

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ДЕГИДРИРОВАНИЯ СЖИЖЕННЫХ НЕФТЯНЫХ ГАЗОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕТАЛЛОСодЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Г.Б. Бегимбаева^{1*}, Р.О. Орынбасар¹, А.К. Жумабекова², З.Б. Султамуратова¹

¹ Актюбинский региональный университет имени К. Жубанова,
Актобе, Казахстан,

² Казахский университета технологии и бизнеса им. К. Кулажанова,
Астана, Казахстан,
e-mail: gulya_b92@mail.ru

В последние годы постоянный рост цен на энергоносители, ограниченность мировых запасов нефти и ухудшение экологической ситуации во всем мире сделали актуальной задачу активного использования так называемых возобновляемых природных и энергетических ресурсов. Этому должны способствовать переориентация сырьевой базы для производства нефтехимической продукции на нефтегазовое сырье.

В данном обзоре представлен анализ известных катализаторов, разработанных промышленным способом для дегидрирования легких алканов. Рассматривались катализаторы на основе платины, алюмохрома, оксида железа, оксида молибдена и оксида ванадия. Для каждого из них приведены соответствующие свойства, компонентный состав, сырье, области применения, достоинства и недостатки. Обсуждали различные разработки по использованию промоторов в виде металлов или оксидов металлов для улучшения конверсии и селективности процесса дегидрирования.

Целью данной работы являлось изучение физико-химических свойств нанесенных металлоксидных, монометаллических и биметаллических катализаторов в реакции дегидрирования пропана, изучение влияния условий проведения реакции на выход пропилена.

В промышленных условиях достигаемая конверсия пропана составляет от 25 до 65%, а селективность по пропилену не превышает 90%. Главная идея заключается в том, что эти данные являются основанием для разработки нового поколения катализаторов дегидрирования. Применение этих катализаторов позволило бы значительно повысить основные показатели процесса, а также решить проблему снижения коксообразования.

Ключевые слова: дегидрирование; олефины; сжиженные нефтяные газы; монометаллические катализаторы; биметаллические катализаторы.

ҚҰРАМЫНДА МЕТАЛЛ БАР КАТАЛИЗАТОРЛАРДЫ ҚОЛДАНА ОТЫРЫП, СҰЙЫТЫЛҒАН МҰНАЙ ГАЗДАРЫН СУТЕКСІЗДЕНДІРУ ПРОЦЕСІН ЗЕРТТЕУ

Г.Б. Бегимбаева^{1*}, Р.О. Орынбасар¹, А.К. Жумабекова², З.Б. Султамуратова¹

Қ. Жубанов атындағы Ақтөбе өңірлік университеті, Ақтөбе, Қазақстан,

² Қ. Кулажанов атындағы Қазақ технология және бизнес университеті АҚ,
Астана, Қазақстан,
e-mail: gulya_b92@mail.ru

Соңғы жылдары энергия бағасының ұдайы өсуі, әлемдік мұнай қорының шектелуі және бүкіл әлемде экологиялық жағдайдың нашарлауы жанарғылатын табиғи және энергетикалық ресурстар деп аталатын ресурстарды белсенді пайдалануды өзекті етті. Бұған мұнай-химия өнімдерін өндіру үшін шикізат базасын мұнай-газ шикізатына қайта бағдарлау ықпал етуі тиіс.

Бұл шолуда жеңіл алкандарды дегидрлеу үшін өнеркәсіпте әзірленген белгілі катализаторлардың талдауы берілген. Платина, алюминий-хром, темір оксиді, молибден оксиді және ванадий оксиді негізіндегі катализаторлар қарастырылды. Олардың әрқайсысы үшін сәйкес қасиеттері, құрамдас бөлігі, шикізаты, қолдану аймағы, артықшылықтары мен кемшіліктері келтірілген. Дегидрлеу процесінің конверсиясы мен селективтілігін жақсарту үшін металды немесе металл оксидінің промоторларын қолданудағы әртүрлі әзірлемелер талқыланды.

Бұл ғылыми жұмыстың мақсаты пропилен шығымына әсер ету шарттарын және пропанды дегидрлеу реакциясында металл оксидіне отырғызылған, монометалдық және биметалдық катализаторлардың физико-химиялық қасиеттерін зерттеу.

