

ЕҢБЕК ҚЫЗЫЛ ТУ ОРДЕНДІ
«Ә. Б. БЕКТҰРОВ АТЫНДАҒЫ
ХИМИЯ ҒЫЛЫМДАРЫ ИНСТИТУТЫ»
АКЦИОНЕРЛІК ҚОҒАМЫ

ҚАЗАҚСТАННЫҢ ХИМИЯ ЖУРНАЛЫ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ КАЗАХСТАНА

CHEMICAL JOURNAL of KAZAKHSTAN

АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
«ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
им. А. Б. БЕКТУРОВА»

1 (69)

ЯНВАРЬ – МАРТ 2020 г.
ИЗДАЕТСЯ С ОКТЯБРЯ 2003 ГОДА
ВЫХОДИТ 4 РАЗА В ГОД

АЛМАТЫ
2020

К. А. КАДИРБЕКОВ¹, М. МОЛДАБАЕВ¹, А. К. КАДИРБЕКОВ¹,
К. И. ИМАНБЕКОВ¹, А. ЖЕҢІСБЕК², А. БАТЫРБАЕВА²

¹АО «Институт химических наук им. А.Б.Бектурова», Алматы, Республика Казахстан;

²КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Республика Казахстан

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ МОДИФИЦИРУЮЩИХ КИСЛОТ НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ ПРИРОДНОГО ЦЕОЛИТА ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ВЫСОКОПАРАФИНИСТОГО НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ В ДЛИННОЦЕПОЧНЫЕ АЛЬФА-ОЛЕФИНЫ

Аннотация. Методами термопрограммированной десорбции аммиака и ИКС с использованием последовательной адсорбции СО были изучены кислотные характеристики образцов природного цеолита, модифицированных различными по природе кислотами. Модифицирование минеральной, а также сочетанием минеральной кислоты с органической, гетерополикислотой и суперкислотой приводит к существенному увеличению числа и силы льюисовских и бренстедовских кислотных центров на поверхностях образцов природного цеолита. Возрастание содержания сильных кислотных центров на поверхности каталитических систем в ряду Н-ЦШМ – 10 % Н-ССК/НЦШМ – 10 % РW₁₂-ГПК/НЦШМ – 10 % Н-СК/НЦШМ способствует росту их каталитической активности в реакциях крекинга парафинов в длинноцепочные альфа-олефины.

Ключевые слова: термодесорбция аммиака, ИК-спектроскопия, кислотные центры, природный цеолит, модифицирование, гетерополикислота, суперкислота, парафин, крекинг, α -олефины.

Введение. Длинноцепочные альфа-олефины являются исходным сырьем для многочисленных нефтехимических синтезов. Особая важность этих соединений приводит к тому, что различные фирмы производят эти востребованные на международном рынке вещества под торговым названием « α -олефины» [1]. Среди них можно выделить самое многотоннажное получение синтетических смазочных масел на основе поли- α -олефинов [2].

Ведущие фирмы мира, предлагающие различные технологии синтеза смазочных масел, в частности, на основе α -олефинов, тщательно охраняют свои ноу-хау. Предметами ноу-хау служат катализаторы превращения углеводородов, так как состав масел известен, реакции превращения углеводородов тоже известны [3]. Поэтому катализаторы, их состав, получение, условия активации, порядок эксплуатации, регенерация и другие технические характеристики являются частями ноу-хау ведущих нефтехимических фирм [4].

Необходимо отметить, что длинноцепочные α -олефины используются также при производстве поверхностно-активных соединений, флоторегентов, депрессорных добавок, различных лекарственных средств, душистых веществ и др. [5-8].

Пути синтеза α -олефинов могут быть различны в зависимости от сырья, которое имеется у производителей. Самым дешевым сырьем для производства α -олефинов являются парафинистые нефтяные остатки (парафины, вакуумные газойли, мазут), хотя известны примеры получения длинноцепочных α -олефинов олигомеризацией этилена и других простейших олефинов, полученных дегидратацией алифатических спиртов [3].

