

ISSN 2518-1467 (Online),
ISSN 1991-3494 (Print)

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ
ҰЛТТЫҚ ҒЫЛЫМ АКАДЕМИЯСЫНЫҢ

Х А Б А Р Ш Ы С Ы

ВЕСТНИК

НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

THE BULLETIN

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES
OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

1944 ЖЫЛДАН ШЫҒА БАСТАҒАН
ИЗДАЕТСЯ С 1944 ГОДА
PUBLISHED SINCE 1944

1

АЛМАТЫ
АЛМАТЫ
ALMATY

2017

ҚАҢТАР
ЯНВАРЬ
JANUARY

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:

Абиев Р.Ш. проф. (Ресей)
Абишев М.Е. проф., корр.-мүшесі (Қазақстан)
Аврамов К.В. проф. (Украина)
Аппель Юрген проф. (Германия)
Баймуқанов Д.А. проф., корр.-мүшесі (Қазақстан)
Байпақов К.М. проф., академик (Қазақстан)
Байтулин И.О. проф., академик (Қазақстан)
Банас Иозеф проф. (Польша)
Берсимбаев Р.И. проф., академик (Қазақстан)
Велихов Е.П. проф., РҒА академигі (Ресей)
Гашимзаде Ф. проф., академик (Әзірбайжан)
Гончарук В.В. проф., академик (Украина)
Давлетов А.Е. проф., корр.-мүшесі (Қазақстан)
Джрбашян Р.Т. проф., академик (Армения)
Қалимолдаев М.Н. проф., корр.-мүшесі (Қазақстан), бас ред. орынбасары
Лаверов Н.П. проф., академик РАН (Россия)
Лупашку Ф. проф., корр.-мүшесі (Молдова)
Мохд Хасан Селамат проф. (Малайзия)
Мырхалықов Ж.У. проф., корр.-мүшесі (Қазақстан)
Новак Изабелла проф. (Польша)
Огарь Н.П. проф., корр.-мүшесі (Қазақстан)
Полещук О.Х. проф. (Ресей)
Поняев А.И. проф. (Ресей)
Сагиян А.С. проф., академик (Армения)
Сатубалдин С.С. проф., академик (Қазақстан)
Таткеева Г.Г. проф., корр.-мүшесі (Қазақстан)
Умбетаев И. проф., корр.-мүшесі (Қазақстан)
Хрипунов Г.С. проф. (Украина)
Якубова М.М. проф., академик (Тәжікстан)

«Қазақстан Республикасы Ұлттық ғылым академиясының Хабаршысы».

ISSN 2518-1467 (Online),

ISSN 1991-3494 (Print)

Меншіктенуші: «Қазақстан Республикасының Ұлттық ғылым академиясы»РҚБ (Алматы қ.)

Қазақстан республикасының Мәдениет пен ақпарат министрлігінің Ақпарат және мұрағат комитетінде
01.06.2006 ж. берілген №5551-Ж мерзімдік басылым тіркеуіне қойылу туралы куәлік

Мерзімділігі: жылына 6 рет.

Тиражы: 2000 дана.

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

© Қазақстан Республикасының Ұлттық ғылым академиясы, 2017

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

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

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

Абиев Р.Ш. проф. (Россия)
Абишев М.Е. проф., член-корр. (Казахстан)
Аврамов К.В. проф. (Украина)
Апель Юрген проф. (Германия)
Баймуканов Д.А. проф., чл.-корр. (Казахстан)
Байпаков К.М. проф., академик (Казахстан)
Байтулин И.О. проф., академик (Казахстан)
Банас Иозеф проф. (Польша)
Берсимбаев Р.И. проф., академик (Казахстан)
Велихов Е.П. проф., академик РАН (Россия)
Гашимзаде Ф. проф., академик (Азербайджан)
Гончарук В.В. проф., академик (Украина)
Давлетов А.Е. проф., чл.-корр. (Казахстан)
Джрбашян Р.Т. проф., академик (Армения)
Калимолдаев М.Н. проф., чл.-корр. (Казахстан), зам. гл. ред.
Лаверов Н.П. проф., академик РАН (Россия)
Лунашку Ф. проф., чл.-корр. (Молдова)
Мохд Хасан Селамат проф. (Малайзия)
Мырхалыков Ж.У. проф., чл.-корр. (Казахстан)
Новак Изабелла проф. (Польша)
Огарь Н.П. проф., чл.-корр. (Казахстан)
Полещук О.Х. проф. (Россия)
Поняев А.И. проф. (Россия)
Сагиян А.С. проф., академик (Армения)
Сатубалдин С.С. проф., академик (Казахстан)
Таткеева Г.Г. проф., чл.-корр. (Казахстан)
Умбетаев И. проф., чл.-корр. (Казахстан)
Хрипунов Г.С. проф. (Украина)
Якубова М.М. проф., академик (Таджикистан)

«Вестник Национальной академии наук Республики Казахстан».

ISSN 2518-1467 (Online),
ISSN 1991-3494 (Print)

Собственник: РОО «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 №5551-Ж, выданное 01.06.2006 г.

Периодичность: 6 раз в год

Тираж: 2000 экземпляров

Адрес редакции: 050010, г. Алматы, ул. Шевченко, 28, ком. 219, 220, тел. 272-13-19, 272-13-18.

www: nauka-nanrk.kz, bulletin-science.kz

© Национальная академия наук Республики Казахстан, 2017

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 :

Abiyev R.Sh. prof. (Russia)
Abishev M.Ye. prof., corr. member. (Kazakhstan)
Avramov K.V. prof. (Ukraine)
Appel Jurgen, prof. (Germany)
Baimukanov D.A. prof., corr. member. (Kazakhstan)
Baipakov K.M. prof., academician (Kazakhstan)
Baitullin I.O. prof., academician (Kazakhstan)
Joseph Banas, prof. (Poland)
Bersimbayev R.I. prof., academician (Kazakhstan)
Velikhov Ye.P. prof., academician of RAS (Russia)
Gashimzade F. prof., academician (Azerbaijan)
Goncharuk V.V. prof., academician (Ukraine)
Davletov A.Ye. prof., corr. member. (Kazakhstan)
Dzhrbashian R.T. prof., academician (Armenia)
Kalimoldayev M.N. prof., corr. member. (Kazakhstan), deputy editor in chief
Laverov N.P. prof., academician of RAS (Russia)
Lupashku F. prof., corr. member. (Moldova)
Mohd Hassan Selamat, prof. (Malaysia)
Myrkhalykov Zh.U. prof., corr. member. (Kazakhstan)
Nowak Isabella, prof. (Poland)
Ogar N.P. prof., corr. member. (Kazakhstan)
Poleshchuk O.Kh. prof. (Russia)
Ponyaev A.I. prof. (Russia)
Sagiyani A.S. prof., academician (Armenia)
Satubaldin S.S. prof., academician (Kazakhstan)
Tatkeyeva G.G. prof., corr. member. (Kazakhstan)
Umbetayev I. prof., corr. member. (Kazakhstan)
Khripunov G.S. prof. (Ukraine)
Yakubova M.M. prof., academician (Tadjikistan)

Bulletin of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan.

