers (o.n.).

The acid characteristics of the contacts were obtained from the data of TPD ammonia.

Analysis of the hydrocarbon composition and octane number of gasolines was carried out on a chromatograph "Chromatek-1000" with a flame ionization detector and a capillary column 50 m long; temperature of 250°C; carrier gas is helium. Registration and processing of the chromatograms were carried out with the application of the program "NetChrom-win" (products of the Meta Chrom LLC).

Elemental analysis of composites was carried out with the help of energy dispersive - X-ray fluorescent spectroscopy on the energy dispersive microanalysis system INCA-Energy 450, mounted on a scanning electron microscope JSM6610LV, JOEL, Japan.

Results and its discussion

Elemental analysis of composites is shown that the sodium content in montmorillonite decreases from 1,5% in the initial sample to 0.28% in pillared Al (5.0) NaHMM. Similar regularity was observed for the pillared by AlZr montmorillonite. The sodium content in Pd /AlZr CaHMM + HM- catalyst do not exceed 0.08%. After pillaring the average Zr content in this catalyst is equal to 9,34mas.% (table 1).

Table 1 - Data of elemental analysis of 0,35%Pd Al:Zr(1:1)/CaHMM+15%HM, [Al]=[Zr]=2.5 mmol/g clay,mass. %

Spectrum	O	Na	Mg	Al	Si	S	Cl	Ti	Fe	Zr	Pd	Total
Spectrum1	49,55	0,09	0,87	15,32	23,72	0,06	0,14	0,09	0,69	9,36	0,14	100,00
Spectrum2	49,46	0,07	0,82	14,34	24,78	0,06	0,10	0,14	0,74	9,34	0,14	100,00
Spectrum3	49,79	0,09	0,84	13,92	24,67	0,05	0,11	0,11	0,79	9,43	0,22	100,00
Average	49,60	0,08	0,84	14,53	24,39	0,06	0,12	0,11	0,74	9,38	0,17	100,00

Earlier, we observed [15] that the incorporation of mordenite into the composition of the Pt catalyst deposited on the pillared Al montmorillonite results in a change in the composition of the products formed from n-hexane, without significantly affecting the conversion. On this catalyst, a large number of disubstituted isohexanes - 2,2 and 2,3-dimethylbutanes, as well as isobutanes, isopentanes and isoheptanes, the number of which increases with temperature. The optimum space velocities of n-hexane feeding are determined at which the studied catalysts exhibit maximum isomerizing activity and maximum increase of octane numbers [16].

A study of the isomerizing properties of Pt / mordenite + Al₂O₃ catalysts and Pt catalysts on granular mordenite without binders showed that the incorporation of mordenite into the catalyst promotes an increase in the conversion of n-alkanes due to optimization of the acid properties of the catalysts [17,18]. Using the example of the isomerization reaction of n-heptane, it was shown that with an increase in the proportion of mordenite from 10 to 50% by weight, a gradual increase in n-heptane conversion occurs. In this case, the zeolite module has little effect on the activity of catalysts with the same zeolite content. The selectivity of isomerization depends only on conversion and does not change with an increase in the proportion of zeolite in the catalyst [19]. In connection with the foregoing, the best samples of Pd catalysts supported on aluminium-zirconium pillared montmorillonite modified with mordenite (HM) were tested in the isomerization reaction of n-hexane at various temperatures with a space velocity of 0.64 h⁻¹. (Table 2).

It can be seen from Table 2 that the conversion of n-hexane on 0.35% Pd /AlZr CaHMM + HM- catalyst increases 4.2 times with increasing temperature from 250 to 400⁰C (from 12.8% to 53.5 %).

Table 2 - Isomerization of n-hexane on 0.35% Pd /AlZr CaHMM + HM-composite catalyst (space velocity 0.64 h⁻¹)

Catalyst	T, °C	α, %	S _{C6} , %	S _{C6+} , %	Yields of reaction products,%					
					{C ₁ -C ₄	i-B	2MB	2,2D MB	2MP	Σ C7
0,35% Pd	250	12,8	60,2	100		1,3	0,1	4,5	3,2	3,7
	300	46,4	87,7	99,3	0,3	1,2	0,8	20,7	20,0	3,4
	350	53,4	83,7	98,6	0,7	1,0	2,6	23,3	21,4	4,4
	400	53,5	80,9	99,0	0,5	1,1	2,8	22,4	20,9	5,8

*Σ C7 = 2,2- dimethylpentane(DMP), 2,4-DMP, 2,2,3-threemethylbutane(TMB), 3,3DMP, 2-methylhexane(MH), 3-MH, 3-ethylpentane(EP).

The selectivity to all the isomers is reduced from 100 to 99.0% with an increase in temperature from 250 to 400⁰C, but remains very high (98.6-100%) in the entire range of studied temperatures. The selectivity to isohexanes is slightly lower, but if it take into account that the resulting di- and three substituted isoheptanes have high octane numbers, it can be assumed that the resulting mixtures of isomeric hydrocarbons also have high octane numbers.

Analysis of the reaction products showed that the isomerization of n-hexane on the mordenite-containing palladium catalyst proceeds to form C₄-, C₅-, C₆- and C₇- isomers. It should be noted that the amount of isohexanes on this catalyst reaches 44.7% at 350⁰C, with more than half of this amount being 2,2-dimethylbutane. Quantities of isopentanes and isoheptanes increases with increasing temperature. Thus, the content of isopentanes and isoheptanes increases from 0.1% and 3.3% at a temperature of 250⁰ to 2.8 and 5.8%, respectively, at 400⁰ C.

