

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»

SERIES
CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

1 (445)

JANUARY – FEBRUARY 2021

PUBLISHED SINCE JANUARY 1947

PUBLISHED 6 TIMES A YEAR

ALMATY, NAS RK

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)
Башов А.Б. проф., академик (Қазақстан)
Бүркітбаев М.М. проф., академик (Қазақстан)
Воротынцев М.А. проф., академик (Ресей)
Газалиев А.М. 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)
Рахимов К.Д. проф., академик (Қазақстан)
Рудик В. проф., академик (Молдова)
Стрельцов Е. проф. (Белорус)
Тельтаев Б.Б. проф., академик (Қазақстан)
Тулеуов Б.И. проф., академик (Қазақстан)
Фазылов С.Д. проф., академик (Қазақстан)
Фарзалиев В. проф., академик (Әзірбайжан)
Халиков Д.Х. проф., академик (Тәжікстан)

«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 Ақпарат және қоғамдық даму министрлігінің Ақпарат комитетінде 29.07.2020 ж. берілген № KZ66VPY00025419 мерзімдік басылым тіркеуіне қойылу туралы куәлік.

Тақырыптық бағыты: *химия және жаңа материалдар технологиясы саласындағы басым ғылыми зерттеулерді жариялау.*

Мерзімділігі: жылына 6 рет.

Тиражы: 300 дана.

Редакцияның мекенжайы: 050010, Алматы қ., Шевченко көш., 28; 219, 220 бөл.; тел.: 272-13-19; 272-13-18,

<http://chemistry-technology.kz/index.php/en/arhiv>

© Қазақстан Республикасының Ұлттық ғылым академиясы, 2021

Редакцияның мекенжайы: 050100, Алматы қ., Қонаев к-сі, 142, «Д. В. Сокольский атындағы отын, катализ және электрохимия институты» АҚ, каб. 310, тел. 291-62-80, факс 291-57-22, e-mail:orgcat@nursat.kz

Типографияның мекенжайы: «NurNaz GRACE», Алматы қ., Рысқұлов көш., 103.

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

Редакционная коллегия:

Агабеков В.Е. проф., академик (Беларусь)
Баешов А.Б. проф., академик (Казахстан)
Буркитбаев М.М. проф., академик (Казахстан)
Воротынцев М.А. проф., академик (Россия)
Газалиев А.М. 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)
Рахимов К.Д. проф., академик (Казахстан)
Рудик В. проф., академик (Молдова)
Стрельцов Е. проф. (Беларусь)
Тельтаев Б.Б. проф., академик (Казахстан)
Тулеуов Б.И. проф., академик (Казахстан)
Фазылов С.Д. проф., академик (Казахстан)
Фарзалиев В. проф., академик (Азербайджан)
Халиков Д.Х. проф., академик (Таджикистан)

«Известия НАН РК. Серия химии и технологий».

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 Министерства информации и общественного развития Республики Казахстан № KZ66VPY00025419, выданное 29.07.2020 г.

Тематическая направленность: *публикация приоритетных научных исследований в области химии и технологий новых материалов.*

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://chemistry-technology.kz/index.php/en/arhiv>

© Национальная академия наук Республики Казахстан, 2021

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

Адрес типографии: «NurNaz GRACE», г. Алматы, ул. Рыскулова, 103.

Editor in chief

doctor of chemistry, professor, academician of NAS RK

M.Zh. Zhurinov

Editorial board:

Agabekov V.Ye. prof., academician (Belarus)
Bayeshov A.B. prof., academician (Kazakhstan)
Burkitbayev M.M. prof., academician (Kazakhstan)
Vorotyntsev M.A. prof., academician (Russia)
Gazaliyev A.M. 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)
Rakhimov K.D. prof., academician (Kazakhstan)
Rudik V. prof., academician (Moldova)
Streltsov Ye. prof. (Belarus)
Teltaev B.B. prof., akademik (Kazakhstan)
Tuleuov B.I. prof., akademik (Kazakhstan)
Fazylov S.D. prof., akademik (Kazakhstan)
Farzaliyev V. prof., academician (Azerbaijan)
Khalikov D.Kh. prof., academician (Tadjikistan)

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 periodical printed publication in the Committee of information of the Ministry of Information and Social Development of the Republic of Kazakhstan No. **KZ66VPY00025419**, issued 29.07.2020.

Thematic scope: *publication of priority research in the field of chemistry and technology of new materials*

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://chemistry-technology.kz/index.php/en/arhiv>

© National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan, 2021

Editorial address: JSC «D.V. Sokolsky institute of fuel, catalysis and electrochemistry», 142, Kunayev str., of. 310, Almaty, 050100, tel. 291-62-80, fax 291-57-22, e-mail: orgcat@nursat.kz

Address of printing house: «NurNaz GRACE», 103, Ryskulov str, Almaty.

NEWS

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

ISSN 2224-5286

Volume 1, Number 445 (2021), 55 – 65

<https://doi.org/10.32014/2021.2518-1491.7>

УДК 665. 658.4; 546.76

МРНТИ 31.15.27;

**Р. О. Орынбасар¹, Е. А. Аубакиров¹, А. К. Жумабекова²,
Л. К. Тастанова³, Г. Д. Закумбаева⁴, Б. Т. Туктин⁴**¹Аль-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық Университеті, Алматы, Қазақстан;²Қозыбаев атындағы Солтүстік Қазақстан университеті, Петропавл, Қазақстан;³Қ. Жұбанов атындағы Ақтөбе өңірлік университеті, Ақтөбе, Қазақстан;⁴Д. В. Сокольский атындағы отын, катализ және электрохимия институты, Алматы, Қазақстан.

E-mail: raihan_06_79@mail.ru (correspondent author), ermek.aubakirov@kaznu.kz,

zhumabekova_ak@mail.ru, lyazzatt@mail.ru, tuktin_balga@mail.ru, g.d.zakumbaeva@gmail.ru

**СҰЙЫТЫЛҒАН МҰНАЙ ГАЗДАРЫН МОНО-
ЖӘНЕ БИМЕТАЛДЫҚ КАТАЛИЗАТОРЛАРДА ӨНДЕУ**

Андатпа. Ұсынылып отырған жұмыста сұйытылған мұнай газдарының өндірілу аймақтары мен кенорындардағы қоры қысқаша келтірілген. Сұйытылған көмірсутектік газдардың қолданылу саласы, олардың каталитикалық өзгеріске ұшырауы, өнімдер алудағы маңыздылығы сипатталған. Нанокұрылымды және наноөлшемді катализаторлардың катализ процестерінде кеңінен қолданылуы мен олардың қасиеттері әдеби шолулар бойынша келтірілді. Cr/SiO₂ негізіндегі моно - және биметалдық катализаторлар қатысында C₃-C₄-алкандардың өзгеруі қарастырылады. Электрондық микроскоп әдісімен лантанмен модифицирленген катализатор құрамындағы хромның әртүрлі жоғары дисперсті оксидтері, олардың бір-бірімен және тасымалдаушымен өзара әрекеттесетіндігі, сонымен қатар электрондық парамагниттік резонанс мәліметтеріне сәйкес хромның бес- және үш валентті күйде болатындығы анықталды. Моно- және биметалдық катализаторларға физикалық-химиялық әдістермен: ИҚ-спектроскопия, микродифракцияны қолдана отырып, электронды микроскопия (ЭМ), ЭПР зерттеулер жүргізілген. Жұмысты жүргізу кезінде монометалдық катализаторлар хром мөлшері 2-10% масс. аралығында, биметалдық лантан-хром құрамды катализатор 1/1 қатынаста 5% La-Cr/SiO₂ түрінде дайындалды, процесс температурасы 400-ден 650⁰С-ке дейін жүреді.