ISSN 2518-1467 (Online),

ISSN 1991-3494 (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 5551-Ж, issued 01.06.2006

Periodicity: 6 times a year

Circulation: 2000 copies

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

© National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan, 2017

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

N. A. Zakarina, A. K. Akurpekova

JSC «D. V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry», Almaty, Kazakhstan.
E-mail: akurpekova@mail.ru

ISOMERIZATION OF PENTANE-HEXANE FRACTION ON THE Pt-CATALYST SUPPORTED ON Zr PILLARED TAGAN MONTMORILLONITE

Abstract. Data on a hydroisomerization of a pentane - hexane fraction over Pt - catalysts supported on Zr-pillarred Tagan montmorillonite (ZrCaHMM) are presented. According to XRD zirconium oxide in tetragonal modification is identified in 0,35%Pt/ZrCaHMM-catalysts with various content of zirconium which according to literary data promotes the growth of isomerization activity. It is shown that according to TPD of ammonia with increase of concentration of Zr from 1.5 to 5.0 mmol/g the general acidity grows almost twice (from 116,59 to 209,83 μmol of NH_3/g), and the most active catalyst is characterized by the prevailing maintenance of the sum of average and weak acid centers. It is shown that optimum activity in the reaction of a hydroisomerization model the pentane - hexane mixture with a mass ratio 37,1:62,9 shows 0,35%Pt/Zr (5,0) CaHMM-catalyst, conversion of mixture on which reaches 54,8% at 400⁰C. On this catalyst the yield of isohexanes on this catalyst makes 26,4%, the quantity of dimethylbutanes - 14,4%, and the yield of isopentanes - 3,0 %. Formation of large amounts of isoheptanes at an isomerization of model a pentane - hexane mixture on the Zr containing Pt-catalysts is revealed, especially at 400⁰. On optimum structure of the catalyst the quantity of the formed iso-C₇ reaches 24,9%.

Keywords: Isomerization, catalyst, n-pentane, n-hexane, zirconium, pillared montmorillonite, dimethylbutane, methylpentane.

УДК 665.656.2;622.361.16

Н. А. Закарина, А. К. Акурпекова

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

ИЗОМЕРИЗАЦИЯ ПЕНТАН-ГЕКСАНОВОЙ ФРАКЦИИ НА Pt-КАТАЛИЗАТОРЕ, НАНЕСЕННОМ НА ПИЛЛАРИРОВАННОМ ЦИРКОНИЕМ ТАГАНСКОМ МОНТМОРИЛЛОНИТЕ

Аннотация. В работе приведены данные по гидроизомеризации пентан-гексановой фракций на Pt-катализаторах, нанесенных на пилларированный цирконием Таганский монтмориллонит (ZrMM). По данным РФА в 0,35%Pt/ZrCaHMM-катализаторах с различным содержанием циркония идентифицирован оксид циркония в тетрагональной модификации, который по литературным данным способствует росту изомеризирующей активности. По данным ТПД аммиака показано, что с увеличением концентрации Zr от 1.5 до 5.0 ммоль/г глины общая кислотность растёт почти в 2 раза со 116,59 мкмоль $\text{NH}_3/\text{г}$ до 209,83 мкмоль $\text{NH}_3/\text{г}$, а наиболее активный катализатор характеризуется преобладающим содержанием суммы средних и слабых к. ц. Показано, что оптимальную активность в реакции гидроизомеризации модельной пентан-гексановой смеси с массовым соотношением 37,1:62,9 проявляет 0,35%Pt/Zr(5,0)CaHMM-катализатор, конверсия смеси на котором достигает 54,8% при 400⁰C. На этом катализаторе выход изогексанов составляет 26,4%, из них количество C₆-дизомера-14,4%, а выход изопентанов-3,0%. Обнаружено образование больших количеств изогептанов при изомеризации модельной пентан-гексановой смеси на цирконийсодержащих Pt-катализаторах, особенно при 400⁰. На оптимальном составе катализатора количество образующихся изогептанов достигает 24,9%.

Ключевые слова: изомеризация, катализатор, n-пентан, n-гексан, цирконий, столбчатый монтмориллонит, диметилбутан, метилпентан.

Введение. Процесс изомеризации является одним из самых рентабельных способов получения высокооктановых компонентов бензинов с улучшенными экологическими свойствами. Актуальность процесса изомеризации также возросла с введением новых сверхжестких ограничений на экологические свойства автомобильных бензинов, включая ограничения по фракционному составу, содержанию ароматических соединений и бензола [1-3].

Высокая эффективность процессов изомеризации заключается в том, что в качестве сырья используются низкооктановые компоненты нефти и рафинаты каталитического риформинга, содержащие в основном *n*-пентаны и *n*-гексаны [4-6]. Это сырье (фракции C₅-C₆) изомеризуются в среде водорода в присутствии бифункциональных катализаторов. Высокие детонационная стойкость и испаряемость продуктов изомеризации углеводородов C₅ и C₆ обуславливают их исключительную ценность в качестве низкокипящих высокооктановых компонентов неэтилированных автобензинов [7-9].

Наиболее распространенным и экономичным способом получения высокооктанового неароматического компонента бензинов является процесс изомеризации легкой нефти (пентан-гексановой фракции) [10-13].

Цель настоящей работы – исследование изомеризации пентан-гексановой фракции на платиносодержащем катализаторе, нанесенном на циркониевый столбчатый монтмориллонит, для превращения в разветвленные изомеры с более высоким октановым числом.

Экспериментальная часть

Для приготовления катализаторов была использована тщательно измельченная монтмориллоновая глина (Ca-форма) Таганского месторождения без выделения мономинеральной фракции монтмориллонита (ММ). *H*-форму Таганского монтмориллонита получали обработкой 0,1*n* раствором H₂SO₄ с последующим отмыванием от ионов SO₄²⁻. Активированную глину формовали, сушили в тонком слое сначала при комнатной температуре, затем при 150⁰С и далее подвергали прокаливанию при 500⁰С. Подготовленную *H*-форму ММ использовали как исходный материал для пилларирования.

Внедрение в межслоевые пространства монтмориллонита циркониевых комплексов [Zr₄(OH)₈(H₂O)₁₆]⁸⁺, осуществляли по известным методикам [14-17].

В синтезированных нами образцах соотношение Zr⁴⁺/глина составляло 1,5; 2,5 5,0; ммоль/г глины. Полученный продукт (Zr-CaНММ) отделяли центрифугированием, отмывали до отрицательной реакции на Cl⁻-ионы, формовали, сушили в тонком слое сначала при комнатной температуре, затем при 150⁰С и далее подвергали прокаливанию при 500⁰С.

Pt-катализаторы на основе модифицированных глин готовили методом пропитки перечисленных выше носителей водными растворами H₂PtCl₆. Образцы формовали, высушивали на воздухе и в сушильном шкафу, прокаливали при температурах 200, 400 и 500⁰С с разложением солей до оксидов и последующим восстановлением оксидов до металлического состояния при обработке водородом и восстанавливали при температурах 200 и 450⁰С. Содержание платины в катализаторах составило 0,35 мас.%. Процесс проводили в интервале температур 250-400⁰С при атмосферном давлении водорода, мольном отношении H₂:C₆H₁₄=3,5 и объемной скорости подачи сырья, составляющей 0,82 ч⁻¹. Объем катализатора - 5см³. Анализ продуктов реакции проводили методом ГЖХ с применением капиллярной колонки, заполненной скваланом.