Өнеркәсіптік жағдайларда пропанның конверсиясы 25-тен 65%-ға дейін ауытқиды, ал пропиленнің селективтілігі 90%-дан аспайды. Негізгі идея – бұл деректер дегидрлеу катализаторларының жаңа буынын жасауға негіз болады. Бұл катализаторларды қолдану процесінің негізгі параметрлерін айтарлықтай жақсартар еді, сонымен қатар, кокс түзілуін азайту мәселесін шешер еді.

Түйін сөздер: дегидрлеу, олефиндер, сұйытылған мұнай газдары, монометалдық катализаторлар, биметалдық катализаторлар.

STUDY OF DEHYDROGENATION OF LIQUEFIED PETROLEUM GASES USING METAL-CONTAINING CATALYSTS

G.B.Begimbayeva^{1*}, R.O. Orynassar¹, A.K. Zhumabekova², Z.B.Sultamuratova¹

Aktobe Regional University named after K. Zhubanov, Aktobe, Kazakhstan,

²Kazakh University of Technology and Business named after K. Kulazhanov,

Astana, Kazakhstan,

e-mail: gulya_b92@mail.ru

In recent years, the constant rise in energy prices, limited global oil reserves and the deteriorating environmental situation around the world have made the active use of so-called renewable natural and energy resources urgent. This should be facilitated, in particular, by the following measures to reorient the raw material base for the production of petrochemical products from oil to oil and gas raw materials.

This review presents an analysis of known catalysts developed industrially for the dehydrogenation of light alkanes. Catalysts based on platinum, aluminochrome, iron oxide, molybdenum oxide and vanadium oxide were considered. For each of them, the corresponding properties, component composition, raw materials, areas of application, advantages and disadvantages are given. Various developments in the use of metal or metal oxide promoters to improve the conversion and selectivity of the dehydrogenation process were discussed.

The purpose of this scientific work was to study the physicochemical properties of supported metal oxide, monometallic and bimetallic catalysts in the propane dehydrogenation reaction, and to study the influence of reaction conditions on the yield of propylene.

Under industrial conditions, the achievable propane conversion ranges from 25 to 65%, and the propylene selectivity does not exceed 90%. The main idea is that these data provide the basis for the development of a new generation of dehydrogenation catalysts. The use of these catalysts would significantly improve the main parameters of the process, as well as solve the problem of reducing coke formation.

Keywords: dehydrogenation; olefins; liquefied petroleum gases; monometallic catalysts; bimetallic catalysts.

Введение. Легкие олефины, такие как пропилен (пропен) и этилен (этилен), являются одними из важнейших соединений в химической промышленности благодаря их широкому использованию в качестве строительных блоков химических веществ [1-6]. Легкие олефины являются сырьем для производства широкого спектра химических про-

дуктов, включая полимеры (например, полиэтилен, полипропилен), оксигенаты (например, этиленгликоль, ацетальдегид, ацетон, пропиленоксид) и важные химические полупродукты (например, этилбензол, пропиональдегид). Спрос на эти компоненты в последние годы стабильно растет, причем положительная динамика спроса и производства наблюдается

ся на всех основных рынках, за исключением Европы, которая пострадала от недавнего экономического кризиса [7-9]. Ряд факторов, таких как высокая энергоёмкость процессов, низкая селективность производства некоторых олефинов, истощение запасов нефти и рост цен на нее, заставляют нефтехимическую промышленность искать новые технологии.

В последние годы технология гидроразрыва пласта (ГРП) достигла такого уровня, что позволяет экономически выгодно добывать большие объемы сланцевого газа. Так, в США уже четверть добычи природного газа приходится на месторождения сланцевого газа, и в будущем ожидается дальнейшее увеличение этого показателя, учитывая нацеленность на достижение энергетической самостоятельности. Увеличение предложения природного газа привело к снижению его стоимости примерно на 75% по сравнению с ценами 2005 года, что делает сланцевый газ весьма привлекательным в качестве источника энергии и сырья для производства транспортных топлив и химических продуктов. К ним относятся легкие олефины, которые могут быть получены либо путем первичной переработки природного газа в синтез-газ и последующего прямого превращения этого газа в олефины в процессе Фишера-Тропша (ФТО), либо косвенным путем по маршруту метанол-олефины (МТО), где в качестве промежуточной стадии используется процесс синтеза метанола.