Comparison of the obtained results with the data on the catalyst without mordenite shows that the isomer selectivity remains high on this catalyst (Table 3), although the introduction of mordenite promotes an increase in the conversion of n-hexane by 1.5-3.5 times, and at 300⁰ conversion n-hexane increased more than 8 times (Tables 2 and 3). The selectivity to all isomers at temperatures of 350, 400⁰ is 96.0-92.9%. The selectivity to isohexanes at 250, 300⁰ is significantly lower on the mordenite-containing catalyst due to a higher conversion of n-hexane. It should be noted in the same way that the introduction of mordenite promotes a significant increase in the amount of disubstituted dimethylbutanes formed. At the optimum temperature, the amount of 2,2-DMB reaches 23,3%, in addition, there are significant amounts of isopentanes and isoheptanes, especially at temperatures of 350,400⁰C, which may be due to the change in the number and strength of acid sites.

Table 3 - Isomerization of n-hexane on Pd / AlZrCaHMM- catalyst at different temperatures (space velocity 0.64h⁻¹)

Ratio Al:Zr, Zr=2,5 mmol/g MM	T, °C	α,%	S _{C4+}	S _{C6}	Yields of products,% by weight						
					ΣC ₁ -C ₄	i-BUT	ΣPen+ i-Pen	2,2-DMB	2,3-DMB	3-M Pen	i-Hep
1:1	250	5,4	100	100	-	-	-	-	-	5,4	-
	300	5,3	100	100	-	-	-	-	3,5	1,8	-
	350	15,4	96	86,2	-	1,5	0,6	0,8	8,9	3,6	-
	400	39,5	92,9	70,6	0,9	5,6	4,4	2,8	14,7	10,4	0,8

It was shown that with an increase in the amount of palladium from 0.1 to 0.35% in the case of mordenite-free catalysts, an increase in the relative total amount of acid sites from 220.3 to 249.3% is observed, mainly due to an increase in the content of medium and strong acid sites, while the number of weak acid sites decreases. Such a distribution of acid sites should promote the growth of the isomerizing activity of Pd-catalysts, which we observed experimentally[20].

When modifying the catalysts with mordenite, a slight decrease in the total number of acid sites of different strengths is observed, and when mordenite is introduced, as in the case of an increase in the Pd

content, the number of weak acid sites(a.s.) decreases, and the content of medium and strong (a.s.)increases.

Based on the results obtained, it can be concluded that a decrease in the amount of palladium to 0.1% and modification of Pd-catalysts by mordenite lead to an increase in isomerizing properties with the formation of significant amounts of mono-and disubstituted isohexanes, which is due to an increase in the number of medium and strong acid sites[20].

To select the optimal n-hexane feeding space velocities to the Pd / AlZrCaHMM+HM the composite catalyst was tested at a space velocity of 1.28 h⁻¹(Table 4). An increase of n-hexane feed rate from 0.64 to 1.28h⁻¹ reduces the overall conversion from 53.4 to 51.4% at 350⁰C, due to a reduction in the contact time with the catalyst surface. In addition, a comparison with the results obtained at a space velocity of 0.64 h⁻¹ (Table 2) shows that with an increase in the space velocity up to 1.28 h⁻¹, together with a decrease in the conversion of n-hexane, the selectivity to all isomers decreased from 98,6 to 95.5%. A slight decrease in the yield of isohexanes and 2,2-dimethylbutane is observed with an increase in the space velocity of n-hexane. Thus, the amount of isohexanes under these conditions is 41.6% compared to 44.7% at the space velocity of n-hexane of 0.64 h⁻¹.

Table 4 - Isomerization of n-hexane on Pd /AlZrCaHMM + HM composite catalyst (space velocity 1.28 h⁻¹)

Cat.	T, °C	α, %	S _{C6} , %	S _{C6+} , %	Yields of reaction products,%					
					{C ₁ -C ₄ }	i-B	2MB	2,2 DMB	2MP	Σ C7
0,35% Pd	250	7,7	68,8	92,2		0,5	0,1	3,1	2,2	1,8
	300	40,1	78,3	98,8	0,1	0,1	0,3	17,0	14,4	8,2
	350	51,4	80,9	95,5	0,5	0,3	1,5	21,1	20,5	7,5

Reduction of the space velocity of n-hexane to 0.43 h⁻¹ slightly increases the isomerization activity and selectivity of this catalyst (Table 5) compared to the results at a feed space velocity of 1.28 h⁻¹. The yield of isohexanes at this space velocity of n-hexane at 350⁰C is 44.1%, which is close to the results obtained at a space velocity of 0.64 h⁻¹. Comparison of the results presented in Fig. 1 shows that the optimum space velocity for a Pd / AlZrCaHMM + HM catalyst can be considered to be 0.64 h⁻¹.

Table 5- Isomerization of n-hexane on 0.35% Pd / AlZrCaHMM + HM composite catalyst (space velocity 0.43 h⁻¹)

Cat.	T, °C	α, %	S _{C6} , %	S _{C6+} , %	Yields of reaction products,%					
					{C ₁ -C ₄ }	i-B	2MB	2,2DMB	2MP	Σ C7
0,35% Pd	250	21,8	67,9	100	-	-	-	7,8	7,0	7,0
	300	46,2	86,8	98,7	-	0,1	0,5	20,3	19,8	5,5
	350	53,7	82,1	94,0	0,7	0,4	2,1	23,5	20,6	6,4
	400	56,1	76,3	90,9	1,1	0,7	3,3	22,8	20,0	8,2

The dependence of the yield of isohexanes and isoheptanes on 0.35% Pd /AlZrCaHMM + HM on the temperature at a various space velocity of n-hexane is shown in Fig. 1, from which it can be seen that the yields of all isomers increase with increasing temperature and reach a maximum at 350⁰C. At all space velocities, the catalyst exhibits a sufficiently high isomerization activity with the formation of 41.6-44.7% isohexanes and 4.4-8.2% isoheptanes. The highest yields of isomers on this catalyst were observed at a space velocity equal to 0.64 h⁻¹.