Элементный анализ – катализаторов проводился с помощью энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии на энергодисперсионной системе микроанализа INCA – Energy 450, установленной на сканирующий электронный микроскоп JSM6610LV, JOEL, Япония.

Удельные поверхности катализаторов, распределение объема пор по их эффективным радиусам, средний диаметр пор определяли методом БЭТ на приборе ACCUSORB Micromeritics.

Результаты и их обсуждение

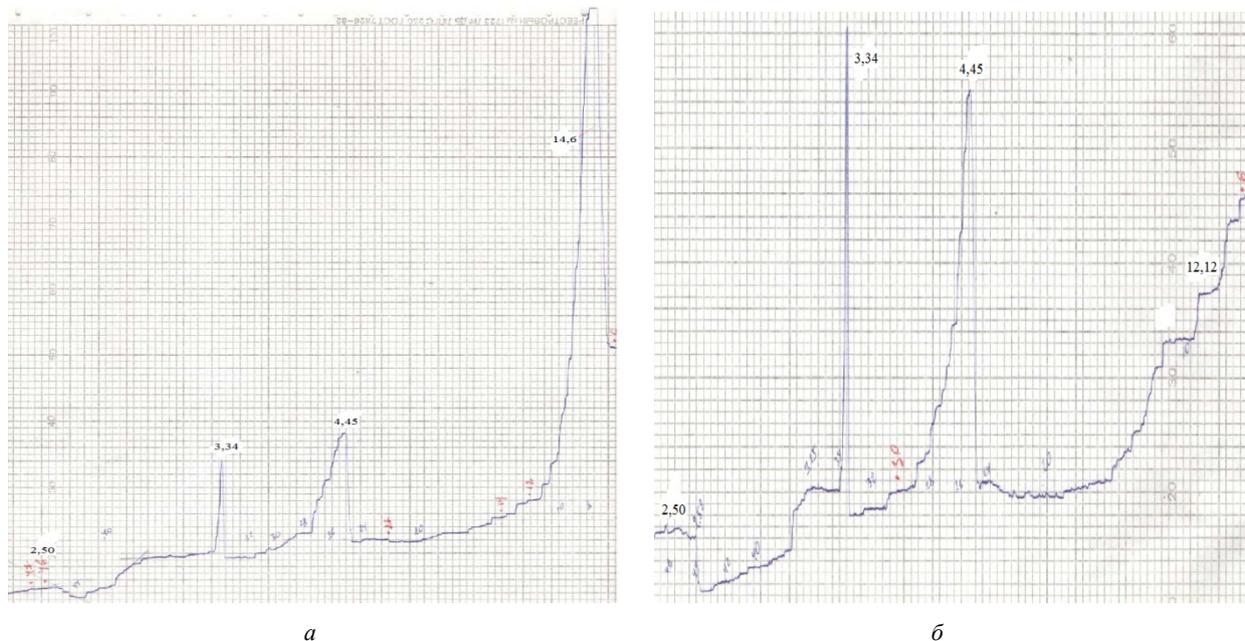
В таблице 1 приведены данные по элементному составу исходной кальциевой и активированной *H*-формы Таганского монтмориллонита и катализаторов на основе ZrCaНММ с различным соотношением Zr⁴⁺/CaНММ 1,5; 2,5 5,0; ммоль/г глины. В таблицу 1 включены средние значения содержания элементов полученные из 3-х измерений в весовых %.

Таблица 1 – Элементный состав 0,35%Pt/ZrCaHMM, ZrCaHMM с различным содержанием Zr, исходного и активированного монтмориллонита

Образец	C	O	Na	Mg	Al	Si	Cl	Ca	Ti	Fe	Zr	Pt	Итого
CaMM	14,35	46,40	0,25	2,20	10,53	23,46		1,30	0,13	1,37			100
CaHMM	14,27	45,50		2,08	10,78	24,55		0,69	0,18	1,94			100
Zr(1,5)CaHMM	2,92	48,81		1,58	17,41	21,50		0,24	0,20	1,51	5,83		100
Zr(2,5)CaHMM	2,78	48,72		1,60	16,56	22,31		0,32	0,17	1,63	5,92		100
Zr(5,0)CaHMM	2,73	48,16	0,13	1,26	19,82	19,19		0,12	0,12	1,09	7,37		100
0,35%Pt/Zr(1,5)/CaHMM	3,68	47,91		1,51	17,66	21,11		0,18	0,16	1,51	5,56	0,73	100
0,35%Pt/Zr(2,5)/CaHMM	3,45	48,15		1,65	16,99	21,53		0,25	0,21	1,53	5,16	1,09	100
0,35%Pt/Zr(5,0)/CaHMM	3,54	47,39		1,23	20,66	18,11	0,28	0,11	0,1	1,09	6,51	0,99	100

Из анализа данных таблицы 1 следует, что кислотная активация приводит к полному удалению натрия из глины, уменьшению относительных количеств кальция и магния. Дальнейшее снижение количеств кальция и магния наблюдается при пилларировании цирконием. По данным элементного анализа количество циркония в пилларированном MM растет от 5,83 до 5,92 и 7,37 мас.% с ростом количества циркония в пилларирующем растворе, минимальное количество Ca, равное 0,12 вес.%, найдено в образце Zr(5,0)CaHMM с максимальным количеством циркония. Введение платины в состав пилларированного цирконием MM незначительно снижает содержание Zr в катализаторе. Так, в случае Zr CaHMM с содержанием Zr 1,5; 2,5; 5,0 ммоль/г введение 0,35% Pt снижает количество Zr с 5,83% до 5,56%, с 5,92 до 5,16% и с 7,37 до 6,51% для всех трех концентраций циркония соответственно.

На рисунке 1 приведены дифрактограммы исходной и кислотно активированной форм MM. Фазовый состав непилларированных и пилларированных образцов катализаторов осуществлялся рентгенофазовым анализом с использованием рентгеновского дифрактометра DRON-4*0.7; с CoK_α и CuK_α -излучением. Дифрактометрические рефлексы образцов катализаторов сравнивали с порошковыми стандартами картотеки ICPSD.

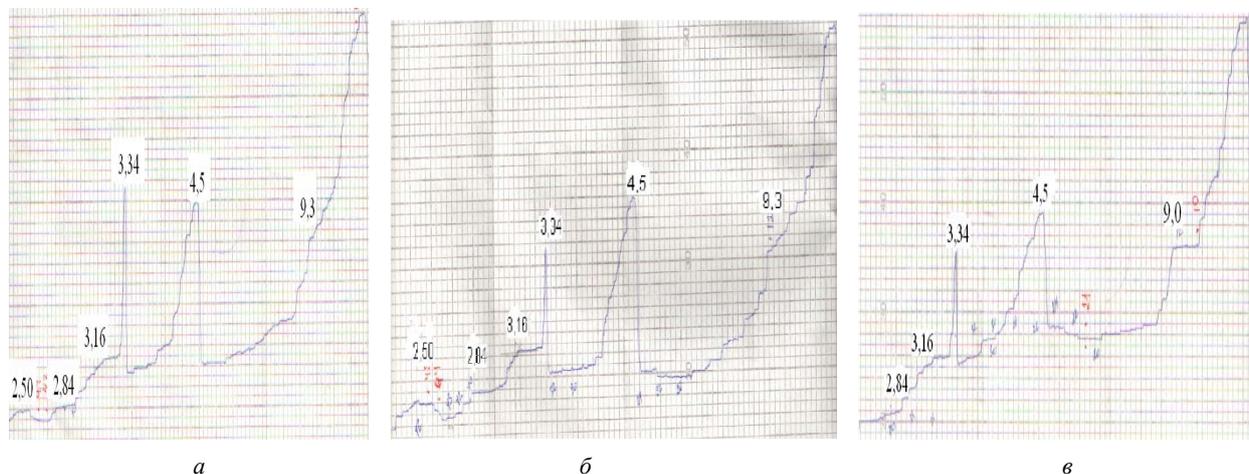


Ось абсцис – угол 2θ , град. Ось ординат – относительная интенсивность.
Обозначения кривых: а – до кислотной активации; б – после кислотной активации