В свою очередь, развитие сырьевой базы, успехи при создании катализаторов и технологий на их основе приведут к удовлетворению спроса на длинноцепочные α -олефины. Поэтому разработка методов получения α -олефинов и повышение селективности их образования путем создания эффективных каталитических является одной из актуальных задач нефтехимического синтеза.

В Казахстане накоплен большой интеллектуальный потенциал в области катализа, однако исследования в области синтеза именно длинноцепочных α -олефинов до недавнего времени не проводились. В то же время, в лаборатории Химии нефти и нефтехимического синтеза АО «Институт химических наук им. А.Б.Бектурова» Республики Казахстан в течение ряда лет ведутся интенсивные исследования по конструированию каталитических систем для синтеза длинноцепочных α -олефинов путем модифицирования природного цеолита Шанканайского месторождения (Казахстан) различными по природе и силе кислотами. Шанканайский цеолит в естественной форме не проявляет каталитическую активность, в основном состоит из минерала – клиноптилолита и отличается высоким содержанием оксидов железа. В связи с этим, одной из задач являлось удаление примесей, блокирующих каналы, другой – создание на поверхности природного цеолита активных кислотных центров.

Создание новых каталитических систем на базе природных цеолитов нами произведены путем модифицирования его естественных форм минеральной кислотой, а также сочетанием минеральной кислоты с органическими кислотами, гетерополикислотами и суперкислотами.

Результаты ранее проведенных исследований показали, что минеральными кислотами с поверхности и пор природного цеолита удаляются ионы щелочных и щелочноземельных металлов, при этом, отмечено, что наряду с глубоким декатионированием, происходит значительное dealюминирование кристаллического каркаса цеолита с увеличением величины силикатного модуля – $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ [9]. Органические кислоты использованы для удаления с поверхности уже декатионированного природного цеолита ионов железа, которые образуют с органическими кислотами растворимые в воде комплексные соединения [10]. Следует отметить, что при прямом модифицировании органическими кислотами преимущественно протекают процессы декатионирования природного цеолита. Известны немногочисленные примеры использования катализаторов на основе различных гетерополикислот и их солей, которые обладают особыми свойствами, благодаря которым они проявляют улучшенные качества, когда его используют в

различных реакция превращения углеводородов в алкены и других, где гетерополикислотные катализаторы применяются в различных формах, в том числе в виде нанесенного на носитель [11-14].

Нанесение гетерополикислот или суперкислот на декатионированные формы природного цеолита осуществлены с целью получения каталитических систем с более высокой активностью и селективностью, рост которых будет обусловлен существенным увеличением числа и силы кислотных центров на поверхностях образцов природного цеолита.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе определены кислотные характеристики образцов природного цеолита, модифицированных различными по природе кислотами, а также испытания их каталитической активности при крекинге парафинов в длинноцепочные α -олефины. Для исследования выбраны каталитические системы: НЦШМ, 10%Н-ССК/НЦШМ, 10 % PW_{12} -ГПК/НЦШМ и 10 %Н-СК/НЦШМ, где в качестве модифицирующей кислоты природного цеолита применены: минеральная кислота – 1,75н. раствор соляной кислоты, Н-С1; органическая кислота – 10% раствор сульфосалициловой кислоты (Н-ССК), гетерополикислота – 10% раствор фосфорсодержащей гетерополивольфрамовой кислоты 12 ряда (PW_{12} -ГПК) и суперкислота – 10%-раствор трихлорметансульфоновой кислоты (Н-СК).

Кислотные характеристики образцов природного цеолита, модифицированных различными по природе кислотами, определены с применением 1) метода термопрограммированной десорбции NH_3 (ТПД NH_3) (определение льюисовских кислотных центров) и 2) метода ИКС с использованием последовательной адсорбции СО (определение брэнстедовских кислотных центров).

Определение льюисовских кислотных центров осуществляли проведением термодесорбции аммиака в режиме программированного линейного нагрева каталитических систем в интервале температур 25–750 °С. Скорость газ-носителя (аргона) 70–75 мл/мин. Ток катарометра – 70 мА. При этом адсорбцию аммиака проводили при температуре 100 °С в течение часа. Процессу адсорбции предшествовали вакуумирование каталитической системы (25 °С/0,5 ч) и очистка ее поверхности от воды (350 °С/2 ч).