To estimate the octane-raising properties of isomerizates obtained on a Pd / AlZrCaHMM + HM-catalyst, calculations of the increase of octane numbers (o.n.) based on an analysis of the products obtained by isomerization of n-hexane on this catalyst (figure 2). It can be seen from Fig. 2 that on all the catalysts studied, regardless of the space velocities of n-hexane, there is an increase in o.n. with an increase in temperature, which is associated with an increase in the yield of isomers under these conditions, especially disubstituted with high o.n. For a 0.35% Pd/AlZrCaHMM+HM-catalyst, a constant value of the o.n. increase is characteristic at 350-400⁰C. The data presented in Fig. 2, allow to draw a conclusion about the optimal space velocity of n-hexane, providing the maximum increase of o.n. on this catalyst. It is shown that for the 0.35% Pd / AlZr CaHMM + HM catalyst, the optimum space velocity is 0.64 h⁻¹. Increase o.n. on this catalyst at 350-400⁰C is 45.4-45.6 units.

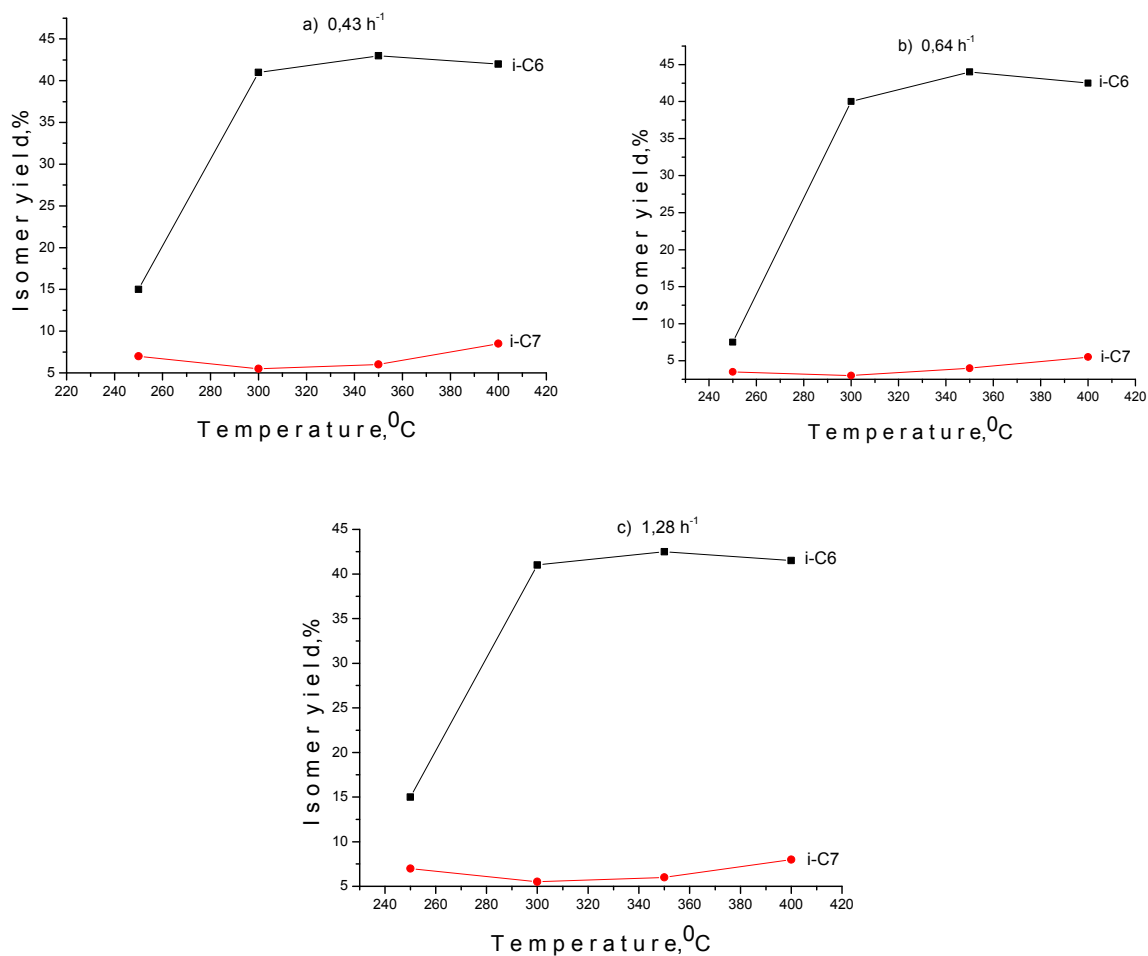


Figure 1 - The yields of isohexanes and isoheptanes on 0.35% Pd / AlZrCaHMM + HM catalyst as a functions of temperature at different space velocities: a) 0.43 h⁻¹, b) 0.64 h⁻¹, c) 1.28 h⁻¹

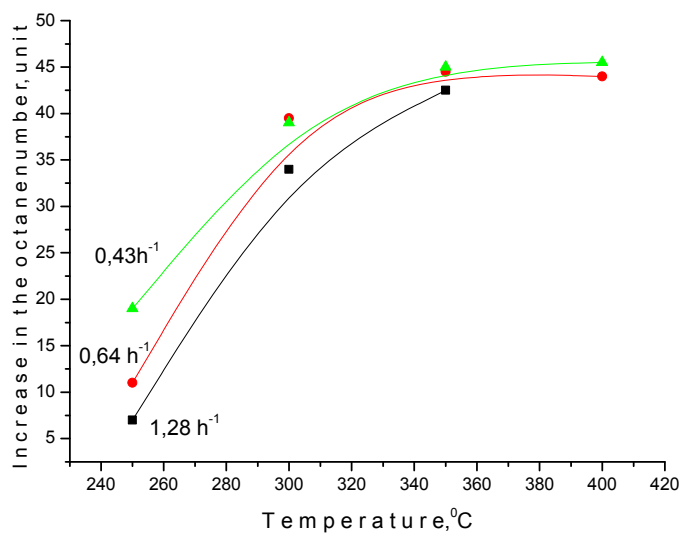


Figure 2 - Dependence of the increase in the octane number of the products obtained by isomerization of n-hexane over 0.35% Pd / AlZrCaHMM + HM on the temperature at different space velocities (1.28h⁻¹, 0.64 h⁻¹, 0.43 h⁻¹)