Лантанды енгізу C₃-C₄ – алкандардың дегидрлеу реакциясында белсенділігі төмен LaCrO₃, LaCrO₄ қосылыстарының түзілуіне әкеледі. Олефиндердің максималды шығымы C₂-C₄ – 39,2%, яғни пропиленнің жоғары мөлшерде түзілуі 5% Cr/SiO₂ қатысуымен байқалды.

Түйін сөздер: катализатор, хром, лантан, сұйытылған көмірсутек газы, микродифракция, конверсия, олефиндер.

Қазақстанда сұйытылған мұнай газдарын 10 негізгі өндіріс өндіреді. Негізгі үш мұнай өндеу зауыттарымен (МӨЗ) қатар сұйытылған газдарды «Теңізшевройл» ЖШС, «СНПС-Ақтөбе-мұнайгаз» АҚ, «ҚазГӨЗ» ЖШС, «СП «ҚазГерМұнай» ЖШС және т.б. өндіреді [1].

Қазақстандағы газ қоры 1,3 трлн. м³, бұл Қазақстанға осы көрсеткіш бойынша әлемде 22-орынды және Тәуелсіз Мемлекеттер Достастығы (бұдан әрі – ТМД) елдері арасында Ресей мен Түрікменстаннан кейінгі 3-орынды иеленуге мүмкіндік береді. Барлық зерттелген газ қорларының шамамен 98%-ы Қазақстанның батысында шоғырланған, 87%-дан астамы ірі мұнай мен газды (Теңіз, Қашаған, Королевское, Жаңажол) және мұнай мен газ конденсатты (Қарашығанақ, Иманшевское) кен орындарынан алынады.

2030 жылдан кейін Теңіз және Қарашығанақта сұйық көмірсутектер өндірісі төмендей бастайды, бұл қайта айдау кезінде газға деген сұраныстың төмендеуіне әкеледі деп болжануда. Осы кезеңнен бастап Қазақстан Республикасында тауарлық газ өндіру көлемі едәуір ұлғаяды және 2050 жылға қарай жылына шамамен 40 млрд м³ құрайды. Газды қайта өндеу көлемінің өсу әлеуеті

оны жер қабатына кері айдау үшін пайдалану қажеттілігімен шектеліп отыр. Бұл көмірсутек шикізаты кен орындарын игеру схемаларын оңтайландыру бойынша одан әрі жұмыс жүргізудің маңыздылығын негіздейді.

2019 жылдың маусым айында Атырау облысында қуаттылығы жылына 500 мың тонна, құны 2,6 миллиард долларды құрайтын полипропилен өндірісі бойынша ірі жобаның құрылысы басталды. 2021 жылы іске қосылады деп күтілуде. Әлемдік деңгейдегі стратегиялық серіктеспен (Borealis) қуаттылығы жылына 1,25 миллион тонна полиэтилен өндірісі бойынша жоба басталды [2].

Сұйытылған мұнай газдарын каталитикалық өңдеу өзекті болып табылады. Өртүрлі тасымалдағыштарға отырғызылған, өртүрлі модифицирлеуші үстемелер қосылған монометалдық катализаторлар гидрлеу, дегидрлеу, полимерлену және СО конверсиялау процестерінде зерттелді [3-9]. Көптеген ауыспалы металдар мен олардың қосылыстары өндірісте, химияда, металлургияда, медицинада кеңінен қолданылады. Өнеркәсіптік никель өсімдік майлары мен қанықпаған органикалық қосылыстарды гидрогенизациялауға арналған хром катализаторы ретінде кеңінен танымал [3-5]. Жұмыста [7] көміртегі оксидінің $ZnO \cdot Cr_2O_3$ - су буының қатысуымен катализаторға айналуы зерттелді, бұл кокстың шөгуін азайтады [8-11]. Авторлары құрамында хромы бар дегидрлеу катализаторлары, соның ішінде Cr/Al_2O_3 қасиеттеріне жүйелік талдау жүргізген. Бұл жұмыстарда бу фазасында механикалық беріктігі жоғары оңтайлы тасымалдаушыларды таңдауға үлкен көңіл бөлінеді. Хромалюмосиликатты катализатор этилен полимерлену реакциясында белсенді [12]. Құрамында $\Sigma C_3(0,7-2,5\%)$, $i-C_4H_{10}(5,2-9,6\%)$, $i-C_4H_8(5,2-9,6\%)$ изобутанды фракцияны дегидрлеу кезінде КДИ маркалы микросфералық алюминий-хром катализаторының $575-585^\circ C$ аралығында температурасын өзгерте отырып пилоттық сынақтары жүргізілді [13]. Өндірістік катализаторлар КАТ-1 және КАТ-2 (24-26т) құрамына КДИ катализаторын енгізу температураның 584 -тен $575-579^\circ C$ -қа дейін төмендеуімен изобутен шығымын $2-4\%$ -ға жоғарылатуды қамтамасыз етті [13]. Авторлар изобутанның конверсиясын және изобутиленнің шығымын катализатордағы $Cr(VI)$ құрамымен байланыстырады, оның оңтайлы концентрациясы $0,4-0,8\%$ мас. құрайды.

Соңғы жылдары нанокатализаторларды синтездеуге және зерттеуге деген қызығушылық арта түсуде, дегенмен бұл мәселе өткен ғасырдың $70-80$ жылдарында кеңінен талқыланды [14-18]. Атап айтқанда, Ван Хардвелд және қызметкерлерімен көлемі 10 нм-ге дейін төмен кристалдардың беткі қабаты ірі кристаллиттің түзілімінен ерекшеленетіндігі көрсетілген [17].

Өлшемі $4,0-1,5$ нм атомдардың бетіндегі координациясы өзгереді. Бұл салада кластерлер мен ұсақ бөлшектердің қасиеттерін дайындау және зерттеу әдістеріне көп көңіл бөлінетін жұмысқа назар аударылады [14]. Автор [14] олардың құрамындағы екіден бірнеше жүзге дейін атомдардан тұратын агрегаттарды кластерлер деп атауға болады деп санайды. Құрылымдық жағынан сезімтал және құрылымдық жағынан кристалдың өлшеміне сезімтал емес каталитикалық реакцияларға айтарлықтай назар аударылды [15, 16]. Шолу кезінде [18] нанокұрылымды және наноөлшемді катализаторларды дайындау және зерттеу саласындағы жетістіктер және олардың катализ процестеріндегі қасиеттері қазіргі жағдайда қарастырылады.

Бұл жұмыста су буының қатысуымен C_3-C_4 - алкандарын дегидрлеу кезінде құрамында хромы бар жүйелердің дисперсиясына, химиялық күйіне және белсенділігіне ықпал ететін қоспаға әсер ететін катализаторды алдын-ала өңдеу жағдайлары мен шарттары зерттелді. Хром бөлшектерінің мөлшері, оның химиялық күйі, әсері және катализатордың қасиеттері әдебиетте аз зерттелген.

Эксперименттік бөлім. Cr/SiO_2 және $La-Cr/SiO_2$ - катализаторларды синтездеу үшін силикагель ($S_{менш.} = 317,9$ м²/г) қолданылды. Катализаторлар силикагель түйіршіктерін ($d=2,0-2,5$ мм) $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ және $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ тұздарының сулы ерітінділерімен сіндіріп, кейіннен буландырып, $150^\circ C$ (4 сағат) кептіріп және 400 -ден $550^\circ C$ -қа дейінгі температурада күйдіру арқылы дайындалды.

Бөлшектердің дисперстілігі мен фазалық құрамы қыздыру температурасы мен хром құрамына байланысты электрондық микроскопия және репликалардағы экстракциясы бар микродифракция әдістерімен анықталды. Нәтижелері 1-кестеде келтірілген.