Брэнстедовские кислотные центры каталитических систем определяли при тестировании их на ИК-Фурье спектрометре с использованием последовательной адсорбции СО при 77К, согласно [15].

Переработку парафина в длинноцепные α -олефины проводили на стационарном слое катализатора в проточной системе при атмосферном давлении, который предварительно продували азотом. Жидкие и газообразные продукты реакции подвергали хроматографическому анализу. Углеводородный состав жидких фракций определяли на хроматографе «Hewlett Packard». Анализ газовой фракции проводили на хроматографе «Хром-5» с

пламенно-ионизационным детектором на колонке из нержавеющей стали длиной 3 м, заполненной паропакетом Q при программировании температуры от 40 до 150 °С. Для автоматизации приема и обработки данных хроматограф был снабжен специальным программно-аппаратным комплексом «ЭКОХРОМ» вместо самописца, который зарегистрирован в Государственном реестре средств измерения РФ под № 16616–97 (ТУ5Е2.148.003–97).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты ТПД NH_3 с изученных каталитических систем представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Результаты изучения кислотности поверхности каталитических систем, определенные методом термопрограммированной десорбции NH_3 .
Изменения максимумов температуры десорбции аммиака

Каталитические системы	Температура максимума пиков, °С						\sum кол-во десорбированного NH_3 , 10^{-4} мол./г кат-ра
	T ₁	T ₂	T ₃	T ₄	T ₅	T ₆	
Н-ЦШМ	125	–	–	–	–	545	8,21
Н-ССК/НЦШМ	150	–	290	410	–	560	7,41
PW ₁₂ -ГПК/НЦШМ	150				610	740	5,84
Н-СК/НЦШМ	115	–	290	375	455	–	8.53

Из таблицы 1 видно, что адсорбированный на каталитической системе Н-ЦШМ аммиак десорбируется в виде двух пиков – в низкотемпературной области 40–400 °С с температурой максимума десорбции при 125°С и высокотемпературной области 400–700°С с температурой максимума десорбции при 545 °С. Модифицирование уже декатионированного природного цеолита сульфосалициловой кислотой (10%НССК) приводит к смещению максимума при низкой температурной области кривой десорбции аммиака на 15–25 °С в сторону высоких температур и появлению новых трех максимумов в области высоких температур, а именно, при 580, 410 и 290 °С, что свидетельствует, в целом, об увеличении силы кислотных центров. При модификации декатионированного цеолита гетерополикислотой (10% PW₁₂-ГПК) наблюдаемая для Н-ЦШМ температура максимума десорбции в низкотемпературной области смещается с 125 на 150°С, а вместо одного максимума десорбции при 545°С в высокотемпературной области образуются 3 максимума температур при 740, 610 и 150 °С. В свою очередь, адсорбированный на каталитической системе 10%Н-СК/НЦШМ аммиак десорбируется в виде 4 пиков при 455, 375, 290 и 115 °С.

Общепринято, что в интервале температур 323–473К (50–200 °С) идет десорбция аммиака со слабых кислотных центров, а в интервале 473–573К

(200–300 °С) средних и выше 573К (300 °С) – с наиболее сильных кислотных центров. Исходя из этого, спектры ТПД приготовленных катализаторов условно разделены по трем интервалам температур и по ним определены количество и сила кислотных центров. Полученные результаты свидетельствуют, что на катализаторе Н-ЦШМ присутствуют слабые и сильные по силе льюисовские кислотные центры (Л.к.ц.). На поверхности каталитической системы Н-ССК/НЦШМ наблюдается появление значительного количества средних по силе кислотных центров и заметный рост сильных Л.к.ц.. Нанесение на поверхность декатионированного образца природного цеолита частиц PW_{12} -ГПК/НЦШМ приводит к увеличению содержания только сильных по силе Л.к.ц.. Пропитка суперкислоты в декатионированный цеолит увеличивает доступность его сильных Л.к.ц. для взаимодействующих компонентов реакции.