Conclusion

Thus, based on the analysis of the results obtained, it can be concluded that a sufficiently high level of n-hexane conversion, equal to 53.4-53.7%, with a high isomerizing activity of the mordenite-containing Pd catalyst to form 44.7% of mono- and disubstituted isohexanes and 4,4% isoheptanes is reached at a temperature of 350°C. The optimal space velocity of n-hexane (0.64 h⁻¹) were determined, at which the studied catalyst shows maximum isomerizing activity and maximum increase of octane numbers. Comparison with the data obtained on a 0.5% Pt-catalyst deposited on mordenite in H-form without a binder and on a Pt / SO₄ / ZrO₂ / Al₂O₃ catalyst [18,21] showed that these catalysts are significantly inferior to those developed by the selectivity the formation of isohexanes (83.0-86.0%) and the yields of disubstituted isohexanes. The correlation between isomerization activity and the number of medium and strong acid sites was revealed.

Acknowledgments

The work was carried out with the financial support of the Science Committee of the Ministry of Education and Science of the Targeted Financing Program (TFP 2018-2020) for scientific and technical program No. BR05236739.

REFERENCES

- [1] Yasakova E.A., Sitdikova A.V., Morozov A.N., Akhmetov F.F. (2001) Oil and gas technology [Technologii nefii i gasa] 2:3-9. (in Russian).
- [2] Agabekov V.E., Senkov G.M. (2006) Catalysis in industry [Kataliz v promyshlennosti] 5:31-41. (in Russian).
- [3] Shakun A.N., Fedorova M.L. (2014) Catalysis in industry [Kataliz v promyshlennosti] 5: 29-37. (in Russian).
- [4] Borutsky P.N., Kirillov A.V., Petrov V.V. (2014) Refining and petrochemistry [Neftepererabotka i neftechimiya] 1:5-8. (in Russian).
- [5] Zakarina N.A., Malimbayeva M.M., Shapovalov A.A., Grigorieva V.P. (2010) News of the NAS RK, series chemistry and technology [Izvestiya NAN RK, seriya khimii i tehnologii] 1:30-37. (in Russian).
- [6] Akurpekova A.K., Zakarina N.A., Akulova G.V., Dolekhanuly O., Zhumadullaev D.A. (2016) News of the NAS RK, series chemistry and technology [Izvestiya NAN RK, seriya khimii i tehnologii] 6: 23-31. (in Russian).
- [7] Zakarina N.A., Malimbayeva M.M., Akulova G.V. (2009) Reports of NAS RK [Doklady NAN RK] 1:12-16. (in Russian).
- [8] Zakarina N.A., Akulova G.V., Malimbaeva M.M. (2013) Pt- and Pd-catalysts on the Zr- and AlZr-pillared Tagan montmorillonite in the reaction of n-hexane isomerization. Proceedings of the 3 rd International Academic Conference, Louis, USA. P.3-6.
- [9] Mukhlenov I.P. (1989) The technology of catalysts. Chemistry, Leningrad branch. ISBN: 5-7245-0320-4.
- [10] Levinter M.E., Akhmetov S.A. (2002) Technology of deep oil and gas processing. Guilhem, Ufa. ISBN: 5-7501-0296-3.
- [11] Isaadi R., Garin F. (2003) Catalytic behavior of acid catalysts supported palladium: use of Al and Zr-pillared montmorillonite as supports, Applied Catal, 243:367-377. (in Eng).
- [12] Molina M.F., Molina R., Moreno S. (2005) Hydroconversion of heptane over a Colombian montmorillonite modified with mixed pillars of Al-Zr and Al-Si.
- [13] Catal. Today, 107-108:426-430. DOI: <https://doi.org/10.1016/J.cattod.2005.07.054> (in Eng).
- [14] Katdare S.P., Ramaswamy V., Ramaswamy A.V. (1999) Ultrasonication: a competitive method of intercalation for the preparation of alumina pillared montmorillonite, Catal. Today, 49: 313-320. (in Eng)
- [15] Figueras F., Mattrod-Bashi A., Fetter G. (1989) Preparation and thermal properties of Zr- intercalated clays, J.Catal, 119: 91-96. DOI: 10.1016/0021-9517(89)90137-1 (in Eng).
- [16] Zakarina N.A., Akurpekova A.K., Dolekhanuly O. (2016) News NAS RK, series chemistry and technology [Izvestiya of the NAN RK, seriya khimii i tehnologii] 5:104-109. (in Russian).
- [17] Zakarina N.A., Volkova L.D., Akurpekova A.K., Komashko L.V., Yasevich V.I. (2015) Oil refining and petrochemistry [Neftepererabotka i neftechimiya] 3: 21-23. (in Russian).
- [18] Gorshunova K.K., Travkina O.S., Pavlov M.L., Kutepov B.I., Kuvatova R.Z., Amineva N.A. (2013) Synthesis of granular zeolite of mordenite type without binders with a hierarchical porous structure, Journal of Applied Chemistry, 86: 1857-1862. DOI: 10.1134/S107042721312001X (in Eng).
- [19] Travkina O.S., Kuvatova R.Z., Pavlova I.N., Ahmed K.R., Akhmetov A.F., Kutepov B.I. (2016) Petroleum chemistry [Neftekhimiya] 56:41-45. (in Russian).
- [20] Smolikov M.D., Shkurenok V.A., Yablokova S.S., Kiryanov D.I., Doronin V.P., Sorokina T.P., Bikmetova L.I., Gulyaeva T.I., Paukstis E.A., Belyi A.S. (2016) Catalysis in industry [Kataliz v promyshlennosti] 16: 43-49. (in Russian)
- [21] Zakarina N.A., Akurpekova A.K., Djumabayeva L.S., Zhumadullaev D.A. (2017) News of the NAS RK, series chemistry and technology [Izvestiya NAN RK, seriya khimii i tehnologii] 5: 36-41. (in Russian).
- [22] Smolikov M.D., Dzhikha O.V., Zatulokina D.I., Kiryanov D.I., Belyi A.S. (2009) Isomerization of n-hexane on bifunctional Pt / SO₄ / ZrO₂ catalysts, Petroleum chemistry, 49: 488-495. DOI: 10.1134/S096554410906005X (in Eng).