Рисунок 1 – Дифрактограммы Таганского монтмориллонита

Как видно из рисунка 1, в исходном и активированном ММ практически все рефлексы повторяются. Рефлексы 2,50; 4,45 и 14,6 относятся к ММ. Рефлексы 3,34-кварц. После кислотной активации первый базальный рефлекс уменьшается от 14,6 до 12,12 Å, остальные рефлексы увеличились по интенсивности.

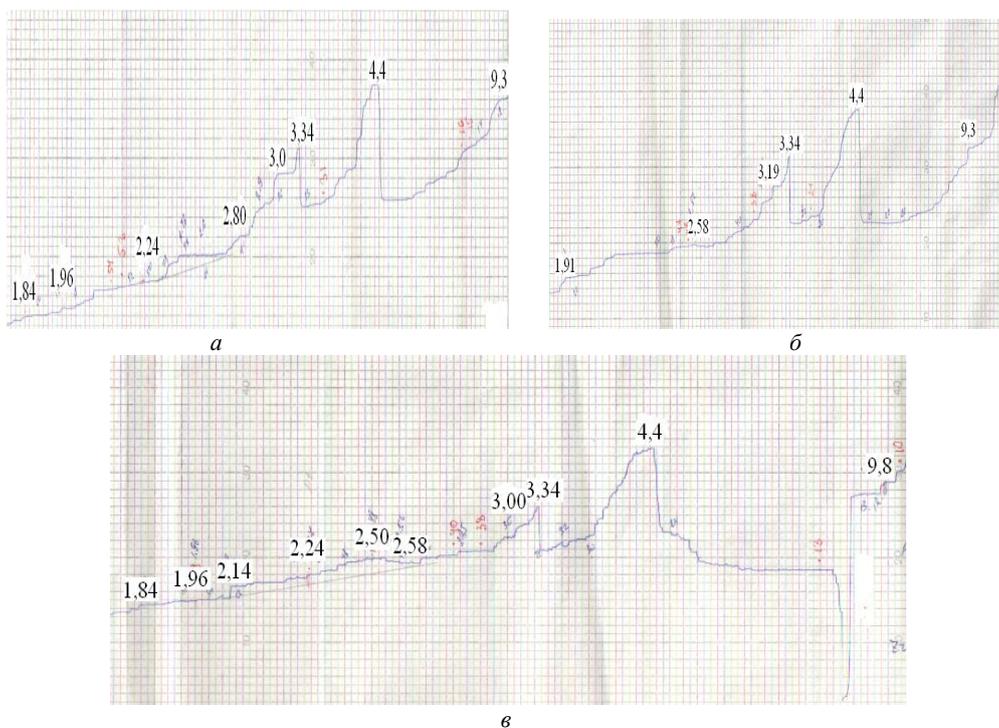
При пилларировании цирконием помимо рефлексов CaНММ появляются рефлексы 3,16 и 2,84 возможно оксид циркония в виде моноклинной модификации (ASTM 36-420).



Ось абсцисс – угол 2θ , град. Ось ординат – относительная интенсивность.
Обозначения кривых: а – 1,5 ммоль/г Zr^{4+} /г; б – 2,5 ммоль/г Zr^{4+} /г; в – 5,0 ммоль/г Zr^{4+} /г

Рисунок 2 – Дифрактограммы катализаторов на основе ZrCaHMM с различным соотношением Zr^{4+} /CaHMM

При введении 0,35% Pt для концентрации Zr(1,5)CaHMM помимо рефлексов CaHMM появляются рефлексы 2,24 и 1,96 возможно металлическая платина (ASTM 4-802). Рефлексы 3,00 и 1,84 возможно оксид циркония в виде тетрагональной модификации (ASTM 24-1164).



Ось абсцисс – угол 2θ , град. Ось ординат – относительная интенсивность.
Обозначения кривых: а – Pt(0,35%)/Zr(1,5)CaHMM; б – Pt(0,35%)/Zr(2,5)CaHMM; в – Pt(0,35%)/Zr(5,0)CaHMM

Рисунок 3 – Дифрактограммы Pt/ZrCaHMM катализаторов с различным соотношением Zr^{4+} /CaHMM

Метастабильный тетрагональный ZrO_2 вызывает особый интерес, который в последние годы используется как компонент кислотных катализаторов, способных эффективно катализировать многие реакции органических соединений. Открытие и разработка этого нового семейства гетерогенных кислотных катализаторов явились важным достижением катализа за последнее десятилетие. Они позволяют осуществлять изомеризацию *n*-парафинов при низкой температуре с высоким выходом высоковетвленных изомеров [18]. Для концентрации пилларирующего агента Zr^{4+} , равной 2,5 ммоль/г, появляются рефлексy 3,19 и 2,58 возможно это PtO_2 (ASTM 23-1306). При увеличении концентрации пилларирующего агента Zr^{4+} до 5,0 ммоль/г помимо рефлексов CaНММ появляются рефлексy 2,58 и 2,14, которые можно отнести к PtO (ASTM 27-1331), рефлексy 2,24 и 1,96 близки к рефлексам металлической платины. Рефлексy 3,00 и 1,84 возможно оксид циркония в виде тетрагональной модификации (ASTM 24-1164).

В таблице 2 собраны данные по структурным характеристикам исходной кальциевой активированной H-формы Таганского монтмориллонита и пилларируемого цирконием монтмориллонита с содержанием 1,5; 2,5; 5,0 ммоль/г Zr^{4+} /г, полученные методом БЭТ по низкотемпературной адсорбции азота ($S_{уд.}$, $V_{адс.}$, R).