Катализаторлардың ұнтақ тәрізді, поликристалды үлгілеріне JES-ME-3x (Жапония) радио спектрометрінде ЭПР-спектроскопиялық зерттеулер жүргізілді. 50 мг бірдей үлгілердің спектрлері ауадағы бөлме температурасында тіркелді. SiO_2 және Cr/SiO_2 өлшеу үшін катализаторлар ұсақ дисперсті күйге ауыстырылды, ұнтақ үлгілері (50 мг) стандартты түтіктерге орналастырылды. Салыстыру үшін үлгі спектрлерін жазу бірдей спектрометр параметрлері бойынша жүргізілді [12,19].

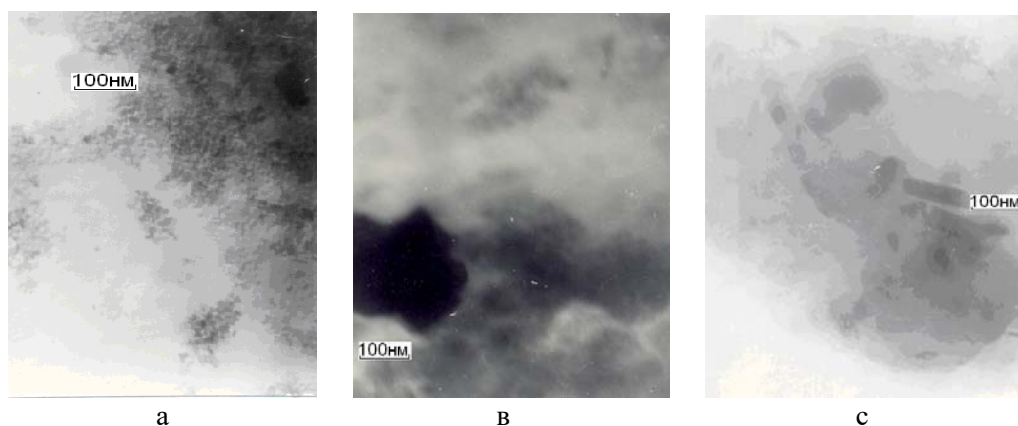
1-кесте – Хромқұрамды катализаторлардың 8 сызықтар бойынша есептелген және стандартты жазықтық аралық арақашықтығы

№	Формула	Сақиналар/ рефлекстер	D есептелген	JCPDS бойынша D стандартты, 1986 г.	№ карточкалар
Cr/SiO ₂					
1	Cr ₂ O ₃ Eskolaite	сақина	3,68;2,71; 2,52; 2,23; 1,86; 1,7;1,46; 1,26	<u>3,63</u> ; <u>2,67</u> ; <u>2,48</u> <u>2,18</u> ; <u>1,82</u> ; 1,6;1,47; 1,43	6-504
2	CrOOH	рефлекс	3,18; 2,56; 2,32;2,24; 2,05; <u>1,72</u> ; 1,51; 1,16	<u>3,22</u> ; <u>2,53</u> ; 2,43;2,15; <u>1,72</u> ; 1,64;1,42	20-312
3	Cr ₂ SiO ₄	рефлекс	2,75;2,17;2,58;2,17;1,8;1,75;1,6;1 52;1,48;	<u>2,7</u> ; <u>2,54</u> ; 2,4; 2,04; <u>1,84</u> ; <u>1,61</u> ; <u>1,39</u> ; <u>1,2</u>	27-129
4	CrO смесь	рефлекс	1,36; 1,26; 1,18;	<u>2,82</u> ; <u>2,59</u> ; 2,44; <u>2,26</u> ; 2,04; 1,9; 1,77	18-254
5	Cr ₂ O ₃ ірі кристалдар skolaite	рефлекс	3,63; 2,97; 2,57; 2,16;1,87; 1,75; 1,67; 1,43; 1,15;1,04;	<u>3,63</u> ; 2,67; 2,48; <u>2,18</u> ; <u>1,82</u> ; <u>1,6</u> ; 1,47; <u>1,43</u> ;	6-504
Cr-La/SiO ₂					
1	LaCrO ₄	рефлекстерден тұратын сақина	3,71; 3,64; 3,28;2,69; 2,56; 2,21; 2,07;1,99; 1,85; 1,49; 1,25	<u>3,64</u> ; 3,43; <u>3,22</u> ; 2,97; <u>2,57</u> ; <u>2,24</u> ; <u>2,02</u> ; <u>1,95</u> ;	36-93
2	CrSi ₂ смесь			<u>3,29</u> ; 2,45; <u>2,21</u> ; 2,12; <u>2,09</u> ; <u>1,82</u> ; 1,29; <u>1,25</u> ;	35-981
3	Cr ₂ O ₃ Eskolaite			<u>3,63</u> ; <u>2,67</u> ; 2,48; <u>2,18</u> ; <u>1,82</u> ; 1,67; 1,47; 1,43;	6-504
4	LaCrO ₄	диффузиялық сақина		<u>3,49</u> ; <u>3,18</u> ; 3,01; 2,9; 2,49; 2,23; <u>2,16</u> ; 1,36;	33-703
5	La ₂ O ₃		3,54;3,48; 3,26;3,19; 2,1; 2,06	3,51; <u>3,21</u> ; 3,08; 2,37; <u>2,03</u> ; 1,83; 1,71; 1,70;	24-554
6	CrOOH	сақина	3,28; 2,1-1,99; 1,68	<u>3,22</u> ; 2,53; 2,43; <u>2,15</u> ; 1,72; <u>1,64</u> ; 1,61; 1,42	20-312
7	Cr ₃ Si			<u>3,22</u> ; 2,28; <u>2,04</u> ; 1,86; 1,26; 1,22; 0,99; 0,85	7-186
8	CrSi ₂			<u>3,29</u> ; 2,45; 2,21; 2,12; <u>2,09</u> ; 1,82; 1,29; 1,25;	35-981
9	Cr ₃ O ₄	рефлекс	4,23; 2,83; 2,56; 2,1; 1,65; 1,47; 1,41;1,31; 1,28; 1,22; 1,17; 1,1;	4,7; <u>2,86</u> ; <u>2,54</u> ; <u>2,16</u> ; <u>1,66</u> ; 1,53; 1,43; <u>1,28</u> ;	12-559
10	LaCrO ₃	рефлекстерден тұратын сақина	3,71;2,75; 2,57; 2,47; 2,24; 1,83; 1,74;1,51; 1,49; 1,37; 1,17; 1,12	3,89; <u>2,76</u> ; 2,75; 2,74; <u>2,24</u> ; 1,94; 1,59; <u>1,58</u> ;	33-701
11	Cr ₂ SiO ₄ қоспа			<u>2,7</u> ; <u>2,54</u> ; <u>2,4</u> ; 2,04; <u>1,84</u> ; 1,61; <u>1,39</u> ; <u>1,2</u> ;	27-1129
12	Cr ₂ O ₃ Eskolaite			3,63; 2,67; 2,48; 2,18; 1,82; 1,67; 1,47; 1,43;	6-504
13	CrO	симметриялы к рефлекстер	2,83; 2,69; 2,56; 2,29; 1,49; 1,34;	<u>2,82</u> ; <u>2,69</u> ; 2,44; <u>2,26</u> ;1,77; 0,0	8-254

2% Cr/SiO₂ катализатор орталықтарының табиғаты СО сынақ молекуласының адсорбциясы бойынша ИҚ-спектроскопия әдісімен зерттелді. Спектрлер SPECORD-IR-75 құрылғысында 4000-400 см⁻¹ жиілік интервалында жазылды [20]. Катализатордың үлгілері тығыздығы тікбұрышты дискілерге (60-120 мг/см²) нығыздалды және вакуумдық қондырғыға қосылған реактор түтігіне орналастырылды. Катализатордағы СО адсорбциясы әртүрлі температурада жүргізілді. Өткізу қабатының қалыңдығын таңдағаннан кейін, таблетка газдинамикалық термодесорбциялық қондырғыға қосылған арнайы кюветаға орналастырылды. Әрбір тәжірибе алдында катализатор газ ағынында стандартты түрде өңделді: O₂ (300°C, 30 минут), He немесе Ar (350°C, 15 минут), H₂ (350°C, 60 минут) және сутегі ағынында 25°C дейін салқындатылды. Содан кейін белгілі бір температурада СО адсорбциясы бойынша зерттеу жүргізілді. ИҚ спектрін тіркемес бұрын газ фазасынан вакуумдау арқылы СО алынып тасталды. Жоғары нәтижелер алу үшін катализатор ± 2%-дан аспайтын сіңіру жолағының қарқындылығын шашырату белгіленгенге дейін жоғарыда сипатталған циклдармен (5-10) өңдеу арқылы алдын ала тұрақтандырылды [21].