Н.А. Закарина, О. Дәлелханұлы, Н.А. Корнаухова

Д.В.Сокольский атындағы «Жанармай, катализ және электрохимия институты» АҚ, Алматы, Қазақстан
**ТҮРЛЕНДІРІЛГЕН ТАҒАНДЫҚ МОНТМОРИЛЛОНИТКЕ ҚОНДЫРЫЛҒАН ЦЕОЛИТҚҰРАМДЫ
Pt-КАТАЛИЗАТОРЛАРДЫҢ ИЗОМЕРЛЕУШІ БЕЛСЕНДІЛІГІНЕ КӨЛЕМДІК
ЖЫЛДАМДЫҚ ПЕН ТЕМПЕРАТУРАНЫҢ ӘСЕРІ**

Аннотация. Мақалада Al және Zr-мен пилларирлеген және белсендірілген Ca формалы монтморилло-нитке қондырылған цеолитсіз және цеолитқұрамды Pt-катализаторлардың қ-гексан изомеризациясы бойынша алынған мәліметтері келтірілген. Композиттерге жасалған элементтік анализ белсендіру мен пилларирлеу процестерінде монтмориллониттегі сілтілік металдардың мөлшері азаятынын көрсетті. Мысалы, Pd / AlZr CaНММ + НМ-катализаторындағы натрий үлесі 0,08%-дан аспайды. Пилларирлеген соң бұл катализатордағы Zr мас.үлесі 9,34%.

Морденит енгізу қ-гексанның конверсиясын 1,5-3,5 есе арттыратыны және пайда болатын қосорынбасарлы диметилбутанның мөлшерін айтарлықтай көбейтетіні көрсетілді. Зерттелген катализаторлар максималды изомерлеуші белсенділік танытып 44,7% моно- және қосорынбасарлы изогександар мен 4,4% изогептан түзілетін қ-гексанның тиімді көлемдік жылдамдығы (0,64 сағ-1) анықталды. Pd-катализаторындағы қ-гексан изомерленуінің тиімді температурасы 350⁰С болды. Осы катализаторда 350-400⁰С кезінде октан санының өсуі 45,4 - 45,6 бірлікке тең.

Изомерлеуші белсенділігі мен орта және күшті қышқылды орталықтар санының арасындағы байланыстар анықталды.

Түйін сөздер: қ-гексан, изомерлеу, көлемдік жылдамдық, температура, селективтілік, қосорынбасарлы изомерлер, октан саны

Н.А. Закарина, О Дәлелханұлы, Н.А. Корнаухова

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

**ВЛИЯНИЕ ОБЪЕМНОЙ СКОРОСТИ И ТЕМПЕРАТУРЫ НА ИЗОМЕРИЗУЮЩУЮ
АКТИВНОСТЬ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ Pd-КАТАЛИЗАТОРОВ, НАНЕСЕННЫХ
НА МОДИФИЦИРОВАННЫЙ ТАГАНСКИЙ МОНТМОРИЛЛОНИТ**

Аннотация. В статье представлены данные об изомеризации n-гексана на бещеолитных и морденитсодержащих Pd-катализаторах, нанесенных на активированный и пилларированный Al-Zr монтмориллонит в Ca-форме. Элементарный анализ композитов показал, что содержание щелочных металлов в монтмориллонитах уменьшается в процессе активации и пилларирования по сравнению с исходным образцом глины. Например, содержание натрия в Pd / AlZr CaНММ + НМ-катализаторе не превышает 0,08%. После пилларирования среднее содержание Zr на этом катализаторе составляет 9,34 мас. %.

Было показано, что введение морденита способствует увеличению конверсии n-гексана в 1,5-3,5 раза и значительному увеличению количества дизамещенных изогексанов. Определена оптимальная объемная скорость подачи n-гексана (0,64 ч-1), при которой изученный Pd-катализатор показывает максимальную изомеризующую активность с образованием 44,7% моно- и дизамещенных изогексанов и 4,4% изогептанов. Оптимальная температура изомеризации n-гексана на Pd-катализаторе составляет 350⁰С. Увеличение октанового числа на этом катализаторе при 350-400⁰С составляет 45,4 - 45,6 единиц.

Выявлена корреляция между изомеризующей активностью и числом средних и сильных кислотных центров.

Ключевые слова: n-гексан, изомеризация, объемная скорость, температура, селективность, дизамещенные изомеры, октановое число.

Information about authors:

N.A. Zakarina - Doctor of Chemical Sciences, Professor, Head of the laboratory of oil processing technology of JSC «D.V. Sokolsky Institute of fuel, catalysis and electrochemistry», Almaty, Kazakhstan. Tel. +77014018953, e-mail: nelly_zakarina@rambler.ru;

O. Dolelkhanuly – master of chemical sciences, researcher of the laboratory of oil processing technology, JSC «D.V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry», Almaty, Kazakhstan. Tel. +77071983714, e-mail: orken_kz777@mail.ru;

N.A. Kornaukhova - Candidate of chemical sciences, the leading researcher of laboratory of oil processing technology, JSC «D.V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry», Almaty, Kazakhstan. Tel. +7772673778, e-mail: n_korn77@mail.ru.