Величины суммарного количества десорбированного аммиака с поверхностей Н-СК/НЦШМ, Н-ЦШМ, Н-ССК/НЦШМ и PW_{12} -ГПК/НЦШМ, которые составляют $8,53 \cdot 10^{-4}$; $8,21 \cdot 10^{-4}$; $7,41 \cdot 10^{-4}$ и $5,84 \cdot 10^{-4}$ моль/г катализатора соответственно, указывают на увеличение прочности связи аммиака с поверхностью природного цеолита в указанной последовательности его модифицирования.

Результаты исследования по определению бренстедовских кислотных центров на поверхности каталитических систем, полученных при их тестировании с использованием последовательной адсорбции СО при 77К на ИК-Фурье спектрометре, представлены в таблице 2. При адсорбции СО на каталитических системах наблюдается сдвиг валентных колебаний ОН-группы ($\Delta\nu_{OH}$, cm^{-1}), чем больше сдвиг, тем сильнее Б.к.ц.

Таблица 2 – Бренстедовские кислотные центры и их концентрация на поверхности каталитических систем

Каталитические системы	Б.к.ц. I		Б.к.ц. II		Б.к.ц. III	
	$\Delta\nu_{OH}$, cm^{-1}	C, мк-моль/г	$\Delta\nu_{OH}$, cm^{-1}	C, мк-моль/г	$\Delta\nu_{OH}$, cm^{-1}	C, мк-моль/г
Н-ЦШМ	340	4	280	20	225	45
Н-ССК/НЦШМ	340	1	310	15	235	35
PW_{12} -ГПК/НЦШМ	340	4	320	6	220	30

На каталитических системах наблюдаются 3 вида кислотных центров, различающиеся по силе и концентрации, которая определяется по величине и интенсивности сдвига. Бренстедовские центры первого типа (сильные кислотные центры) обнаруживаются на 10 % PW_{12} -ГПК/НЦШМ и Н-ЦШМ, а на Н-ССК/НЦШМ концентрация бренстедовских кислотных центров в 4 раза ниже. Бренстедовские центры второго типа на 10 % PW_{12} -ГПК/НЦШМ по величине сдвига сильнее, чем на других каталитических системах, хотя их концентрация меньше. Кислотных центров третьего типа на каталити-

ческих системах, примерно одинаковое количество, но они, очевидно, не определяют активность при превращениях углеводов. Общая концентрация сильных кислотных центров на 10 % PW_{12} -ГПК/НЦШМ с суммой сдвигов 340 и 320 см^{-1} выше, чем на других каталитических системах.

Новые каталитические системы, созданные путем модифицирования природного цеолита, с успехом были использованы при переработке высокопарафинистого нефтяного сырья в длинноцепные α -олефины.

Следует отметить, что самой трудной стадией переработки парафинов является перевод относительно инертной молекулы парафина в более реакционноспособные олефины. Как известно, при переработке парафинов крекингом образуются теоретически 50 % олефинов и 50 % алканов, которые могут находиться в газообразном, жидком и твердом состояниях.

Результаты переработки парафина в длинноцепочные альфа-олефины на разработанных каталитических системах на основе модифицированных образцов природного цеолита при оптимальных температурах процессов представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Переработка парафинов на каталитических системах на основе природного цеолита в проточной системе при оптимальных температурах процессов

Каталитическая система	Характеристики катализаторов		Т, °С	Состав продуктов реакции, % масс.				Конверсия, %	Селективность, %
	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	$S_w, \text{ м}^2/\text{г}$		жидк. прод.	газы	углерод	парафин		
Н-ЦШМ	23,6	59,3	570	30,9	65,8	3,3	–	96,8	31,9
10% Н-ССК/НЦШМ	19,4	100,7	540	31,9	25,0	1,5	41,6	58,4	56,0
10% PW_{12} -ГПК/НЦШМ	23,6	257,0	525	34,2	50,8	3,6	11,28	88,7	38,5
10%Н-СК/НЦШМ	–	–	540	38,1	23,7	2,8	35,4	64,6	58,9