Таблица 2 – Сравнительные структурные и адсорбционные характеристики исходной кальциевой, активированной H-формы Таганского монтмориллонита и катализаторов на основе ZrCaНММ

Образец	S , m^2/g	Общий объем пор, cm^3/g	R, Å	Относительное количество, %	
				Микропоры, (0-20 Å)	Мезопоры, (20-80 Å)
CaММ	89,2	0,075	12,0-70,0	46,1	53,9
CaНММ	99,2	0,086	12,5-70,0	40,7	59,3
Zr(1,5)CaНММ	174,3	0,127	12,5-75,0	55,8	44,2
0,35%Pt/Zr(1,5)CaНММ	104,7	0,094	12,5-70,0	55,2	44,8
Zr(2,5)CaНММ	185,2	0,136	12,5-70,0	50,7	49,3
0,35%Pt/Zr(2,5)CaНММ	115,3	0,103	12,5-70,0	45,9	54,1
Zr(5,0)CaНММ	202,3	0,159	12,5-75,0	29,3	70,7
0,35%Pt/Zr(5,0)CaНММ	190,4	0,149	12,5-75,0	49,3	50,7

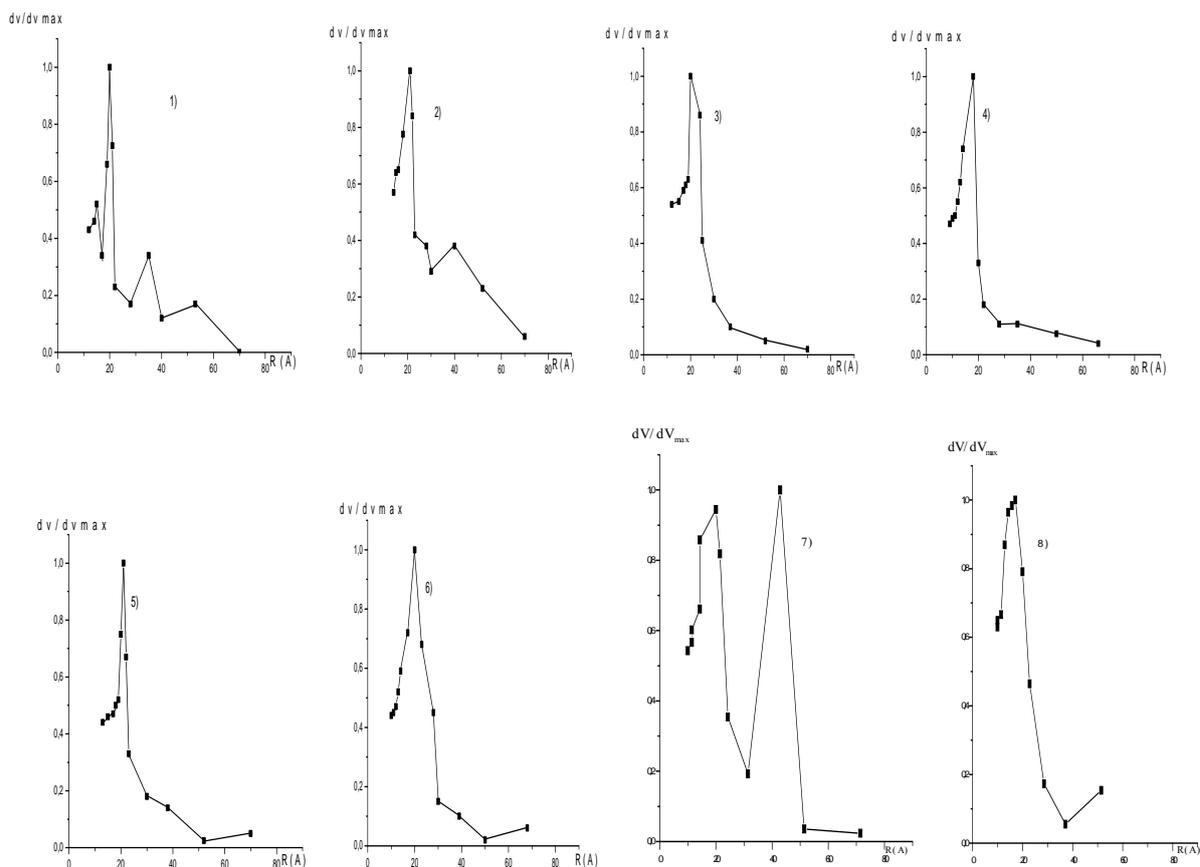
Как видно из таблицы 2, при пилларировании удельная поверхность образца растет от 99,2 до 174,3 m^2/g . Увеличение концентрации пилларирующего агента от 1,5 ммоль Zr/гCaНММ до 5,0 ммоль Zr/гCaНММ приводит к росту удельной поверхности от 174,3 до 202,3 m^2/g , а также общий объем пор растет. Нанесение Pt на ZrCaНММ приводит к значительному снижению удельной поверхности с 174,3 до 104,7 m^2/g , эффективный объем пор снижается с 0,127 до 0,094 cm^3/g .

Согласно общепринятой [19] классификации пор, предложенной Дубининым, поры с шириной <20 Å -микропоры, 20-200 Å -промежуточные мезопоры, поры с шириной >200 Å -макропоры. Следует отметить отсутствие макропор (>200 Å) у синтезированных образцов. Расчет из таблицы 2 показывает, что по сравнению с CaММ и CaНММ, для которых на долю микропор (до 20 Å) приходится 46,1 и 40,7%, соответственно, у фиксированного ММ из H-формы при соотношении $Zr^{4+}/CaНММ = 1,5$ ммоль/г содержание микропор – 55,8%. Доля мезопор – 44,2%.

Меняющуюся пористую структуру Таганского ММ наглядно иллюстрирует, кроме того, рисунок 4.

При увеличении концентрации пилларирующего агента Zr^{4+} число микропор падает, а мезопор значительно растет и при концентрации Zr, равной 5,0 ммоль/г, количество микропор равно 29,3% и мезопор составляет 70,7%.

Интересным представляется сопоставление кислотных характеристик пилларируемого монтмориллонита.



Обозначения кривых: CaHMM (1); CaHMM (2); Zr(1,5)CaHMM (3); 0,35%Pt/Zr(1,5)CaHMM (4); Zr(2,5)CaHMM (5); 0,35%Pt/Zr(2,5)CaHMM (6); Zr(5,0)CaHMM (7); 0,35%Pt/Zr(5,0)CaHMM (8)

Рисунок 4 – Кривые распределения пор по их эффективным радиусам на Pt/ZrCaHMM – композитном катализаторе при разных соотношениях Zr/глина

Таблица 3 – Кислотность на Zr(1,5)-, (2,5)-, Zr(5,0)-CaHMM-катализаторах по данным ТПД аммиака

№	Образец	Содержание, К.ц.	Кислотные центры			
			Слабые <200 ⁰ С	Средние 200-300 ⁰ С	Сильные >300 ⁰ С	Общая кислотность
1	Zr(1.5)CaHMM	%	52.60	29.99	17.41	100
		мкмоль NH ₃ /г	61.33	34.96	20.30	116.59
2	Zr(2.5)CaHMM	%	30.71	43.45	25.74	100
		мкмоль NH ₃ /г	41.73	59.04	35.11	135.88
3	Zr(5.0)CaHMM	%	40.65	42.48	16.87	100
		мкмоль NH ₃ /г	85.30	89.13	35.40	209.83

Как видно из таблицы 3, спектр кислотности приготовленных катализаторов претерпевает изменения в зависимости от содержания Zr. С увеличением концентрации Zr от 1.5 до 5.0 ммоль/г глины общая кислотность растет почти в 2 раза со 116,59 мкмоль NH₃/г до 209,83 мкмоль NH₃/г, одновременно происходит перераспределение кислых центров по силе. Растет доля средних кислотных центров с 34,96 мкмоль NH₃/г (Zr=1.5 ммоль/г глины) до 89,13 мкмоль NH₃/г (Zr =5,0 ммоль/г глины). Баланс распределения кислотных центров по силе в каждом образце индивидуален. У образца с содержанием Zr 1,5 ммоль/г глины количество слабых к.ц. превалирует, к.ц. средней силы меньше почти в 2 раза, а количество сильных к.ц. меньше, практически, в 3 раза, чем к. ц. слабой силы. Для образца с содержанием Zr 2.5 ммоль/г глины наоборот, превалируют

к.ц. средней силы и их доля составляет 43,45%(59,04 мкмоль NH₃/г). Подобная картина наблюдается и у образца с содержанием Zr 5.0 ммоль/г. глины, однако для этого образца характерны более высокие относительные количества слабых к.ц.(40,65%), в то время как относительная доля средних к.ц. сохраняется примерно равной(42,48%), а относительное количество сильных к.ц. снижается до 16,87% по сравнению с Zr(2.5)CaHMM.