МАЗМҰНЫ

<i>Байжуманова Т.С., Тунгатарова С.А., Ксандопуло Г., Жексенбаева З.Т., Сарсенова Р., Касымхан К., Кауменова Г., Айдарова А.О., Ержанов А.</i> Полиоксидті катализаторларда C ₃ -C ₄ коспасының каталитикалық тотығуы (ағылшын тілінде).....	6
<i>Калмаханова М.С., Масалимова Б.К., Тейшера Х.Г., Диас Туеста Ж.Л., Цой И.Г., Айдарова А.О.</i> 4-нитрофенолды аскынтотықпен тотықтыру үшін бағаналы сазбалшықтар негізіндегі цирконий катализаторларын алу (ағылшын тілінде).....	14
<i>Нурлыбекова А.К., Янг Е., Дюсебаева М.А., Абилов Ж.А., Жеңіс Ж.</i> <i>Ligularia Narypensis</i> химиялық құрамын зерттеу (ағылшын тілінде).....	22
<i>Умирбекова Ж.Т., Атчабарова А.А., Кишибаев К.К., Токпаев Р.Р., Нечипуренко С.В., Ефремов С.А., Ергешев А.Р., Гостева А.Н.</i> ҚР-ның энергетикалық шикізаты негізінде көміртекті материалдарды алу және физика-химиялық қасиеттерін зерттеу (ағылшын тілінде).....	30
<i>Адилбекова А.О., Омарова Қ.И., Абдрахманова Ш.</i> Модельді мұнай эмульсияларына ионды емес баз ТВИН-20 және ТВИН-80-нің дезэмульсиялау әсері (ағылшын тілінде).....	36
<i>Баешов А., Баешова А.К., Абдувалиева У.А.</i> Электрорафинациялау кезінде мыс ұнтақтарының түзілуіне купроиндардың әсері (ағылшын тілінде).....	43
<i>Амерханова Ш.К., Жұрынов М.Ж., Шляпов Р.М., Уәли А.С.</i> Негізгі флотацияда мыс-қорғасынды кенді натрий олеатымен ұжымды-таңдамалы байыту тиімділігінің анализі (ағылшын тілінде).....	51
<i>Амерханова Ш.К., Жұрынов М.Ж., Шляпов Р.М., Уәли А.С.</i> Натрий тиосульфаты негізіндегі композиттердің жылуды шоғырландыру термодинамикасына натрий селенаты мен теллуратының әсерін бағалау (ағылшын тілінде).....	58
<i>Закарин Н.А., Дәлелханұлы О., Корнаухова Н.А.</i> Түрлендірілген тағандық монтмориллонитке қондырылған цеолитқұрамды Pt-катализаторлардың изомерлеуші белсенділігіне көлемдік жылдамдық пен температураның әсері (ағылшын тілінде).....	64
<i>Мофа Н.Н., Садықов Б.С., Баккара А.Е., Приходько Н.Г., Лесбаев Б.Т., Мансуров З.А.</i> Алюминий және магний бөлшектерінің беттерін механохимиялық өңдеу режимінде модифицирлеу – жылусыйымды композиттер алу тәсілі (ағылшын тілінде).....	71
<i>Буканова А.С., Қайрлиева Ф.Б., Сақипова Л.Б., Панченко О.Ю., Қарабасова Н.А., Насиров Р.Н.</i> Д.И. Менделеевтің периодтық жүйесіндегі IV периодының байланыстырушы d-элементтері (ағылшын тілінде).....	80
<i>Нуркенов О.А., Ибраев М.К., Фазылов С.Д., Такибаева А.Т., Кулаков И.В., Туктыбаева А.Е.</i> Халкондар – биологиялық белсенді заттар синтезіндегі синтондар (ағылшын тілінде).....	85
<i>Жанымханова П.Ж., Ғабдуллин Е.М., Тұрмұхамбетов А.Ж., Әдекенов С.М.</i> <i>Aconitum L.</i> туыстас өсімдіктердің алкалоидты түрлері (ағылшын тілінде).....	99
<i>Калиманова Д.Ж., Калимукашева А.Д., Галимова Н.Ж.</i> Каспийдің солтүстік-шығыс бөлігінің геохимиялық зерттеулерінің нәтижелері (жайық өзені су түбі шөгінділеріндегі мұнай өнімдері).....	110
<i>Жанмолдаева Ж.К., Қадірбаева А.А., Сейтмағзимова Г.М., Алтыбаев Ж.М., Шапалов Ш.К.</i> Қос суперфосат негізінде органоминаралды тыңайтқышты дайындау әдісі бойынша	115
<i>Туребекова Г.З., Шапалов Ш.К., Алпамысова Г.Б., Исаев Ф.И., Бимбетова Г.Ж., Керімбаева К., Бостанова А.М., Есеналиев А.Е.</i> Мұнай өндіру мен мұнай өңдеу қалдықтарын шиналық резиналар өндірісінде ұтымды пайдалану мүмкіндігі	120

* * *

<i>Адилбекова А.О., Омарова Қ.И., Абдрахманова Ш.</i> Модельді мұнай эмульсияларына ионды емес баз ТВИН-20 және ТВИН-80-нің дезэмульсиялау әсері (орыс тілінде).....	125
<i>Баешов А., Баешова А.К., Абдувалиева У.А.</i> Электрорафинациялау кезінде мыс ұнтақтарының түзілуіне купроиндардың әсері (қазақ тілінде).....	132
<i>Мофа Н.Н., Садықов Б.С., Баккара А.Е., Приходько Н.Г., Лесбаев Б.Т., Мансуров З.А.</i> Алюминий және магний бөлшектерінің беттерін механохимиялық өңдеу режимінде модифицирлеу – жылусыйымды композиттер алу тәсілі (орыс тілінде).....	140
<i>Буканова А.С., Қайрлиева Ф.Б., Сақипова Л.Б., Панченко О.Ю., Қарабасова Н.А., Насиров Р.Н.</i> Д.И. Менделеевтің периодтық жүйесіндегі IV периодының байланыстырушы d-элементтері (орыс тілінде).....	150
<i>Нуркенов О.А., Ибраев М.К., Фазылов С.Д., Такибаева А.Т., Кулаков И.В., Туктыбаева А.Е.</i> Халкондар – биологиялық белсенді заттар синтезіндегі синтондар (қазақ тілінде).....	155
<i>Жанымханова П.Ж., Ғабдуллин Е.М., Тұрмұхамбетов А.Ж., Әдекенов С.М.</i> <i>Aconitum L.</i> туыстас өсімдіктердің алкалоидты түрлері (орыс тілінде).....	170