Табличные данные показывают, что изученные каталитические системы, которые получены путем модифицирования образцов природного цеолита различными по природе кислотами, проявляют каталитическую активность при крекинге парафина. На декатионированном минеральной кислотой образце природного цеолита, Н-ЦШМ, величина выхода жидких продуктов составляет 30,9% при 570 °С, при этом конверсия исходного сырья – 96,8%, селективность – 31,9%. Модифицирование природного цеолита сочетанием минеральной и органической кислот способствует увеличению селективности процесса крекинга парафина по жидкому продукту (56%). В присутствии каталитической системы Н-СК/НЦШМ также достигается приемлемая величина селективности (58,9%) при конверсии парафина(64,6%). При крекинге парафина на Н-СК/НЦШМ и PW_{12} -ГПК/НЦШМ выход жидких продуктов гораздо выше, чем на других каталитических системах (34,2 и 38,1% соответственно). В тоже время, на каталитической системе PW_{12} -ГПК/НЦШМ конверсия парафина выше

(88,7%), чем на Н-СК/НЦШМ (64,6%), а также на нем наибольший выход жидких продуктов наблюдается при более низкой температуре процесса (525°C). Сопоставление данных таблиц 1–3 свидетельствует о том, что на поверхностях каталитических систем содержание Л.к.ц. и Б.к.ц. изменяется с изменением температуры процесса и влияет на их крекирующие активности. С этой позиции, очевидно, что на поверхности 10 % PW₁₂-ГПК/НЦШМ, при указанной температуре процесса крекинга, сильные кислотные центры больше, чем у других каталитических систем, соответственно, его крекирующая активность в сравнении с ними заметно возрастает.

В составе жидких продуктов основным компонентом являются α -олефины. Так, в жидком продукте, полученном при переработке парафина, в частности, в присутствии каталитической системы PW₁₂-ГПК/НЦШМ при 525°C количество линейных α -олефинов составляло около 40%, а количество α -олефинов изостроения – около 30%. Среди линейных α -олефинов преобладают олефины C₇ – C₁₄, на долю которых приходится более 50%. Содержание олефинов C₁₅ – C₂₄ доходит до 14,0%. Такая же картина наблюдается с олефинами C₂₅ – C₃₄ (около 10 %).

В составе жидких продуктов присутствуют также изопарафины, нафтеновые углеводороды, ароматические углеводороды, наличие которых свидетельствует о протекании, на каталитической системе, наряду с крекингом, процессов изомеризации, циклизации и ароматизации.

Необходимо отметить, что увеличение кислотности каталитических систем и рост каталитической активности в реакциях крекинга парафинов коррелируются с высокими значениями содержания силикатного модуля (SiO₂/Al₂O₃) модифицированных образцов цеолита.

Повышение соотношения SiO₂/Al₂O₃ приводит не только к расширению спектра кислотных центров, но и к увеличению общей поверхности катализаторов. Известно, что общая поверхность исходного природного цеолита Шанканайского месторождения не высокая и находится в пределах 9,8–22,1 м²/г. При декатионировании или модифицировании минеральной кислотой поверхность увеличивается до 59,3 м²/г, модифицирование ГПК увеличивает поверхность катализатора до 257 м²/г [9].

Заключение. В результате изучения кислотности поверхностей синтезированных каталитических систем методом ТПД аммиака установлено, что модифицирование активированного образца природного цеолита, в случае с сульфосалициловой кислотой Н-ССК, приводит к смещению температуры десорбции аммиака в область высоких температур, а в случае с гетерополикислотой PW₁₂-ГПК – к удалению средних и образованию преимущественно сильных по силе льюисовских кислотных центров. Использование гетерополикислот в качестве модификаторов дополнительно ведет к образованию наноструктур, которые, в свою очередь, приводят к резкому росту удельных поверхностей модифицированных ими образцов природного цеолита [15].