Синтезделген катализаторлардағы сұйытылған мұнай газының (СМГ) өзгеріске ұшырау реакциясын зерттеу кварц реакторында су буының қатысында 400-650°C температуралық интервалда жүргізілді (P=150 мм сын.бағ.). СМГ алынған өнімдер "Supelco" фирмасының γ -алюминий оксидімен толтырылған шыны колонкасы бар хроматографта талданды, тасымалдаушы газ-аргон.

Нәтижелер және оларды талдау. Күйдіру температурасын өзгерте отырып моно- және биметалл хромды катализаторларды дайындау жағдайларының дисперстілік пен құрылымға әсерін микродифракцияны қолдана отырып, электронды микроскопиялық (ЭМ) әдіспен зерттелді (1- және 2-сурет, 1-кесте).



1-сурет – 550°C-та күйдірілген 5%Cr/SiO₂(а,в,с) катализатордың электронды-микроскопиялық түсірілімдері (120 000 үлкейтілген)

1а-суретінен 5% Cr/SiO₂ катализаторында 50 Å хром бөлшектерінің үлкен кластері бар екенін көруге болады, бұл микродифракция мәліметтері бойынша Cr₂O₃ (JCPDS,38-1479) сәйкес келеді, 1в-суреттен борпылдақ қабыршақты бөлшектердің агрегаттары табылды (d=200Å), ол CrOОН қосылысын білдіреді (JCPDS, 20-32), сондай-ақ 1с-суреттен Cr₂SiO₄ (JCPDS, 27-129) қосылысы ретінде сипатталған (D=300-400Å) ұзартылған пішінді мөлдір кристалдар нақты көруге болады. 400-550°C температурада ауада күйдірілген 5%Cr/SiO₂ катализаторының 2-кестедегі ЭМ-өлшеу нәтижелерінен катализатор өзінің генезисі кезінде айтарлықтай өзгеріске ұшырайтындығын көруге болады. 400°C температурада катализатордан келесі хром қосылыстары табылды: Cr₂O₃ (≤500Å), CrO₃ (150-200Å), CrO₂ (100Å) және CrOОН (70-80Å), яғни Cr (III), Cr (IV), Cr (VI) болады.

2-кесте – 5% Cr / SiO₂ катализаторындағы хромның және дисперсияның фазалық күйінің күйдіру температурасына тәуелділігі

Күйдіру температурасы, °C	Дисперстілігі, Å					
	Cr ₂ O ₃	CrO ₃	CrO ₂	CrO	CrOОН	Cr ₂ SiO ₄
400	≤ 500	150-200	100	–	70-80	–
450	–	–	–	100	>100	–
500	50-100	–	–	30	–	–
550	50	–	–	–	200	300–400

Генезис процесінде хром қосылыстары түрлендіру нәтижесінде 450°C температурада CrO (D = 100 Å) және CrOОН (D > 100 Å) екі құрылымды, ал 500°C - Cr₂O₃ (D = 50-100 Å) және CrO (D = 30Å) құрайды. Күйдіру температурасының 550°C дейін жоғарылауы Cr₂O₃ (50 Å) басым түзілуіне, CrOОН бөлшектерінің 200 Å дейін ұлғаюына және хром силикатының түзілуіне әкеледі (2-кесте). 2-кестедегі мәліметтер бойынша күйдіру температурасына қарамастан (400-550°C), хромның нанобөлшектері, әдетте, әртүрлі валенттік күйлерде түзіледі. Алайда Cr(VI) 400°C-қа тең t_{күйд} кезінде ғана табылды. Күйдіру температурасының жоғарылауымен беткі атомдардың дисперсиясы мен миграциясы хромның әр түрлі күйлерінің пайда болуымен жүреді, олар (550°C) қатаң

жағдайда тасымалдағышпен әрекеттесетін Cr_2SiO_4 қосылысына айналады. Тұрақты жоғары дисперсті формада - Cr_2O_3 және CrOOH сақталады.

Cr/SiO_2 катализаторларының фазалық құрамы мен дисперсиясы ($t_{\text{күйд}} = 550^\circ\text{C}$) хром құрамына байланысты (3-кесте). ЭМ әдісімен хром концентрациясын 2-ден 10%-ке дейін жоғарылатқанда бөлшектердің дисперсиясы кең аралықтарда өзгеріп, микродифракцияға сәйкес әртүрлі қосылыстар түзеді.

3-кесте – Фазалық құрамның және дисперсияның Cr / SiO_2 -катализаторлардағы хром құрамына тәуелділігі ($t_{\text{күйд}} = 550^\circ\text{C}$)

Cr мөлшері, %	Дисперстілігі, Å					
	Cr_2O_3	CrO	Cr_2O_5	$\text{Cr}_3\text{O}_8 + \text{Cr}_2\text{O}_3$	CrOOH	Cr_2SiO_4
2	80	CrO/ Cr_2SiO_4 500-1500	$\text{Cr}_2\text{O}_5/\text{Cr}_2\text{SiO}_4 > 400$	–	–	–
5	50	–	–	–	200	300-400
7	100	–	–	70	–	–
10	–	300	–	–	80–100	–

Ірі агрегаттар (400-1500Å) 2% Cr/SiO_2 -де кездеседі, Cr_2SiO_4 бетінде CrO(II) және $\text{Cr}_2\text{O}_5(\text{V})$ локализацияланған, сонымен қатар Cr_2O_3 (80Å) жоғары дисперсті күйде болады. Катализаторда хром мөлшері $>5\%$ жоғарылаған сайын, генезис Cr_2SiO_4 жоғалады. 7% Cr/SiO_2 , Cr_2O_3 ($D = 100\text{Å}$) құрылымы $\text{Cr}_3\text{O}_8 + \text{Cr}_2\text{O}_3$ (70Å), ал 10% катализаторда CrO ($D = 300\text{Å}$) және CrOOH ($D=80-100\text{Å}$) табылды. Ауада күйдірілген 2-10% Cr/SiO_2 -катализаторларында хром басқа валенттік күйде болады, бірақ Cr(III) басым болады. Хром оксидтерінің тасымалдағышпен өзара әрекеттесуі силикагельдің оттегі атомдарының қатысуымен жүреді [12, 19].

Құрамында 2; 5; 7; 10% хром бар Cr/SiO_2 катализаторларына ЭПР спектроскопиялық зерттеу жүргізілді; кең ($\Delta H = 670$ Гаусс) симметриялы жоғары қарқынды симметриялы ЭПР сигналы және тар ($\Delta H = 27$ Гаусс) сигналының спектрлері табылды [12]. Екі сигналдың бірдей g-факторлары болды ($g = 1,965$). ЭПР - тар сигнал спині $s = 1/2$ болатын Cr^{5+} иондарына тән.