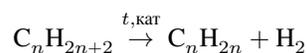
Доступность этих относительно недорогих сжиженных газов, в частности этана, привела к тому, что установки парового крекинга в США перешли с нефти на сланцевый этан, причем установки крекинга нефти демонтируются или заменяются на установки крекинга этана. По сравнению с крекингом нефти, при паровом крекинге этана образуется незначительное количество олефинов, кроме этилена, что сокращает предложение пропилена и резко повышает его цену. Это создает возможность нацелить каталитические технологии на получение родственных олефинов, например, каталитическое дегидрирование легких парафинов. Действительно, рентабельность дегидрирования пропана во многом определяется разницей в ценах на пропан и пропилен, поэтому текущая конъюнктура рынка очень благоприятна. Еще одним преимуществом технологии дегидрирования является то, что дегидрирование - это целенаправленный процесс, в результате которого образуются только конкретные олефины, а не смешанные продукты. Действительно,

в настоящее время промышленные процессы дегидрирования оптимизированы для получения олефинов полимерного класса чистоты. На момент написания статьи дегидрирование пропана (ДПГ) позволяет получать около 5 млн. т пропилена в год [10]. Однако ожидается, что в ближайшие годы эта цифра значительно возрастет, поскольку в мире объявлено о строительстве десятков новых установок ДПГ, многие из которых уже находятся в стадии строительства. Следует отметить, что такие же благоприятные условия сложились и на рынке дегидрирования бутана. Увеличение спроса, особенно со стороны автомобильной промышленности, в сочетании с сокращением предложения из-за роста стоимости крекинга нефти привело к резкому росту цен на бутadiен. Это привело к росту инвестиций в новые заводы по дегидрированию бутана (ДББ) в США, Китае и Японии [11-14].

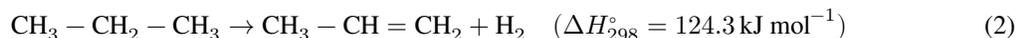
Учитывая критическую важность реакции дегидрирования для получения легких олефинов, в данной работе представлен полный обзор материалов, используемых для катализа этой реакции. Для каждого материала катализатора рассмотрены такие ключевые факторы, как специфика активного центра, влияние поддержки, ускорителя и сырья на эффективность и срок службы катализатора. В исследовании проводится сравнение различных катализаторов с точки зрения механизмов реакции, путей дезактивации и эффективности катализатора. Продолжительность стадии дегидрирования зависит от теплосодержания слоя катализатора, которое быстро уменьшается из-за эндотермичности реакции.

Материалы и методы. *Кинетика реакций.* Дегидрирование или дегидрогенизация – это химическая реакция, в результате которой водород удаляется из молекул органических соединений и является одной из стадий процесса биологического окисления. Она протекает в присутствии катализатора или под действием акцептора водорода. Каталитическое дегидрирование и обратная реакция – гидрирование – связаны между собой термодинамическим равновесием. Реакции дегидрирования способствуют повышению температуры и снижению давления. Реакции дегидрирования обычно протекают при температуре выше 300 °С и давлении 0,1-5 МПа.

При нагревании алканов в присутствии катализаторов (Pt, Pd, Ni, Fe, Cr₂O₃, Fe₂O₃, ZnO) происходит их каталитическое дегидрирование – отщепления атомов водорода за счет разрыва связей С—H.

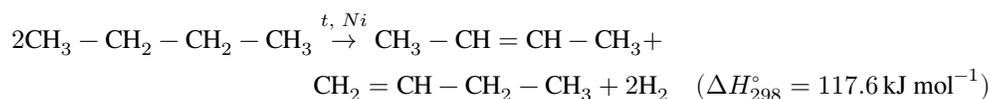


Низшие алканы, содержащие в цепи от 2-х катализатором отщепляют водород от соседних углеродных атомов и превращаются в алкены: при нагревании над Ni-



Основные факторы, влияющие на процесс дегидрирования алкана – это длина цепочки и температура. Дегидрирование этана, пропана и бутана протекает при температуре 500 °С в присутствии нике-

левого катализатора с образованием соответствующих алкенов – этена, пропена и бутена. Причем в случае дегидрирования бутана образуется смесь алкенов, состоящая из бутена-1 и бутена-2.