Показано, что модифицирование декатионированного образца природного цеолита трихлорметансульфоновой суперкислотой Н-СК также увели-

чивает содержание сильных Л.к.ц. Видимо, в результате взаимодействия адсорбированной суперкислоты с поверхностными ОН-группами природного цеолита на его поверхности образуются дополнительные, более сильные активные функциональные центры $-SO_3H$.

В результате тестирования на ИК-Фурье спектрометре с использованием последовательной адсорбции CO установлено, что в ряду 10 % Н-ССК/НЦШМ – Н-ЦШМ – 10 % PW_{12} -ГПК/НЦШМ, возрастает концентрация сильных брэнстедовских кислотных центров в несколько раз. Эти результаты исследования кислотности поверхности вышеуказанных систем с применением ИКС согласуются с данными, полученными методом ТПД NH_3 .

Установлено, что увеличение содержания сильных кислотных центров на поверхности каталитических систем в ряду Н-ЦШМ – 10 % Н-ССК/НЦШМ – 10 % PW_{12} -ГПК/НЦШМ – 10 % Н-СК/НЦШМ способствует росту их каталитической активности в реакциях крекинга парафинов в длиноцепочные альфа-олефины.

Таким образом, на крекирующие активности разработанных каталитических систем, кроме условий процесса и способа модифицирования, оказывает влияние природа модификатора, от которого зависит состояние кислотных центров и активность образца природного цеолита при превращении разнообразного углеводородного сырья.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Брагинский. О.Б. Мировая нефтехимическая промышленность. – Москва: Наука, 2003. – 556 с.
- [2] Цветков О.Н. Поли- α -олефиновые масла: химия, технология и применение. – Москва: Техника, 2006. – 197 с.
- [3] Котов С.В., Моисеев И.К., Шабанова А.В. Олигомеры олефинов: способы получения и применение в качестве компонентов топлив и масел // Нефтехимия. 43. – 2003. – № 5. – С. 323-333.
- [4] Пат. США № 4911823. Процесс крекинга парафинистого сырья в присутствии цеолита бетта / Mobil Oil Corp. – Оpubл. 27.05.1990.
- [5] Пат. 6124513 США. Получение и использование этилен- α -олефиновых полимеров / Pennroil-Quaker State lo., Neillam I. Chiu I- Ching Chien James C. W. – Оpubл. 26.09.2000.
- [6] Пат. 7198711 США, Каталитический крекинг с использованием катализаторов на основе МСМ-68 / ExxonMobil Research and Engineering Co., Chester Arthur, Green Larry Arthur, Dhingra Sandeep Singh, Mason Timothy, Timken Hye Kyung Cho. – Оpubл. 03.04.2007
- [7] Пат. 2287552 Россия. Способ получения полиолефиновых основ синтетических масел / Матковский П.Е., Алдошкин С.М., Троицкий В.Н., Старцева Г.П., Савченко В.И., Демидов М.А., Шамсутдинов В.Г. Ильясов Г.П. – Оpubл. 20.11.2006.
- [8] Пат. США № 4911823. Процесс крекинга парафинистого сырья в присутствии цеолита бетта / Mobil Oil Corp. – Оpubл. 27.05.1990.
- [9] Kadirbekov Kairat, Zhambakin Dauren, Kadirbekov Almaz, Imanbekov Kylysh, Kazaryan M., Godymchuk A. and Rieznicchenko L. Influence of acid activation on the physicochemical properties of natural zeolite in developing a catalyst for cracking of hydrocarbons. Journal: MATEC Web of Conferences. – 2017. – Vol. 96. – P. 00002 (DOI: 10.1051/mateconf/20179600002)

[10] Kadirbekov Kairat A., Zhambakin Dauren K., Kadirbekov Almaz K., Imanbekov Kylysh I. An influence of modifying acids on clinoptilolite composition and structure // Journal of Chemical Technology and Metallurgy, 54, 5. – 2019. – P. 999-1008.

[11] Кожевников И.В. Успехи в области катализа гетерополисоединениями // Усп. хим. – 1987. – Т. 56, № 11. – С. 1875-1896.

[12] Мисоно М. Катализ гетерополикислотами // Кагаку Кемистри (Япония). – 1982. – Т. 38, № 4. – С. 305-307.