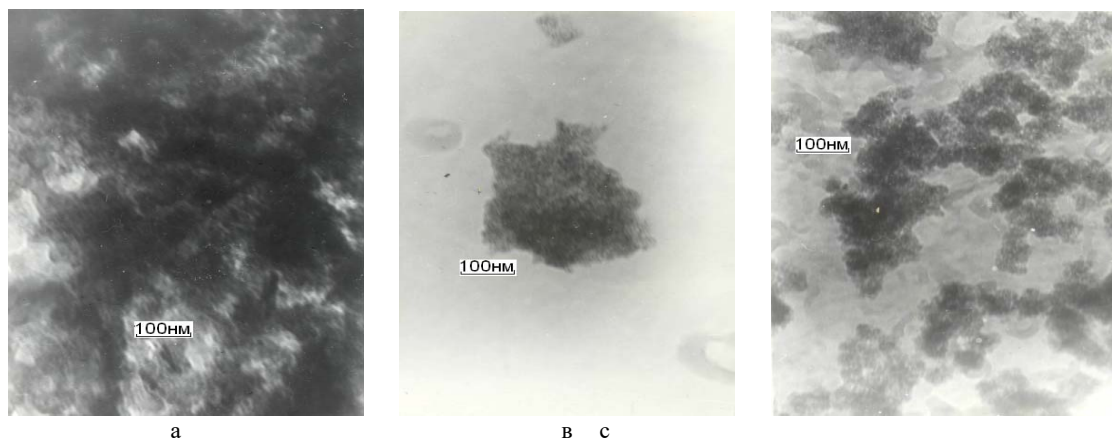
Кең сигнал Cr^{3+} иондарына жатады, олар әр түрлі өрістерде жатқан жұтылу жолақтарының жиынтығы бар жоғары спинді парамагнетизмге ие. Хром құрамына байланысты ЭПР сигналдарының салыстырмалы қарқындылығы (J) өзгереді. 4-кестеде ЭПР спектрометрі үшін бірдей параметрлермен екі өлшеу нәтижелері көрсетілген. Катализатордағы хром құрамының 2-ден 10%-ға дейін өсуімен тар сигналдың қарқындылығы (J) 56 (53)-дан 151 (145) шартты бірлікке, ал кең сигнал 9 (10)-дан 227 (213)-ге дейін 3 есе артады, яғни 21-25 рет. Cr (III) концентрациясы катализаторлар құрамында хроммен (V) салыстырғанда $(\Delta H_{\text{кең}})_2/(\Delta H_{\text{тар}})_2 \approx 600$ қатынасымен басым болады.

Бөлме температурасында 2% Cr/SiO_2 катализаторының CO адсорбциясы кезіндегі ИК спектроскопиялық талдаудан ν 2165 және 2090 cm^{-1} сіңіру жолақтары (с.ж) анықталды. С.ж. ν 2165 cm^{-1} тотыққан Cr^{n+} - орталықтарында CO түзулерінің сызықтық түріне жатады, ал с.ж. ν 2090 cm^{-1} тотықсыздандыру орталықтарындағы сызықтық адсорбцияланған CO молекуласын сипаттайды. Вакуумдалғаннан кейін с.ж. ν 2165 cm^{-1} жоғалады, с.ж. ν 2090 cm^{-1} , ν 2030 cm^{-1} ауысады. 300°C кезінде адсорбцияланған CO с.ж. 2160, 2125, 2030 cm^{-1} . С.ж. ν 2160 және 2125 cm^{-1} тотыққан орталықтардағы CO адс сызықтық формасына, ал с.ж. ν 2030 cm^{-1} – $\text{CO}_{\text{адс}}$ хромның қалпына келтірілген күйлеріне сәйкес болады. Вакуумдалғаннан кейін с.ж. жоғалмайды.

4-кесте – Cr/SiO_2 катализаторлары үшін кең (к) және тар (т) ЭПР сигналының салыстырмалы қарқындылығының (J) хром құрамына байланысты өзгеруі (катализатордың күйдіру температурасы - 550°C)

Cr мөлшері, %	Сигналдар қарқындылығы			
	J'_t	J'_k	J''_t	J''_k
10	151	227	145	213
7	131	82	127	82
5	164	59	142	55
2	56	9	53	10

Биметалл 5% La–Cr/SiO₂ (қатынасы La/Cr=1/1) 550°С кезінде ауада өңдеуден кейінгі катализатор ЭМ және микродифракция әдістерімен зерттелген (2а, в, с-сурет, 1-кесте). ЭМ-суреттен (2а-сурет) микродифракцияға сәйкес CrSi₂ (JCPDS, 35-981) қоспасында LaCrO₄ (JCPDS, 36-93) жататын 40-80Å өлшемді бөлшектердің үлкен кластері бар екенін көруге болады. 2в-сурет бөлшектерден (30-40Å) тұратын шағын агрегаттар (d=200-400Å) кластері көрсетілген, микродифракциялық суретте сақиналар ұсынылған және CrOOH (JCPDS, 20-312) және Cr₃O₄ (JCPDS,12-559) сәйкес келеді. Микродифракция мәліметтері бойынша (2в-сурет) катализатордың құрамында жоғары дисперсті (D=50-100 А) CrO (JCPDS,8-254) және қоспада (D=50-200А) Cr₂SiO₄ (JCPDS, 27-1129) LaCrO₃ (JCPDS,33-701) болады. 2с-сурет модификацияда 25-30Å өлшемді бөлшектерден тұратын шағын тығыз агрегаттар келтірілген, олар LaCrO₄ (JCPDS, 33-703) және La₂O₃ (JCPDS, 24-554) жатқызылуы мүмкін.



2-сурет – 550°С күйдірілген 5%La–Cr/SiO₂–катализаторының электронды-микроскопиялық түсірілмдері (120 000 үлкейтілген)

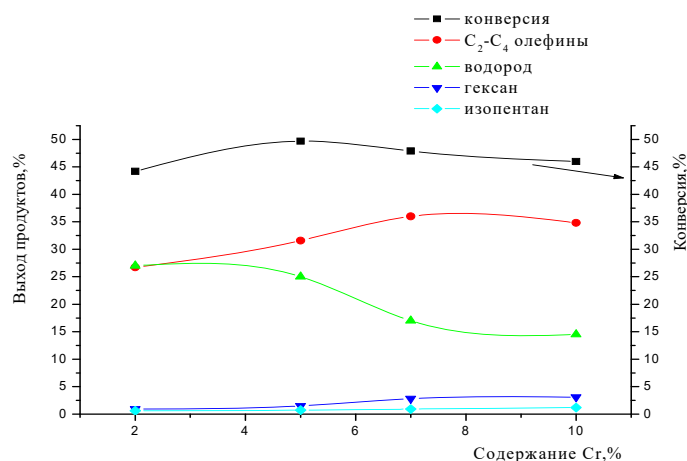
Cr/SiO₂ және La-Cr/SiO₂ катализаторларының ЭМ және микродифракциялық мәліметтерін салыстыру лантанның енгізілуі катализатордың фазалық құрамын айтарлықтай өзгертетінін, яғни бөлшектер мөлшері 30–дан 200Å-ға дейін өзгертетінін көрсетеді. 5% La-Cr/SiO₂ катализаторында CrSi₂ және CrSi₃ пайда болады, Cr/SiO₂ құрамында негізгі оксид болып табылады Cr₂O₃ табылмады, бірақ жоғары дисперсті күйде Cr₃O₄, LaCrO₄, LaCrO₃, сондай-ақ монометалл катализаторларының құрамынан анықталған CrO, CrOOH болады. Лантанды енгізу катализатор бөлшектерінің мөлшерінің едәуір төмендеуіне әкеледі. Су буы қысымының СМГ-ның өзгеру процесіне әсерін зерттеу кезінде қысым мәні РН₂O ~150 мм сын.бағ. екендігі анықталды. Су буының қысымы төмендеген кезде (<150 мм сын.бағ.) алкандардың терең крекингі нәтижесінде катализатор бетінің көміртектену процесінің күшеюі байқалады, ал жоғары болған кезде көмірсутектердің парциалды қысымының азаюына байланысты конверсия төмендейді.