Дегидрирование легких алканов (уравнения (1)–(3)) имеет вид термодинамически ограниченный, сильно эндотермический и склонный к расширению объема. Следовательно, высокая реакция температура (500–700°С) и/или низкое парциальное давление алкана необходимы для достижения экономически значимой конверсии 30–50%.

Часто происходит совместная подача водорода с легкими алканами, которая используется в реакционных системах. По мнению Ле Шателье принцип равновесной конверсии легких алканов будет уменьшаться при совместной подаче водорода. Однако Белл и др. утверждал, что добавление оптимального количества водорода в сырье может усилить образование олефинов за счет дегидрирования адсорбированных алкильных частиц на поверхности катализатора в кинетических условиях. Методы исследования включают в себя обзор работ ученых, которые проводили исследования в области дегидрирования сжиженных нефтяных газов. Расчеты методом «теории функционала плотности» показали, что совместная подача водорода снижает прочность адсорбции пропилена, одновременно увеличивая энергетические барьеры для дальнейшего дегидрирования пропилена [15]. Это могло бы обеспечить больше свободных мест для дегидрирования и, таким образом, индуцировать более высокую каталитическую активность. Кроме того, совместная

подача водорода может подавлять образование кокса за счет ингибирования образования исходных веществ кокса. В целом, связи С–Н легких алканов и олефинов более реакционноспособны, чем связи С–С, и поэтому нужен катализатор, обладающий более высокой активностью разрыва С–Н по сравнению с расщеплением С–С. С другой стороны, когда молекулы алканов эффективно активированы, образовавшиеся промежуточные продукты и олефины значительно более реакционноспособны, чем алканы, и легко подвергаются нежелательным побочным реакциям, такие как глубокое дегидрирование, крекинг, изомеризация и полимеризация. Это может привести к низкой селективности по отношению к алкенам и коксообразованию, что является причиной дезактивации катализатора.

Результаты и обсуждения. Катализаторы дегидрирования обычно представляют собой многокомпонентные системы, содержащие переходные металлы, их оксиды или сульфиды. В процессе дегидрирования молекулы реагирующих соединений образуют комплексы с катализатором и распадаются на H₂ и продукты, десорбируемые с поверхности катализатора. В процессе дегидрирования используются оксиды металлов, так как при высоких температурах (выше 200 °С) металлы слишком активны, что приводит к деструктивному процессу. Катализаторами дегидрирования являются следующие оксиды:

ZnO, Cr₂O₃, Mo₂O₃, W₂O₃ и MgO. Катализаторами дегидрирования являются различные металлы и оксиды. Основными побочными реакциями, протекающими при каталитическом дегидрировании, являются разложение, изомеризация и коксообразование. Каталитическое дегидрирование является одним из важнейших промышленных процессов переработки углеводородного сырья.

1. Металлооксидные катализаторы. Очень эффективными катализаторами дегидрирования метана, этана и др., способных к активированной адсорбции водорода при высоких температурах, являются оксиды металлов шестой группы таблицы Менделеева. Вид, содержания и способ приготовления оксида хрома определяет активность алюмохромовых катализаторов. Наиболее активным в реакциях дегидрирования является оксид хрома, с определенным количеством содержания шестивалентного хрома. Но недостатком чистого аморфного оксида хрома является его термическая неустойчивость, который при 623-673К быстро становится менее активным и переходит в кристаллическую форму α-Cr₂O₃. Оксид алюминия из-за образования хроматов алюминия отлично стабилизирует хром в высшей степени и резко замедляет процесс кристаллизации. Кислотные центры оксида алюминия приводят к протеканию реакций крекинга и изомеризации, из-за чего это пагубно влияет на процесс селективности. Подавление кислотных центров, повышение активности, селективности и стабильности достигается введением в катализатор щелочных и щелочно-земельных металлов: церия, тория, марганца, бериллия, цинка, серебра и других элементов.