Pt/ZrCaHMM-катализаторы с различным соотношением Zr⁴⁺/CaHMM 1,5; 2,5; и 5,0 ммоль/г глины исследованы в процессе изомеризации на модельной пентан-гексановой смеси. В исходной смеси содержание н-пентана 37,1мас.%, а н-гексана 62,9мас.%. В таблице 4 показано изменение изомеризирующей активности Pt/ZrCaHMM-катализаторов в зависимости от температуры и количества Zr в катализаторе.

Таблица 4 – Изомеризация пентан-гексановой смеси на 0,35%Pt/ZrCaHMM – композитном катализаторе при соотношениях Zr/CaHMM = 1,5; 2,5 и 5,0 ммоль/г

Соотношение Zr:HMM	T, °C	α, %	S _{C₅,C₆} , %	S _{C₅+} , %	Выход продуктов реакции, %											
					{C ₁ -C ₄ }	i-Б	2,2ДМПр	2М Б	2,2Д МБ	2МП	2,2ДМП	2,2,3 ТМБ	3,3ДМП	2МГ	3МГ	3ЭП
1,5	250	6,6	54,5	93,9	–	0,4	0,1	–	2,0	1,5	–	2,1	–	0,1	–	0,4
	300	10,3	75,7	95,1	–	0,5	0,1	–	4,5	3,2	–	1,8	–	0,1	–	0,1
	350	27,7	85,9	99,6	–	0,1	1,5	0,3	12,9	9,1	0,4	2,8	0,5	0,1	–	–
	400	29,1	76,3	99,3	0,1	0,1	2,0	0,4	11,4	8,4	2,2	3,1	1,1	0,1	0,1	0,1
2,5	250	5,6	62,5	100	–	–	0,4	–	1,8	1,3	–	1,9	0,2	–	–	–
	300	11,2	82,1	100	–	–	0,9	0,1	4,9	3,3	0,1	1,7	0,1	0,1	–	–
	350	26,1	86,2	100	–	–	1,1	0,1	12,3	9,0	0,2	2,9	0,4	0,1	–	–
	400	20,8	86,1	98,6	0,1	0,2	0,7	0,1	9,2	7,9	0,1	2,1	0,3	0,1	–	–
5,0*	250	11,6	72,4	95,7	–	0,5	–	0,1	4,9	3,4	–	2,2	–	0,2	–	0,3
	300	29,5	85,8	96,6	–	1,0	–	0,1	14,4	10,8	–	2,4	0,5	0,1	0,1	0,1
	350	30,6	72,5	98,7	0,1	0,3	1,8	0,1	12,0	8,3	0,3	5,9	1,8	–	–	–
	400	54,8	53,8	99,3	0,3	0,1	2,6	0,4	14,4	12,1	0,9	11,9	11,6	0,2	0,2	0,1

Как видно из таблицы 4, на модельной пентан-гексановой смеси оптимальную активность в реакции гидроизомеризации проявляет платиновый катализатор с соотношением 5,0 ммоль Zr⁴⁺/г CaHMM, конверсия смеси на котором достигает 54,8% при 400⁰С. Повышение температуры приводит к значительному росту активности. На этом катализаторе выход изогексанов составляет 26,5%, из которых выход С₆-диизомера составляет 14,4%. Выход изопентанов составляет 3,0%. Найдено, что в исследованном интервале температур селективность по С₅₊ изомерам для всех катализаторов сохраняется очень высокой 93,9-100%, что является принципиально важным для катализаторов гидроизомеризации н-алканов. Количество продуктов гидрокрекинга не превышает 0,3%.

Наличие С₇-изомеров свидетельствует, вероятно, о побочно протекающих процессах диспропорционирования при изомеризации смеси н-пентана с н-гексаном, интенсивность которых растет с температурой (рисунок 5). С повышением температуры от 350 до 400⁰С наблюдается значительное повышение выходов изо-С₅-С₇-углеводородов.

Как видно из рисунка 5, при концентрации пилларирующего агента, равной 2,5 ммоль/г, активность катализатора проходит через минимум при температурах 350 и 400⁰С. На 0,35%Pt/Zr(1,5)CaHMM-катализаторе при 400⁰выход изопентанов и изогексанов составляет 22,2%. Для 0,35% Pt с концентрацией Zr 2,5 ммоль/г выход изопентанов и изогексанов уменьшается до 17,9%. При увеличении концентрации пилларирующего агента до 5,0 ммоль/г выход изогексанов и изопентанов составляет 29,5% [20].

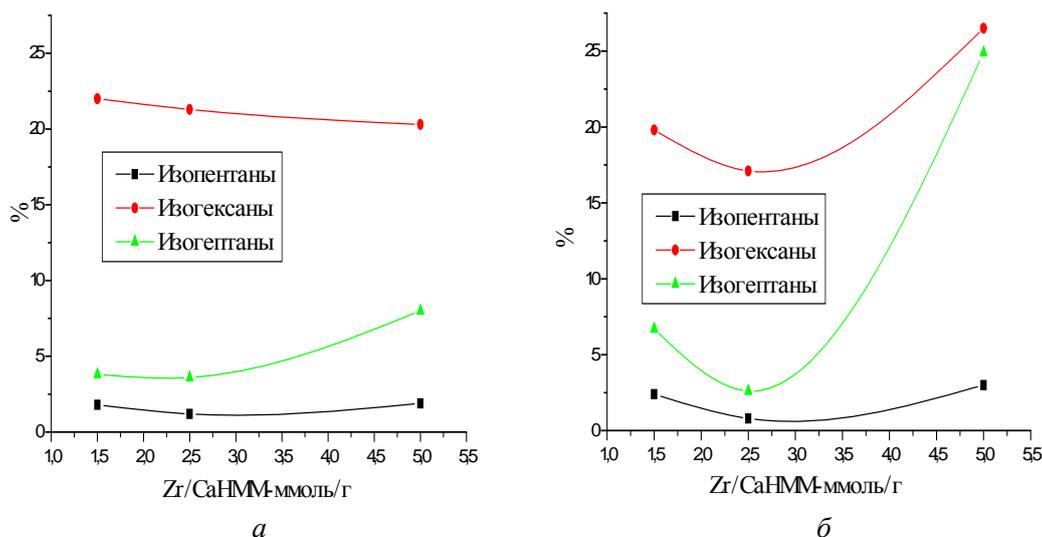


Рисунок 5 – Выход изомеров при 350⁰С (а) и при 400⁰С (б) на 0,35мас.% Pt/ZrCaHMM катализаторах с различным соотношением Zr⁴⁺/CaHMM

Следует отметить, что наряду с изопентанами и изогексанами на этих катализаторах образуются значительные количества изогептанов. С ростом содержания Zr от 1,5 до 2,5 ммоль/г количество образующихся изогептанов, как и изогексанов, проходит через минимум. Так, на катализаторах с содержанием Zr, равным 1,5 и 2,5 ммоль/г, выход изогептанов снижается от 6,7 до 2,6%. С ростом содержания циркония в катализаторе выход изогептанов растет и при 400⁰ на 0,35%Pt/Zr(5,0) CaHMM достигает 24,9%.