5% Cr/SiO₂ катализаторында сұйытылған мұнай газының бу қатысындағы конверсиясына температураның әсері туралы мәліметтер 5-кестеде келтірілген. Реакция температурасының 400°С-тен 650°С-қа дейін жоғарылауымен СМГ-ның конверсия дәрежесі 1,3-тен 49,7% -ға дейін артады, олефиндер мен сутектің максималды шығымы сәйкесінше 39,2% (600°С) және 25,0% (650°С) құрайды. Сонымен бірге, С₁-С₂ қ - алкандар түзілуімен > С - С < - байланыстардағы крекинг 600-650°С жоғарылайды; катализатта изопентан (~ 1,0%), гексан (~ 2,0%), пентанның іздері де кездеседі. Ди- және тримеризация процесі шикізаттың адсорбциясы мен крекингі кезінде пайда болатын беттік активтендірілген кешендердің өзара әрекеттесуі кезінде жүреді. Олефиндер С₅-С₆ көмірсутектерінің түзілуіне қатысуы мүмкін. [12] сәйкес хром алюмосиликат катализаторларында этилен полимеризациясы Cr(V)-орталықтарында жүреді. Алайда Cr (V) орталықтарында қарқынды түрде адсорбцияланатын су буы болған жағдайда этиленнің полимерлену процесі төмендейді.

3-суретте СМГ конверсиясының, С₂-С₄ олефиндер, сутегі мен С₅-С₆ алкандар шығымдарының (t_{г.ж}=650°С) катализатор құрамындағы хромның құрамына тәуелділігі келтірілген. Хром концентрациясының өсуімен СМГ-ның өзгеру дәрежесі 5% Cr/SiO₂-катализаторға сәйкес келетін максимум 49,7%-дан өтеді. Катализатордағы хром мөлшері реакция өнімдерінің құрамына көбірек әсер етеді.

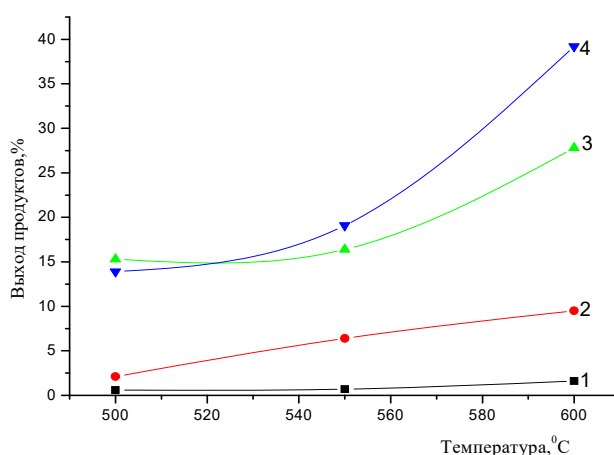
5-кесте – Су буының қатысында 5%Cr/SiO₂-де СМГ өзгеріске ұшырауына температураның әсері
($t_{\text{күйд}} = 550^{\circ}\text{C}$, $V_{\text{көл}} = 600 \text{ сағ}^{-1}$, $P_{\text{H}_2\text{O}} = 150 \text{ мм сын.бағ.}$)

Катализат құрамы, %	Температура, 0С					
	400	450	500	550	600	650
Метан	сл	0,1	2,0	3,4	9,2	7,8
Этан	0,6	2,0	2,7	2,9	4,0	5,6
Этилен	–	сл	2,0	5,0	15,3	11,6
Пропан	51,4	52,1	43,1	39,1	23,6	18,0
Пропилен	1,2	3,0	6,9	9,4	17,4	14,3
Изобутан	17,3	16,3	15,7	11,5	5,0	4,5
Бутан	28,2	23,1	20,5	17,6	6,5	5,3
Изобутилен	0,6	1,4	2,7	2,6	4,0	2,6
Бутилен	0,2	1,2	2,3	2,1	2,5	3,1
Изопентан	–	–	–	–	1,0	0,7
Пентан	–	–	–	–	сл	сл
Гексан	–	–	–	сл	2,0	1,5
C ₂ -C ₄ олефиндер	2,0	5,6	13,9	19,1	39,2	31,6
Сутегі	0,5	0,8	2,1	6,4	9,5	25,0
Конверсия	1,3	3,5	11,1	19,5	43,5	49,7



3-сурет – Хром мөлшерінің Cr/SiO₂ катализаторының белсенділігіне және СМГ конверсиясы кезінде реакция өнімдерінің шығымына әсері ($T_{\text{төж}} = 650^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{күйд}} = 550^{\circ}\text{C}$, $V_{\text{көл}} = 600 \text{ сағ}^{-1}$, $P_{\text{H}_2\text{O}} = 150 \text{ мм сын.бағ.}$)

650°C кезінде C₂-C₄ олефиндердің максималды шығымы 36,0%-ға тең (7% Cr/SiO₂), ал 600°C-та 5% Cr/SiO₂ катализаторда СМГ конверсия дәрежесі -43,5% жеткенде 39,2% олефиндер алынды (5-кесте). 5-7% Cr/SiO₂-де олефиндердің жоғары өнімін катализатор құрамында Cr₂O₃ және Cr₃O₈ + Cr₂O₃ құрылымымен түсіндіруге болады. 10% Cr/SiO₂-ның конверсия дәрежесінде (46,0%) C₂ - C₄ олефиндердің (34,8%) және сутектің (14,5%) шығымы төмендейді, бірақ изопентан (1,2%) мен гексан (3,1%) түзілуі жоғарылайды, яғни оны полимерлеу процестерінде белсенді болатын Cr (V) орталықтарының максималды құрамымен түсіндіруге болады (4-кесте). СМГ конверсиялау бойынша алынған нәтижелерді Cr/SiO₂ катализаторларының ЭМ мәліметтерімен салыстыру кезінде алкандардың дегидрленуіндегі белсенді орталықтардың рөлін Cr₂O₃ ($d = 50-100 \text{ \AA}$), CrO ($d = 300 \text{ \AA}$) және Cr₂O₃ / Cr₃O₈ қоспасы атқаратындығын көрсетеді. Олефиндер шығымының 2% Cr/SiO₂-де төмендеуі Cr₂O₅ / Cr₂SiO₄ ірі түзілімдерінің болуымен түсіндіріледі, нәтижесінде реакцияға қатысатын белсенді орталықтардың саны азаяды (3-кесте). Изопентан мен гексан түзілетін ди- және тримеризация реакциясы 10% Cr/SiO₂ кезінде тиімдірек жүреді. Қ-алкандардың катализатормен өзара әрекеттесу процесінде дегидрлену кезінде су буы мен сутегінің түзілуінен, тотығу – тотықсыздану өзгерістерінің өтуіне байланысты катализаторлар құрамындағы хромның құрылымдық және валенттік өзгерістері жүзеге асады.