2. Алюмохромовые катализаторы. При дегидрировании парафиновых углеводородов для достижения максимальной эффективности используется алюмохромовый катализатор с оксидом хрома, который способен активно адсорбировать водород. Однако чистый оксид хрома неустойчив при высоких температурах и превращается в неактивную фазу α-Cr₂O₃. Для стабилизации оксида хрома используется оксид алюминия в качестве носителя. Несмотря на токсичность шестивалентного хрома, алюмохромовые катализаторы применяются из-за их более низкой стоимости по сравнению с другими катализаторами.

Щелочные металлы, такие как K, Rb и Cs, улучшают активность и селективность хромовых катализаторов дегидрирования. Это объясняется способностью крупных щелочных катионов стабилизировать структуру носителя, снизить его кислотность

и увеличить количество активных участков хрома. Промоторы щелочных металлов также увеличивают дисперсию активной фазы за счет образования комплексов Cr⁶⁺ в окислительных условиях, которые затем превращаются в Cr³⁺ в восстановительной атмосфере.

Алюмохромовые катализаторы дегидрирования теряют активность из-за образования кокса и требуют периодической регенерации, подобно катализаторам на основе Pt. Восстановление большей части активности происходит после каждого цикла регенерации, но потеря активности не является полностью обратимой из-за включения хрома в каркас оксида алюминия во время сжигания кокса.

Наибольший выход C₃-C₅-олефинов достигается при использовании алюмохромовых катализаторов с определенной поверхностной концентрацией оксида хрома (III). Добавление щелочных промоторов может увеличить эту концентрацию. Для использования в реакции дегидрирования изобутана оптимальными концентрациями Cr₂O₃ и K₂O являются 9% мол. и 1,7-2,2% мол. соответственно, что позволяет достичь селективности по изобутилену на уровне 87-88% в массе.

Авторами патента [16] был разработан способ получения высокоэффективного алюмохромового катализатора с использованием СВЧ-излучения. Такой катализатор отличается высокой термической стабильностью, механической прочностью и низкой истирающей способностью, обеспечивая при этом высокую эксплуатационную и каталитическую эффективность. Применение сверхвысокочастотного поля при пропитке носителя и сушке катализатора позволяет улучшить процесс дегидрирования, увеличивая выход и селективность олефинов.

Этот метод обладает преимуществами в виде простоты и возможности получения катализаторов с высокой активностью и термостабильностью. Срок службы алюмохромовых катализаторов определяется их термостабильностью и механической прочностью, но механический износ является основной причиной их выхода из строя. Один из недостатков оксида алюминия как носителя состоит в его неустойчивости к воздействию водяного пара, что ограничивает возможность использования алюмохромовых катализаторов в среде водяного пара, введенного в процесс с целью снижения давления реагентов и повышения активности и селективности.

3. Катализаторы на основе платины. Платина является наиболее распространенным благород-

ным металлом для прямого дегидрирования легких алканов и находит применение в промышленности как единственный благородный металл VIII группы, благодаря своей уникальной способности разрывать связи С–Н и низкой активности в отношении С–С-связей. Однако у платины имеются значительные недостатки. В ходе реакции дегидрирования все атомы платины, находящиеся на поверхности, способны принять активное участие, однако ансамбли связанных атомов платины, образующие доменные структуры больших размеров, могут вызывать нежелательные побочные реакции, такие как разрушение структуры, избыточное дегидрирование и прочее. Процесс дегидрирования приводит к дезактивации катализатора, вызванной побочными реакциями. Первым делом на поверхности катализатора образуются углеродные отложения, что приводит к снижению его активности. В результате необходимо регулярно регенерировать катализатор путем выжигания отложений кокса. Однако высокая температура вызывает агломерацию или спекание наночастиц платины. Поэтому исследователи сфокусировались на изменении геометрических и электронных характеристик поверхности платины с использованием металлов и неметаллов. В таблице 1 перечислены недавно опубликованные катализаторы на основе платины для неокислительного дегидрирования пропана.

3.1. Монометаллические катализаторы на основе платины. Наночастицы платины обладают активными центрами, которые могут быть координационно-насыщенными на террасах или координационно-ненасыщенными на ступенях, углах и краях. Все эти центры способны катализировать реакции дегидрирования, однако координационно-ненасыщенные центры также активны для побочных реакций [17]. Размеры и структура наночастиц платины также оказывают влияние на их собственную активность, селективность и стабильность. Важно отметить, что реакции с различными алканами проявляют разные характеристики при различных размерах платиновых частиц.