Таблица 5 – Кислотность 0,35% Pt/ZrCaHMM при различных соотношениях Zr⁴⁺/г CaHMM =1,5; 2,5 и 5,0 ммоль/глина

Соотношение Zr:CaHMM	Содержание кц	Кислотные центры			
		Слабые <200 ⁰ С	Средние 200-300 ⁰ С	Сильные >300 ⁰ С	Общая кислотность
(1,5)	%	83,53	16,47	–	100
	мкмоль NH ₃ /г	39,92	7,87	–	47,79
(2,5)	%	45,31	43,16	11,53	100
	мкмоль NH ₃ /г	32,45	30,92	8,26	71,63
(5,0)	%	54,32	37,91	7,77	100
	мкмоль NH ₃ /г	93,41	65,18	13,36	171,94

При увеличении концентрации пилларирующего агента суммарное содержание кислотных центров растет. Оптимальное суммарное число средних и сильных кислотных центров (54,7% и 45,7%) приходится на Pt-катализатор с соотношением 2,5 и 5,0 ммоль/г = Zr⁴⁺/г CaHMM. Именно на этих композитных катализаторах выход изопарафинов растет в~2 раза. Для Pt/ZrCaHMM-контактов, таким образом, наблюдается корреляция активности с суммарным количеством средних и сильных кислотных центров.

Полученные данные свидетельствуют о возможности использования столбчатого ММ для приготовления бесцеолитных катализаторов в изомеризации пентан-гексановой фракции.

Благодарность. Выражаем благодарность сотрудникам лаборатории физико-химических методов исследований с.н.с., к.х.н. Шаповалову А.А., н.с., Григорьевой В.П. и н.с., Яскевичу В.И. за определение текстурных свойств, фазового и элементного состава катализаторов.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Иванова А.А., Гильмутдинов А.Т. Изомеризация пентан-гексановой фракции. Высокие технологии в современной науке и технике. – 2013. – Т. 2. – С. 59-63.
- [2] Кузнецова Л.И., Казбанова А.В., Кузнецов П.Н. Текстуальные свойства и кристаллическая структура модифицированного вольфрамат-анионами диоксида циркония-катализатора изомеризации легких алканов // Нефтехимия. – 2012. – Т. 52, № 5. – С. 377-379.
- [3] Лapidус А.Л., Ментюков Д.А., Дергачев А.А., Мишин И.В., Силакова А.А. Изомеризация n-гексана на Pt-содержащих цеолитах L и эрионите // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2005. – № 7. – С. 9-12.
- [4] Бикметова Л.И., Казанцев К.В., Затолокина Е.В., Дроздов В.А., Шилова А.В., Паукштис Е.А., Смоликов М.Д., Белый А.С. Исследование Pt/SO₄/ZrO₂ систем, нанесенных на SiO₂ и Al₂O₃, в реакции изомеризации n-гексана // Химия в интересах устойчивого развития. – 2013. – № 1. – С. 47-53.
- [5] Смоликов М.Д., Гончаров В.Б., Садовская Е.М., Казанцев К.В., Затолокина Е.В., Кирьянов Д.И., Паукштис Е.А., Бальжинимасев Б.С., Белый А.С. Изучение роли состояния платины в катализаторах Pt/ SO₄/ZrO₂/Al₂O₃ для изомеризации n-гексана // Катализ в промышленности. – 2013. – № 6. – С. 51-60.
- [6] Кузнецов П.Н., Твердохлебов В.П., Кузнецова Л.И., Казбанова А.В., Мельчаков Д.А., Довженко Н.Н. Новые катализаторы на основе диоксида циркония для изомеризации алканов нефтяных фракций // Journal of Siberian Federal University. Engineering and Technologies. – 2011. – № 4. – P. 438-452.
- [7] Иванова А.А., Гильмутдинов А.Т. Исследование низко- и среднетемпературной изомеризации пентан-гексановой фракции // Нефтегазовое дело. – 2013. – № 1. – С. 341-348.
- [8] Мириманян А.А., Вихман А.Г., Мкртычев А.А. Промышленный опыт работы установок изомеризации пентан-гексановой фракции // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2006. – № 4. – С. 22-31.
- [9] Чеканцев Н.В., Кравцов А.В., Дуброва Т.В. Формализованный механизм превращений углеводородов пентан-гексановой фракции на поверхности бифункциональных Pt-катализаторов изомеризации // Известия Томского политехнического университета. – 2008. – № 3. – С. 34-37.
- [10] Ибрагимов А.А., Ягафарова Я.А., Панчихина Л.А. и др. Изомеризация n-гексана в присутствии катализатора – суперкислотной ионной жидкости с добавлением метициклопентана // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2013. – № 2. – С. 24-29.
- [11] Волченко А.Г., Пантелеев Д.В., Сыркин А.М. Перспективы внедрения процесса изомеризации пентан-гексановой фракции на Оренбургском гелиевом заводе // Башкирский химический журнал. – 2012. – № 3. – С. 40-42.
- [12] Агабеков В.Е., Сеньков Г.М. Каталитическая изомеризация легких парафиновых углеводородов // Катализ в промышленности. – 2006. – № 5. – С. 31-35.
- [13] Брей В.В., Левчук Н.Н., Мележик А.В., Патриляк К.И. Влияние условий синтеза суперкислотных WO_x/ZrO₂-систем на их каталитические свойства в реакции изомеризации n-гексана // Катализ и нефтехимия. – 2000. – № 5-6. – С. 59-65.
- [14] Yamanaka S., Brindley G.W. High surface area solids obtained by reaction of montmorillonite with zirconyl chloride // Clays and clay Minerals. – 1979. – Vol. 27. – P. 119-124.
- [15] Gil A., Massinon A., Grange P. Analysis and comparison of the microporosity in Al-, Zr- and Ti-pillared clays // Microporous Materials. – 1995. – Vol. 4, N 5. – P. 369-378.
- [16] Issaadi R., Garin F., Chitour Ch.E., Maire G. Catalytic behaviour of combined palladium – acid catalysts: use of Al and Zr- pillared montmorillonite as supports. Part I: Reactivity of linear branched and cyclic hexane hydrocarbons // Applied Catal. – 2001. – Vol. 207. – P. 323-332.
- [17] Малимбаева М.М., Закарина Н.А., Акулова Г.В. Pt-катализаторы на столбчатом цирконий содержащем монтмориллоните в изомеризации n-гексана // Известия НАН РК. Сер. хим. – 2007. – № 3. – С. 27-31.
- [18] Кузнецов П.Н., Кузнецова Л.И., Жижаев А.М. Скоростной синтез наноструктурированного тетрагонального оксида циркония в механохимическом аппарате // Химия в интересах устойчивого развития. – 2002. – № 10. – С. 135-141.
- [19] Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. – М.: Мир, 1970. – 408 с.
- [20] Акурпекова А.К., Закарина Н.А., Акулова Г.В., Далелханулы О., Жумадуллаев Д.А. Изомеризация пентан-гексановой фракции на Pt-катализаторах, нанесенных на пилларированный цирконием монтмориллонит V Российская конференция // Актуальные проблемы нефтехимии. Памяти академика В. Н. Ипатьева. – Звенигород, 18-21 октября 2016. – С. 132-133.