СОДЕРЖАНИЕ

<i>Байжуманова Т.С., Тунгатарова С.А., Ксандопуло Г., Жексенбаева З.Т., Сарсенова Р., Касымхан К., Кауменова Г., Айдарова А.О., Ержанов А.</i> Каталитическое окисление C ₃ -C ₄ смеси на полиоксидных катализаторах (на английском языке).....	6
<i>Калмаханова М.С., Масалимова Б.К., Тейшера Х.Г., Диас Туеста Ж.Л., Цой И.Г., Айдарова А.О.</i> Получение циркониевых катализаторов на основе столбчатых глин для пероксидного окисления 4-нитрофенола (на английском языке).....	14
<i>Нурлыбекова А.К., Янг Е., Дюсебаева М.А., Абилов Ж.А., Женис Ж.</i> Исследование химического состава <i>Ligularia Narupensis</i> (на английском языке).....	22
<i>Умирбекова Ж.Т., Атчабарова А.А., Кишибаев К.К., Токпаев Р.Р., Нечипуренко С.В., Ефремов С.А., Ергешев А.Р., Гостева А.Н.</i> Получение и исследование физико-химических свойств углеродных материалов на основе энергетического сырья РК (на английском языке).....	30
<i>Адильбекова А.О., Омарова К.И., Абдрахманова Ш.</i> Деэмульгирующее действие неионных ПАВ ТВИН-20 и ТВИН-80 на модельные нефтяные эмульсии (на английском языке).....	36
<i>Баешов А., Баешова А.К., Абдувалиева У.А.</i> Влияние купроионов на образование медных порошков при электрорафинировании меди (на английском языке).....	43
<i>Амерханова Ш.К., Журинов М.Ж., Шляпов Р. М., Уали А.С.</i> Анализ эффективности коллективно-селективного обогащения медно-свинцовой руды олеатом натрия в основной флотации (на английском языке).....	51
<i>Амерханова Ш.К., Журинов М.Ж., Шляпов Р. М., Уали А.С.</i> Оценка влияния селената и теллулата натрия на термодинамику аккумуляирования тепла композитами на основе тиосульфата натрия (на английском языке).....	58
<i>Закарина Н.А., Дәлелханұлы О., Корнаухова Н.А.</i> Влияние объемной скорости и температуры на изомеризующую активность цеолитсодержащих Pd-катализаторов, нанесенных на модифицированный Таганский монтмориллонит (на английском языке).....	64
<i>Мофа Н.Н., Садыков Б.С., Баккара А.Е., Приходько Н.Г., Лесбаев Б.Т., Мансуров З.А.</i> Модифицирование поверхности частиц алюминия и магния в режиме механохимической обработки – способ получения энергоемких композиций (на английском языке).....	71
<i>Буканова А.С., Кайрлиева Ф.Б., Сакипова Л.Б., Панченко О.Ю., Карабасова Н.А., Насиров Р.Н.</i> Связывающие d-элементы I-VIII группы 4-го периода периодической системы Д.И. Менделеева (на английском языке)	80
<i>Нуркенов О.А., Ибраев М.К., Фазылов С.Д., Кулаков И.В., Такибаева А.Т., Туктыбаева А.Е.</i> Халконы – синтоны в синтезе биологически активных веществ (на английском языке)	85
<i>Жанымханова П.Ж., Габдуллин Е.М., Турмухамбетов А.Ж., Адекенов С.М.</i> Алкалоидоносные виды рода <i>Aconitum</i> L. (на английском языке)	99
<i>Калиманова Д.Ж., Калимукашева А.Д., Галимова Н.Ж.</i> Результаты геохимических исследований северо-восточной части Каспия (нефтепродукты в донных отложениях в реки Урал).....	110
<i>Джанмолдаева Ж.К., Кадирбаева А.А., Сейтмагзимова Г.М., Алтыбаев Ж.М., Шапалов Ш.К.</i> По методу изготовления органоминерального удобрения на основе двойного суперфосфата.....	115
<i>Туребекова Г.З., Шапалов Ш.К., Алпамысова Г.Б., Исаев Г.И., Бимбетова Г.Ж., Керимбаева К., Бостанова А.М., Есеналиев А.Е.</i> Возможности рационального использования отходов нефтедобычи и нефтепереработки в производстве шинных резин.....	120
* * *	
<i>Адильбекова А.О., Омарова К.И., Абдрахманова Ш.</i> Деэмульгирующее действие неионных ПАВ ТВИН-20 и ТВИН-80 на модельные нефтяные эмульсии (на русском языке).....	125
<i>Баешов А., Баешова А.К., Абдувалиева У.А.</i> Влияние купроионов на образование медных порошков при электрорафинировании меди (на казахском языке).....	132
<i>Мофа Н.Н., Садыков Б.С., Баккара А.Е., Приходько Н.Г., Лесбаев Б.Т., Мансуров З.А.</i> Модифицирование поверхности частиц алюминия и магния в режиме механохимической обработки – способ получения энергоемких композиций (на русском языке).....	140
<i>Буканова А.С., Кайрлиева Ф.Б., Сакипова Л.Б., Панченко О.Ю., Карабасова Н.А., Насиров Р.Н.</i> Связывающие d-элементы I-VIII группы 4-го периода периодической системы Д.И. Менделеева (на русском языке)	150
<i>Нуркенов О.А., Ибраев М.К., Фазылов С.Д., Кулаков И.В., Такибаева А.Т., Туктыбаева А.Е.</i> Халконы – синтоны в синтезе биологически активных веществ (на казахском языке)	155
<i>Жанымханова П.Ж., Габдуллин Е.М., Турмухамбетов А.Ж., Адекенов С.М.</i> Алкалоидоносные виды рода <i>Aconitum</i> L. (на русском языке)	170