3.2. Биметаллические катализаторы на основе платины. Несмотря на проведенные исследования и предпринятые усилия, оказалось, что монометаллические Pt-катализаторы не удовлетворяют общим характеристикам, особенно в отношении селективности и стабильности, при реакции дегидрирования легких алканов. Это связано с наличием больших группировок поверхностных атомов Pt, которые особенно активны в процессе глубокого дегидрирования целевых олефинов, что в свою очередь приво-

дит к образованию кокса и гидрогенолизу. Однако, было замечено, что добавление неактивных или слабоактивных металлических промоторов, таких как Sn, Zn, Ga, In, Cu, Mn, Fe, Co, Ni, Ag, Ge, Cr, Bi, Sb, La, Ce и Y, является эффективным методом модификации структурных и электронных свойств Pt, что в свою очередь приводит к существенному улучшению каталитических характеристик.

Для устранения данных недостатков, использование носителей для катализатора стало обычной практикой. Такие носители должны быть термически стабильными и обладать ограниченной кислотностью в суровых условиях, особенно во время процесса регенерации. В последнюю очередь, чтобы обеспечить оптимальное распределение платины на поверхности, предпочтительны относительно большие площади поверхности и равномерное распределение пор по размерам.

Оксид алюминия с обширной поверхностью является классическим носителем для катализаторов дегидрирования, содержащих платину. Важными его достоинствами являются стабильность при высоких температурах, механическая прочность и способность поддерживать гомогенно диспергированные наночастицы платины, необходимые для стабильного функционирования катализатора. В то же время большинство оксидов алюминия кислотны, а поэтому для устранения такой кислотности применяют промоторные вещества. Щелочные металлы, включая литий, натрий и калий, добавляются для нейтрализации кислотных центров и снижения образования кокса. Эти промоторы, кроме того, способны повлиять на характеристики платины и сдерживать параллельные реакции, такие как гидрогенизация и изомеризация. Цинк и магний также применяются как промоторы для улучшения термической стабильности катализатора и предотвращения слипания платины. Добавление олова в катализатор Pt–Sn значительно повышает его стабильность, селективность и дисперсность благодаря замедленному образованию кокса. Взаимный обмен электронами между оловом и платиной ослабляет связь Pt–C, что уменьшает образование кокса и пролонгирует срок службы катализатора [18]. Существует катализатор дегидрирования углеводородов C₂–C₅, содержащий измененный пентасиловый цеолит с добавкой оксида хрома от 10% до 14% массы и щелочного металла в промежутке от 0,2% до 3,4% массы. Преимуществом указанного катализатора является повышение выхода олефинов, однако его недостатками являются присутствие токсичных соединений хрома и сложность процесса его создания.

Таблица 1 - Сравнение каталитических характеристик прямого дегидрирования пропана на различных катализаторах на основе платины