4-сурет – 5%La–Cr/SiO₂ және 5%Cr/SiO₂ катализаторларда олефиндер мен сутектің шығымының температураға тәуелділігі, сәйкесінше 1, 2 – сутегі, 3, 4 – C₂-C₄ – олефиндер

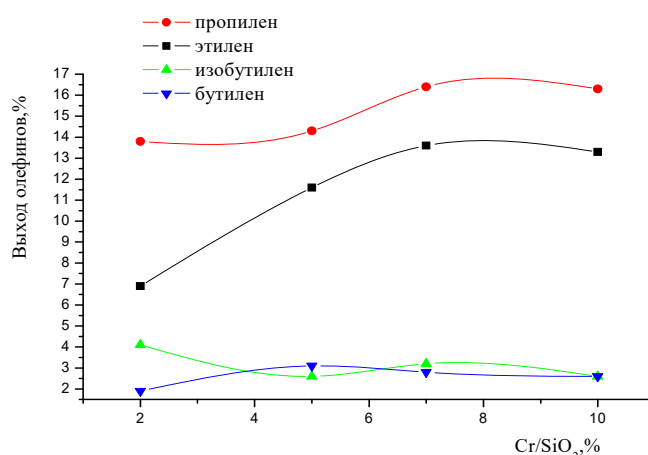
Катализатордың жоғары дисперстілігіне қарамастан биметалдық катализатордағы хром мөлшерінің оны лантанға ауыстыру жолымен төмендеуі, СМГ конверсия дәрежесінің 43,5%-дан 34,5%-ға (600°C) дейін төмендеуіне және мақсатты өнімдердің пайда болуына әкеледі (4-сурет). Бұл лантанның хром оксидтерімен өзара әрекеттесуіне байланысты және катализаторда қалқандарды дегидрлеу процесінде белсенді емес LaCrO₄, LaCrO₃ қосылыстары анықталды. 2% Cr/SiO₂ және 5% La-Cr/SiO₂ (La/Cr=1/1) СМГ конверсия дәрежесін және өзгеріске ұшыраған өнімдердің шығымдарын талдаудан катализаторлардың белсенділігі, этилен, пропилен және сутегі түзілуі бойынша ерекшеленетінін көрсетеді (6-кесте).

6-кесте – Моно- және биметалдық катализаторларда СМГ-ның өзгеріске ұшырауы (t_{күйд.} = 550°C, V_{көл.} = 600сағ⁻¹)

Катализатор	2% Cr/SiO ₂			5%La-Cr/SiO ₂ (La/Cr=1/1)		
	500	550	600	500	550	600
Температура, °C	500	550	600	500	550	600
Конверсия, %	23,3	31,0	39,5	8,7	9,2	34,5
Реакция өнімдері, %						
метан	3,5	4,4	6,8	1,1	2,7	4,6
этан	4,7	5,1	4,9	3,2	2,8	4,7
этилен	–	–	9,5	2,5	5,3	7,8
пропилен	14,8	15,4	15,7	12,8	16,1	18,6
изобутилен	6,8	4,8	3,6	–	–	1,4
бутилен	4,1	4,2	2,4	–	–	–
изопентан	Сл	0,2	0,7	7,7	9,4	2,4
пентан	–	–	0,6	–	–	–
гексан	–	–	0,9	–	–	–
сутегі	8,0	14,0	15,0	0,6	1,1	1,6
Σ олефиндер	26,6	27,8	31,2	15,3	21,4	27,8

Биметалдық катализатор пропилен түзілу реакциясындағы (18,6%) және диспропорциялануындағы жоғары селективтілікпен сипатталады, изопентан шығымы 9,7% (550°C) құрайды. Осылайша, олефиндер түзіле жүретін СМГ дегидрлеу процесі монометалдық хром (5-7%) катализаторларында басымырақ жүргізілген.

Мұнай-химия саласында соңғы жылдары пропиленнің тапшылығы артып келеді, сондықтан оны өндірудің ұлғаюы қызығушылық тудырады. 5-суретте хром мөлшерін 2%-дан 10%-ға дейін өзгерткенде Cr/SiO₂ катализаторларындағы жеке олефиндердің шығымы көрсетіледі (t_{тәж.} = 650°C).



5-сурет – Cr/SiO₂ катализаторларындағы хром мөлшерінің жеке олефиндердің шығуына әсері
(T_{тэж.} = 650°C, V_{көл.} = 600сағ⁻¹, P_{H₂O} = 150 мм сын.бағ.)

Барлық катализаторларда негізінен пропилен алынады, 7% Cr/SiO₂-де максималды шығымы 16,3% түзіледі. Этилен жағдайында оның өнімділігінің 13,6%-ға дейін жоғарылауы хром концентрациясының 7%-ға жоғарылауымен байқалады және кейіннен аз өзгереді. Бутилен мен изобутиленнің түзілуі катализатордағы хром құрамына тәуелсіз және 2-4% аралығында болады. 2% Cr/SiO₂-де сутектің шығымы 27,0% жетеді және катализатордағы хром құрамының жоғарылауымен күрт төмендейді, бұл олефин шығымымен кері байланысты. Көміртегі бар беткі қабаттардың пайда болуымен жүретін терең крекинг реакциясы сутектің жоғары мөлшерін түзеді деп болжауға болады. 2%Cr/SiO₂ катализаторының фазалық құрылымындағы айырмашылықтардың бірі – Cr₂SiO₄ үлкен агрегаттарының болуы, олардың бетінде CrO және Cr₂O₅ локализацияланған, олар жүйені күйдіргенде пайда болады (3-кесте). Хромның бұл күйлері, сондай-ақ LaCrO₃, LaCrO₄ реакция өнімдерінің құрамында кездесетін C₁-C₂-алкандар, изопентан және гексан түзілуімен қалқан молекулаларының адсорбцияланған бөлшектерін терең крекингілеу, метандану, ди- және тримерлену процестерінде белсендірек.

R. O. Orynbassar¹, Y. A. Aubakirov¹, A. K. Zhumabekova²,
L. K. Tastanova³, G. D. Zakumbayeva⁴, B. T. Tuktin⁴

¹ al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan;

² M. Kozybayev North Kazakhstan State University, Petropavlovsk, Kazakhstan;

³ K. Zhubanov Aktobe Regional University, Kazakhstan;

⁴ JSC “D.V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry”, Almaty, Kazakhstan

PROCESSING OF LIQUEFIED PETROLEUM GASES OVER MONO-AND BIMETALLIC CATALYSTS

Abstract. The reserves of liquefied petroleum gas in the production zones and fields are briefly characterized in present paper. The scope of liquefied petroleum gases application, catalytic transformation and their importance in obtaining products are described. Widespread use of nanostructured and nanoscale catalysts in catalysis processes and their properties are given in literature review. Chemical transformations of C₃-C₄-alkanes in the presence of mono- and bimetallic catalysts based on Cr/SiO₂ are studied. By method of electron microscopy, it was determined that various highly dispersed oxides of chromium in lanthanum – modified catalyst interact with each other and with carrier. According to electronic paramagnetic resonance data, chromium is contained in a five- and three-valence state. Mono - and bimetallic catalysts were studied by physical and chemical methods: IR spectroscopy, electron microscopy (EM) using micro diffraction, EPR. Monometallic catalysts with a chromium content of 2-10 wt. % and bimetallic lanthanum-chromium-containing catalyst in the form of 5% La-Cr/SiO₂ in a ratio of 1/1 were prepared in the work; the process temperature was varied in the range of 400 to 650°C.

Introduction of lanthanum leads to the formation of LaCrO_3 , LaCrO_4 compounds with low activity in dehydrogenation reaction of $\text{C}_3\text{-C}_4$ – alkanes. The maximum yield of $\text{C}_2\text{-C}_4$ -olefins - 39.2%, i.e. the formation of propylene in high doses was observed in the presence of 5% Cr/SiO_2 .

Key words: catalyst, chromium, lanthanum, liquefied petroleum gas, micro diffraction, conversion, olefins.