[13] Wang Y-ry, Wang J. Приготовление, характеристика и каталитические свойства гетерополярной кислоты, пропитавшей ультростабильный Y- цеолит // Petrochem. Technol. – 2003. –Т. 32, № 6. – С. 453-457.

[14] Паукштис Е.А. ИК-спектроскопия в гетерогенном катализе. – Новосибирск: Наука, 1992.

[15] Tashmukhambetova Zh.Kh., Zhakirova N.K., Sassykova L.R., Kadirbekov K.A., Auba-kirov Y.A., Zhumakanova A.S., Nalibayeva A.M. Synthesis and Study of Catalysts of Cracking on the Basis of Heteropolyacids // Orient J Chem 2017; 33(6). Available from: <http://www.orientjchem.org/?p=40947>.

REFERENCES

[1] Braginskiy O.B. Mirovaya neftekhimicheskaya promyshlennost'. Moskva: Nauka, 2003. 556 p.

[2] Tsvetkov O.N. Poli-a-olefinovyye masla: khimiya, tekhnologiya i primeneniye. Moskva: Tekhnika, 2006. 197 p.

[3] Kotov S.V., Moiseyev I.K., Shabanova A.V. Oligomery olefinov: sposoby polucheniya i primeneniye v kachestve komponentov topliv i masel // Neftekhimiya. 43. 2003. № 5. P. 323-333.

[4] Pat. SSHA № 4911823. Protseess krekinga parafinistogo syr'ya v prisutstvii tseolita betta / Mobil Oil Corp. Opubl. 27.05.1990.

[5] Pat. 6124513 SSHA. Polucheniye i ispol'zovaniye etilen- α - olefinovykh polimerov / Pennroil-Quaker State lo., Heillam I. Chiu I- Chinq Chien James C. W. Opubl. 26.09.2000.

[6] Pat. 7198711 SSHA, Kataliticheskiy kreking s ispol'zovaniyem katalizatorov na osnove MSM-68 / ExxonMobil Research and Engineering Co., Chester Arthur, Green Larry Arthur, Dhingra Sandeep Singh, Mason Timothy, Timken Hye Kyung Cho. Opubl. 03.04.2007.

[7] Pat. 2287552 Rossiya. Sposob polucheniya poliolefinovykh osnov sinteticheskikh masel / Matkovskiy P.Ye., Aldoshkin S.M., Troitskiy V.N., Startseva G.P., Savchenko V.I., Demidov M.A., Shamsutdinov V.G. Il'yasov G.P. Opubl. 20.11.2006.

[8] Pat. SSHA № 4911823. Protseess krekinga parafinistogo syr'ya v prisutstvii tseolita betta. / Mobil Oil Corp. Opubl. 27.05.1990.

[9] Kadirbekov Kairat, Zhambakin Dauren, Kadirbekov Almaz, Imanbekov Kylysh, Kazaryan M., Godymchuk A. and Rieznicenko L. Influence of acid activation on the physicochemical properties of natural zeolite in developing a catalyst for cracking of hydrocarbons // Journal: MATEC Web of Conferences. 2017. Vol. 96. P. 00002 (DOI: 10.1051/mateconf/20179600002).

[10] Kadirbekov Kairat A., Zhambakin Dauren K., Kadirbekov Almaz K., Imanbekov Kylysh I. An influence of modifying acids on clinoptilolite composition and structure // Journal of Chemical Technology and Metallurgy. 54, 5. 2019. P. 999-1008.

[11] Kozhevnikov I.V. Uspekhi v oblasti kataliza geteropolisoyedineniyami // Usp. khim. 1987. Vol. 56, № 11. P. 1875-1896.

[12] Misono M. Kataliz geteropolikislotami. Kagaku Kemistri (Yaponiya) 1982. Vol. 38, № 4. P. 305-307.

[13] Wang Y-ry, Wang J. Prigotovleniye, kharakteristika i kataliticheskiye svoystva geteropolyarnoy kisloty, propitavshey ul'trostabil'nyy Y- tseolit // Petrochem. Technol. 2003. Vol. 32, № 6. P. 453-457.