REFERENCES

- [1] Ivanova A.A., Gil'mutdinov A.T. *Vysokie tekhnologii v sovremennoy nauke i tekhnike*. 2013. Vol. 2. P. 59-63 (in Russ.).
- [2] Kuznecova L.I., Kazbanova A.V., Kuznecov P.N. *Neftekhimiya*. 2012. Vol. 52, N 5. P. 377-379 (in Russ.).
- [3] Lapidus A.L., Mentuykov D.A., Dergachev A.A., Mishin I.V., Silakova A.A. *Neftepererabotka i neftekhimiya*. 2005. N 7. P. 9-12 (in Russ.).
- [4] Bikmetova L.I., Kazancev K.V., Zatulokina E.V., Drozdov V.A., Shilova A.V., Paukshtis E.A., Smolikov M.D., *Himiya v interesah ustojchivogo razvitiya*. 2013. N 1. P. 47-53 (in Russ.).
- [5] Smolikov M.D., Goncharov V.B., Sadovskaya E.M., Kazancev K.V., Zatulokina E.V., Kir'yanov D.I., Paukshtis E.A., Bal'zhinimasev B.S., Belyj A.S. *Kataliz v promyshlennosti*. 2013. N 6. P. 51-60 (in Russ.).
- [6] Kuznecov P.N., Tverдохlebov V.P., Kuznecova L.I., Kazbanova A.V., Mel'chakov D.A., Dovzhenko N.N. *Journal of Siberian Federal University. Engineering and Technologies*. 2011. N 4. P. 438-452 (in Russ.).
- [7] Ivanova A.A., Gil'mutdinov A.T. *Neftegazovoe delo*. 2013. N 1. P. 341-348 (in Russ.).
- [8] Mirimanyan A.A., Vihman A.G., Mkrtychev A.A. *Neftepererabotka i neftekhimiya*. 2006. N 4. P. 22-31 (in Russ.).

- [9] Chekancev N.V., Kravcov A.V., Dubrova T.V. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta*. **2008**. N 3. P. 34-37 (in Russ.).
- [10] Ibragimov A.A., YAgafarova Y.A.A., Panchihina L.A. i dr. *Neftepererabotka i neftekhimiya*. **2013**. N 2. P. 24-29 (in Russ.).
- [11] Volchenko A.G., Panteleev D.V., Syrkin A.M. *Bashkirskij himicheskij zhurnal*. **2012**. N 3. P. 40-42 (in Russ.).
- [12] Agabekov V.E., Sen'kov G.M. *Kataliz v promyshlennosti*. **2006**. N 5. P. 31-35 (in Russ.).
- [13] Brej V.V., Levchuk N.N., Melezhih A.V., Patrilyak K.I. *Kataliz i neftekhimiya*. **2000**. N 5-6. P. 59-65 (in Russ.).
- [14] Yamanaka S., Brindley G.W. *Clays and clay Minerals*. **1979**. Vol. 27. P. 119-124.
- [15] Gil A., Massinon A., Grange P. *Microporous Materials*. **1995**. Vol. 4, N 5. P. 369-378.
- [16] Issaadi R., Garin F., Chitour Ch.E., Maire G. *Applied Catal*. **2001**. Vol. 207. P. 323-332.
- [17] Malimbaeva M.M., Zakarina N.A., Akulova G.V. *Izvestiya NAN RK. Ser. him*. **2007**. N 3. P. 27-31 (in Russ.).
- [18] Kuznecov P.N., Kuznecova L.I., Zhizhaev A.M. *Himiya v interesah ustojchivogo razvitiya*. **2002**. N 10. P. 135-141 (in Russ.).
- [19] Greg S., Sing K. *Adsorbciya, udel'naya poverhnost', poristost'*. Moskva: Mir, **1970**. 408 p. (in Russ.).
- [20] Akurpekova A.K., Zakarina N.A., Akulova G.V., Dalelhanuly O., ZHumadullaev D.A. *V Rossijskaya konferenciya. Aktual'nye problemy neftekhimii. Pamyati akademika V.N. Ipat'eva*. Zvenigorod. 18-21 oktyabrya **2016**. P. 132-133 (in Russ.).

Н. А. Закарина, А. К. Акурпекова

«Д. В. Сокольский атындағы Жанармай, катализ және электрохимия институты» АҚ, Алматы, Қазақстан

БАҒАНАЛЫ ЦИРКОНИЙ ТАҒАН МОНТМОРИЛЛОНИТІНЕ ЕНГІЗІЛГЕН Рҫ-КАТАЛИЗАТОРЫНДА ПЕНТАН-ГЕКСАН ФРАКЦИЯЛАРЫН ИЗОМЕРЛЕУ

Аннотация. Жұмыста циркониймен пилларирленген Тағандық монтмориллонитке (ZrCaHMM) енгізілген Рт-катализатордағы пентан-гександы фракцияның гидроизомеризациясының мәліметтері келтірілген. РФА мәліметтері бойынша цирконийдің әртүрлі құрамы бар 0,35%Pt/ZrCaHMM-катализаторында әдебиеттердегі мәліметтер бойынша изомерлеуші белсенділікті арттыратын тетрагональді түрдегі цирконий оксиді идентифицирленген. Аммиактың ТПД мәліметтері бойынша Zr концентрациясы 1,5 ммоль/г-нан 5,0 ммоль/г-ға дейін артқанда жалпы қышқылдық 116,59 мкмоль NH₃/г-нан 209,83 мкмоль NH₃/г-ға дейін 2 есеге жуық өсетіні көрсетілді, ал орташа және әлсіз қышқылдық орталық құрамы басым катализаторлар көбірек белсенділік танытты. Массалық қатынасы 37,1:62,9 болған пентан-гексан модельдік қоспасының гидроизомеризация реакциясында 400⁰С кезінде конверсиясы 54,8%-ға жететін 0,35%Pt/Zr(5,0)CaHMM-катализаторы оптимальді белсенділік көрсетті. Бұл катализаторда изогександар шығымы 26,4% құрайды, оның ішінде С₆-диизомерлері-14,4%, ал изопентандар шығымы-3,0%. Цирконий құрамды Рт-катализатордағы пентан-гександы модельдік гидроизомеризациясында 400⁰С кезінде изогептандардың көп мөлшері түзілетіні анықталды. Катализатор құрамы оңтайлы болғанда пайда болатын изогептандар мөлшері 24,9%-ға жеткен.

Түйін сөздер: изомеризация, катализатор, қ-пентан, қ-гексан, цирконий, бағаналы монтмориллонит, диметилбутан, метилпентан.

Сведения об авторах:

Закарина Н. А. – д.х.н., проф. ИТКЭ им Д. В. Сокольского, Алматы, nelly_zakarina@rambler.ru
Акурпекова А. К. – к.х.н., с.н.с., ИТКЭ им Д. В. Сокольского, Алматы, akurpekova@mail.ru

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

ISSN 2518-1467 (Online), ISSN 1991-3494 (Print)

<http://www.bulletin-science.kz/index.php/ru/>

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

Подписано в печать 24.02.2017.

Формат 60x881/8. Бумага офсетная. Печать – ризограф.
12,4 п.л. Тираж 2000. Заказ 1.