**Р. О. Орынбасар¹, Е. А. Аубакиров¹, А. К. Жумабекова²,
Л. К. Тастанова³, Г. Д. Закумбаева⁴, Б. Т. Туктин⁴**

¹Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан;

²Северо-Казахстанский университет им. Козыбаева, Петропавловск, Казахстан;

³Актюбинский региональный университет им. К. Жубанова, Актобе, Казахстан;

⁴Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского, Алматы, Казахстан

ПЕРЕРАБОТКА СЖИЖЕННОГО НЕФТЯНОГО ГАЗА НА МОНО- И БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Аннотация. В предлагаемой работе кратко охарактеризованы запасы сжиженных нефтяных газов в зонах добычи и на месторождениях. Описана область применения сжиженных углеводородных газов, их каталитические превращения, значение для производства различной продукции. Широкое использование наноструктурированных и наноразмерных катализаторов в процессах катализа и их свойства отражены в обзоре литературы. Рассмотрены превращения $\text{C}_3\text{-C}_4$ -алканов в присутствии моно- и биметаллических катализаторов на основе Cr/SiO_2 . Методом электронной микроскопии установлено, что различные высокодисперсные оксиды хрома, содержащиеся в модифицированном лантаном катализаторе, взаимодействуют друг с другом и с носителем. По данным электронного парамагнитного резонанса хром находится в катализаторе в пяти- и трехвалентном состоянии. Проведены исследования моно-и биметаллических катализаторов физико-химическими методами: ИК-спектроскопия, электронная микроскопия (ЭМ) с применением микродифракции, ЭПР. Содержание хрома в монометаллических катализаторах составляет 2-10% масс. Биметаллический лантан-хромосодержащий катализатор готовили в виде 5% La-Cr/SiO_2 в соотношении 1/1, температура процесса варьировалась от 400 до 650°C.

Введение лантана приводит к образованию малоактивных соединений LaCrO_3 , LaCrO_4 в реакции дегидрирования $\text{C}_3\text{-C}_4$ -алканов. Максимальный выход олефинов $\text{C}_2\text{-C}_4$ - 39,2%, т. е. образование пропилена в повышенном количестве наблюдалось в присутствии 5% Cr/SiO_2 .

Ключевые слова: катализатор, хром, лантан, сжиженный углеводородный газ, микродифракция, конверсия, олефины.

Information about authors:

Orynbasar R.O., Candidate of Chemical Sciences, Acting Associate Professor of the Department of Physical Chemistry, Catalysis and Oil Chemistry, al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan; raihan_06_79@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0002-6198-3018>

Aubakirov Y.A., Doctor of Chemistry, Associate Professor, Head of the Department of Physical Chemistry, Catalysis and Oil Chemistry, al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan; ermek.aubakirov@kaznu.kz; <https://orcid.org/0000-0001-5405-4125>

Zhumabekova. A.K., Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, M. Kozybayev North Kazakhstan State University, Petropavlovsk, Kazakhstan; zhumabekova_ak@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0001-6743-8953>

Tastanova L.K., Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor of the Department of Chemistry and Chemical Technology, K. Zhubanov Aktobe Regional University; lyazzatt@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9236-5909>

Zakumbayeva G.D., Academician of National Science Academy of RK, Doctor of Chemical Sciences, Professor, JSC “D. V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry”, Almaty, Kazakhstan; g.d.zakumbaeva@gmail.ru; <https://orcid.org/0000-0001-5536-2664>

Tuktin B.T., Doctor of Chemical Sciences, Head of motor fuels Laboratory, JSC “D.V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry”, Almaty, Kazakhstan; tuktin_balga@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0003-3670-4010>

REFERENCES

- [1] https://www.kazenergy.com/upload/document/a_per.doc Branch analysis report. Astana, 2019 (in Russ.).
- [2] <https://tengrinews.kz/zakon/id-P1400001275> Laws - On approval of the Concept for the development of the gas sector of the Republic of Kazakhstan until 2030 (in Russ.).
- [3] Tastanova L.K., Zharmagambetova A.K., Orynassar R.O., Apendina A.K., Zhumabekova A.K. (2019) Polyvinylpyrrolidone-ferrocyanide catalysts for cyclohexane oxidation // News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Series of chemistry and technology. Vol. 2, N 434 (2019), 31-36. DOI: 10.32014/2019.2518-1491.15 (in Eng.).
- [4] Tolymbekov, M.Zh., Kelamanov, B.S., Baisanov, A.S., Kaskin, K.K. Processing Kazakhstan's chromonickel ore. Steel in Translation, 2008, 38 (8). P. 660-663 (in Eng.).
- [5] Zakumbaeva G.D., Itkulova Sh.S. (2013) Catalytic conversions of gaseous hydrocarbons. LAP LAMBERT Academic Publishing. ISBN-13(EAN): 978-3-659-33542-6
- [6] A.K. Zhumabekova, L.K. Tastanova, R.O. Orynassar, G.D. Zakumbaeva (2020) Effect of modifiers on Fe-Pt/Al₂O₃ catalysts for alkanes hydrotreatment // Bulletin of the Karaganda University. Chemistry series. N 4 (100)/2020, 104-118. DOI 10.31489/2020Ch4/104-118 (in Eng.).
- [7] Cusumano J.A., Della Betta R.A., Levi R.B. Catalytic coal processing processes. M.: Chemistry, 1984, 285 p.
- [8] Pakhomov N.A. Dehydrogenation of C₂-C₄ Paraffins on Cr₂O₃/Al₂O₃ Catalysts // *Gazokhimiya - Gazokhimiya*, 2008, N 4. P. 66-69 (in Russ.).
- [9] Kotelnikov G.R. // *J. Prikl. chemistry*. 1997. Vol. 70, N 2. 276 p.
- [10] Buyanov A.V. The Catalysts and Processes of Dehydrogenation of Paraffins and Olefins // *Kinetika i kataliz - Kinetics and Catalysis*, 2001, N 1. P. 72-85 (in Russ.).
- [11] Lunin V.V., Chetina O.V. // *Petrochemistry*. 1990. Vol. 30, N 2. 202 p.
- [12] Kazansky V.B., Pecherskaya Yu.I. // *Kinetics and Catalysis*. 1963. Vol. 4. N 2. 244 p.
- [13] Lamberov A.A., Egorova S.R., Gilmanov Kh.Kh., Nesterov O.N., Gilmullin R.R., Bekmukhamedov G.E. // *Catalysis in industry* 2008. N 3. 31 p.
- [14] Petrov Yu.I. Clusters and small particles. M.: Nauka 1986, 366 p.
- [15] Boudart M., Aldag A., Ptak L.D., Benson J.E. // *J. Catal.* 1968. Vol. 11. 35 p.
- [16] Poltorak O.M., Boronin V.S. // *J. Phys. Chemistry* 1966. Vol. 40. P.2671.
- [17] Van Hardeveld R., Hartog F. // *J.Catal.* 1972. Vol. 22. 75 p.
- [18] Bukhtiyarov V.I., Slinko M.G. // *Advances in chemistry*, 2001. Vol. 70, N 2. P. 167-181.
- [19] Kazansky V.B., Pecherskaya Yu.I. // *Kinetics and Catalysis*. 1961. Vol. 2. 454 p.
- [20] Kiselev A.V., Lygin V.I. *Infrared spectra of surface compounds*. M.: Nauka 1972, 459 p.
- [21] Paukshtis E.A. *Infrared spectroscopy in heterogeneous acid-base catalysis*. Novosibirsk: Nauka, 1992, 255 p.

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://chemistry-technology.kz/index.php/en/arhiv>

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

Редакторы: *М. С. Ахметова, Д. С. Аленов, А. Ахметова*
Верстка на компьютере *Д. А. Абдрахимовой*

Подписано в печать 01.02. 2021.
Формат 60x881/8. Бумага офсетная. Печать – ризограф.
9,5 п.л. Тираж 300. Заказ 1.