[14] Paukshtis Ye.A. ИК-спектроскопия в гетерогенном катализе. Новосибирск: Наука, 1992.

[15] Tashmukhambetova Zh.Kh., Zhakirova N.K., Sassykova L.R., Kadirbekov K.A., Auba-kirov Y.A., Zhumakanova A.S., Nalibayeva A.M. Synthesis and Study of Catalysts of Cracking on the Basis of Heteropolyacids // Orient J Chem 2017; 33(6). Available from: <http://www.orientjchem.org/?p=40947>

Резюме

*К. А. Кадирбеков, М. Молдабаев, А. К. Кадирбеков,
Қ. И. Иманбеков, А. Батырбаева, А. Жеңісбек*

**ЖОҒАРЫ ПАРАФИНДІ МҰНАЙ ШИКІЗАТЫН ҰЗЫН ТІЗБЕКТІ
АЛЬФА-ОЛЕФИНДЕРГЕ ҚАЙТА ӨНДЕУ КЕЗІНДЕ ТАБИҒИ ЦЕОЛИТТІҢ
КАТАЛИТИКАЛЫҚ БЕЛСЕНДІЛІГІНЕ ТҮРЛЕНДІРЕТІН
ҚЫШҚЫЛДАР ТАБИҒАТЫНЫҢ ӘСЕРІ**

Аммиактың термопрограммаланған десорбциясы мен ИКС-тағы СО-ның тізбекті адсорбциялану әдістерін қолдана отырып, табиғаты әртүрлі қышқылдармен модификацияланған табиғи цеолит үлгілерінің қышқылдық сипаттамаларын зерттелді. Минералды қышқылмен, сонымен қатар минералды қышқылды органикалық, гетерополикқышқылмен және суперқышқылмен сатылап модифицирлеу табиғи цеолит үлгілерінің бетіндегі Льюис пен Брønстед қышқылды орталықтарының саны мен күшінің едәуір артуына әкеледі. Н-ЦШМ – 10 % Н-ССК/НЦШМ – 10 % PW₁₂-ГПК/НЦШМ – 10 % Н-СК/НЦШМ қатарындағы каталитикалық жүйелер бетіндегі күшті қышқылдың орталықтардың көбеюі парафиндердің ұзақ тізбекті альфа-олефиндерге айналу реакцияларында олардың каталитикалық белсенділігінің өсуіне ықпал етеді.

Түйін сөздер: аммиактың жылу десорбциясы, ИК спектроскопия, қышқыл орталықтары, табиғи цеолит, модификация, гетерополикқышқыл, супер қышқыл, парафин, крекинг, α-олефиндер.

Summary

*K. A. Kadirbekov, M. Moldabaev, A. K. Kadirbekov,
Q. I. Imanbekov, A. Zheisisbek, A. Baturbaeva*

**INFLUENCE OF NATURE OF MODIFIING ACIDS ON THE CATALYTIC
ACTIVITY OF NATURAL ZEOLITE IN THE PROCESSING
OF HIGH-PARAFFIN OIL RAW IN LONG-CHAINED ELPH-OLEFINS**

Using the methods of thermoprogrammed desorption of ammonia and IR-Spectroscopy using sequential adsorption of CO, we studied the acid characteristics of samples of natural zeolite modified with various in nature acids. Modifications of mineral, as well as a combination of mineral acid with organic, heteropoly acid and superacid lead to a significant increase in the number and strength of Lewis and Brønsted acid centers on the surfaces of natural zeolite samples. Increases in the content of strong acid sites on the surface of catalytic systems in the series H-ZSHM – 10% H-SSA/HZSHM – 10% PW₁₂-HPA/HZSHM – 10% H-SA/HZSHM contribute to the growth of their catalytic activity in the reactions of cracking paraffins into long chain alpha olefins.

Key words: ammonia thermal desorption, IR-spectroscopy, acid centers, natural zeolite (H-ZSHM), modification, heteropoly acid, super acid, paraffin, cracking, α-olefins.