CONTENTS

<i>Baizhumanova T.S., Tungatarova S.A., Xanthopoulou G., Zheksenbaeva Z.T., Sarsenova R., Kassymkan K., Kaumenova G., Aidarova A.O., Erzhanov A.</i> Catalytic oxidation of a C ₃ -C ₄ Mixture on polyoxide catalysts (in English).....	6
<i>Kalmakhanova M.S., Massalimova B.K., Teixeira H.G., Diaz de Tuesta J.L., Tsoy I.G., Aidarova A.O.</i> Obtaining of zirconium catalysts based on pillared clays for peroxide oxidation of 4-nitrophenol (in English).....	14
<i>Nurlybekova A.K., Yang Ye., Dyusebaeva M.A., Abilov Zh. A., Jenis J.</i> Investigation of chemical constituents of <i>Ligularia Narynensis</i> (in English).....	22
<i>Umirbekova Zh.T., Atchabarova A.A., Kishibayev K.K., Tokpayev R.R., Nechipurenko S.V., Efremov S.A., Yergeshev A.R., Gosteva A.N.</i> The obtaining and investigation of physical and chemical properties of carbon materials based on power-generating raw materials RK (in English).....	30
<i>Adilbekova A.O., Omarova K.I., Abdrakhmanova Sh.</i> Demulsification effect of non-ionic surfactants TWEEN-20, TWEEN-80 on model water-in-oil emulsions (in English).....	36
<i>Bayeshov A., Bayeshova A.K., Abduvaliyeva U.A.</i> Influence of cuproions on copper powders formation in electrorefining of copper (in English).....	43
<i>Amerkhanova Sh.K., Zhurinov M.Zh., Shlyapov R. M., Uali A.S.</i> Analysis of efficiency of collective-selective copper-lead ore enrichment by sodium oleate in the main flotation (in English).....	51
<i>Amerkhanova Sh.K., Zhurinov M.Zh., Shlyapov R. M., Uali A.S.</i> Evaluation of the sodium selenite and tellurate to the thermodynamics of heat accumulation by composites based on sodium thiosulphate (in English).....	58
<i>Zakarina N.A., Dolelkhanyly O., Kornaukhova N.A.</i> Influence of space velocity and temperature on the isomerizing activity of zeolite-containing Pd- catalysts deposited on the pillared Tagan montmorillonite (in English).....	64
<i>Mofa N.N., Sadykov B.S., Bakkara A.E., Prikhodko N.G., Lesbayev B.T., Mansurov Z.A.</i> Modification of the surface of aluminum and magnesium particles under the conditions of mechanochemical treatment as a method of obtaining energy-intensive compositions (in English).....	71
<i>Bukanova A.S., Kairlieva F.B., Sakipova L.B., Panchenko O.Y., Karabasova N.A., Nasirov R.N.</i> Binding d-elements of group VIII of the 4 th period of the periodic system (in English)	80
<i>Nurkenov O.A., Ibrayev M.K., Fazylov S.D., Takibayeva A.T., Kulakov I.V., Tuptybayeva A.E.</i> Chalcones-synthons in synthesizing biologically active matters (in English).....	85
<i>Zhanymkhanova P.Zh., Gabdullin E.M., Turmukhambetov A.Zh., Adekenov S.M.</i> Alkaloid-bearing species of the genus <i>Aconitum</i> L. (in English).....	99
<i>Kalimanova D.Zh., Kalimukasheva A.D., Galimova N.Zh.</i> Results of geochemical investigations of the north-eastern part of caspian (oil products in the donal deposits in the ural river).....	110
<i>Dzhanmuldaeva Zh. K., Kadirbaeva A.A., Seitmagzimova G.M., Altybayev Zh.M., Shapalov Sh.K.</i> On the method of manufacture of organomineral fertilizer based on double superphosphate.....	115
<i>Turebekova G.Z., Shapalov Sh.K., Alpamysova G.B., Issayev G. I., Bimbetova G.Zh., Kerimbayeva K., Bostanova A.M., Yessenaliyev A.E.</i> The opportunities of the rational use of the waste of oil production and oil refining in the manufacture of tire rubber.....	120
* * *	
<i>Adilbekova A.O., Omarova K.I., Abdrakhmanova Sh.</i> Demulsification effect of non-ionic surfactants TWEEN-20, TWEEN-80 on model water-in-oil emulsions (in Russian).....	125
<i>Bayeshov A., Bayeshova A.K., Abduvaliyeva U.A.</i> Influence of cuproions on copper powders formation in electrorefining of copper (in Kazakh).....	132
<i>Mofa N.N., Sadykov B.S., Bakkara A.E., Prikhodko N.G., Lesbayev B.T., Mansurov Z.A.</i> Modification of the surface of aluminum and magnesium particles under the conditions of mechanochemical treatment as a method of obtaining energy-intensive compositions (in English).....	140
<i>Bukanova A.S., Kairlieva F.B., Sakipova L.B., Panchenko O.Y., Karabasova N.A., Nasirov R.N.</i> Binding d-elements of group VIII of the 4 th period of the periodic system (in Russian).....	150
<i>Nurkenov O.A., Ibrayev M.K., Fazylov S.D., Takibayeva A.T., Kulakov I.V., Tuptybayeva A.E.</i> Chalcones-synthons in synthesizing biologically active matters (in Kazakh).....	155
<i>Zhanymkhanova P.Zh., Gabdullin E.M., Turmukhambetov A.Zh., Adekenov S.M.</i> Alkaloid-bearing species of the genus <i>Aconitum</i> L. (in Russian).....	170

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, Аленов Д.С.*
Верстка на компьютере *А.М. Кульгинбаевой*

Подписано в печать 04.08.2018.
Формат 60x88¹/₈. Бумага офсетная. Печать – ризограф.
11,5 п.л. Тираж 300. Заказ 4.