Катализаторы	Содержание металла (%)	Темп. (°C)	Конверсия (%)	Селективность (%)	Время эксплуатации (ч)	Удельная активность ^a (s ⁻¹)	Постоянная деактивации ^b (h ⁻¹)	Лит.
PtSn/Al ₂ O ₃	0,36	590	48,7-44,6	99,1	24	1,58	0,007	48
Pt-Sn/γ-Al ₂ O ₃	0,5	590	29,4-2,7	76	6	0,21	0,058	42
0.5Pt1.5Sn/Al ₂ O ₃	0,5	600	35,6	88,5	6	0,248	—	34
0.5Pt0.9Sn/Al ₂ O ₃	0,9	590	48,5-42,5	97	20	0,609	0,012	49
Pt-Sn/θ-Al ₂ O ₃	0,5	550	41,1-37,6	97,7-98,3	72	1,14	0,002	36
0.3Pt-0.2Sn-0.5K/θ-Al ₂ O ₃	0,3	600	39,9-38,2	92,0-95,5	25	0,602	0,0029	52
Pt/Mg(Sn)(Al)O@Al ₂ O ₃	0,5	600	48,3-48,0	86,4-98,1	47	1,46	0,0045	46
PtSn/Mg(Al)O	0,3	550	27,9-27,7	95,6-96,5	5	0,12	0,0015	55
Pt-Sn/MgAl ₂ O ₄	0,39	580	45,0-38,9	99,5	90	0,34	0,0028	145
Pt-Sn/CeO ₂	1	680	39,5	84,5	—	0,0087	—	66
Pt-Sn/ZSM-5	0,5	590	33,1-26,3	47,7	6	0,24	0,054	41
Pt/Sn-ZSM-5	0,3	600	68-43	95,5-99,7	25	1,36	0,041	149
Pt-Na/Sn-ZSM-5	0,5	590	41,7-39,0	95,3-93,8	9	0,294	0,012	59
Pt/TiO ₂ -Al ₂ O ₃	1	600	43,7-25,9	77,5-89,5	9,67	0,45	0,0976	29
Pt-Au/MgAl ₂ O ₄	1	590	33,7-16,6	60	24	0,31	0,04	98
Pt-Ag/MgAl ₂ O ₄	1	590	30,6-16,7	95,1	24	0,28	0,034	98
Pt-Cu/MgAl ₂ O ₄	1	590	25,7-21,0	87,5	24	0,24	0,011	98
Pt ₃ In/SiO ₂	0,3	600	17,5-16,5	96-97,5	2	0,207	0,073	93
Pt/Mg(In)(Al)O	0,7	600	20,4-16,3	98	2	0,183	0,14	90
Pt/Mg(Ga)(Al)O	0,9	600	16-11,4	99,2	2	0,056	0,196	84

^a Удельную активность определяют как количество молей образования C₃H₆ на моль атомов Pt в секунду.

^b $k_d = \frac{\ln\left(\frac{1 - Con_{Final}}{Con_{Final}}\right) - \ln\left(\frac{1 - Con_{Initial}}{Con_{Initial}}\right)}{t}$, где Con_{Final} и Con_{Initial} — конечная и начальная конверсии реакции ПДГ соответственно; t — продолжительность реакции ПДГ в часах; k_d — константа дезактивации (h⁻¹). Чем выше k_d , тем быстрее будет скорость инактивации.

3.3. Pt-Sn катализаторы. Олово (Sn) широко применяется в биметаллических катализаторах, основанных на платине, для дегидрирования легких алканов. Оно является неотъемлемой составляющей всех существующих промышленных и пилотных катализаторов на основе платины. Добавление олова значительно повышает селективность к целевым алкановым продуктам и замедляет процесс каталитической дезактивации. Присутствие олова в катализаторах на основе платины благотворно сказывается на их восстановлении после дезактивации катализаторов Pt-Sn/Al₂O₃. Структура катализатора, степень его дисперсности и формирование активной фазы существенно зависят от различных факторов, включая методы приготовления, условия предварительной обработки, используемые подложки и содержание олова. Сплавление и распределение олова внутри катализаторов оказывают существенное влияние на их каталитические свойства. При восстановлении могут образоваться несколько фаз сплава, такие как сплавы PtSn, Pt₃Sn, Pt₂Sn₃ и PtSn₄, а сплав Pt₃Sn широко известен как наиболее активный для дегидрирования. В некоторых случаях Sn может служить разделителем или стабилизатором кластеров

Pt, но не сплавляется с Pt. В процессе дегидрирования легких алканов применяются различные типы подложек, такие как оксиды алюминия, гидротальцит, цеолиты, оксид церия и углеродные материалы. Разработка новых подложек с улучшенной дисперсностью и специально разработанных для удержания кластеров платины или платины с оловом позволила достичь высоких каталитических характеристик и стабильности [19-27].

3.4. Pt-Zn-катализаторы. Цинк также является эффективным промотором в биметаллических катализаторах, основанных на платине (Pt), для превращения легких алканов в олефины. Восстановление водородом приводит к образованию сплава Pt-Zn, что повлечет значительные изменения в структуре, геометрии и электронных свойствах Pt катализаторов. Цинк играет важную роль в стабилизации активного сплава Pt-Zn, а неаллированные частицы цинка на носителе, такие как цинк в цеолитах или цинк на кремниевом носителе, способствуют значительному улучшению каталитических характеристик. В исследованиях, проведенных сотрудниками компании British Petroleum (BP), были представ-

лены катализаторы из Pt на цинкосиликатных молекулярных ситах с MFI и MEL структурами для превращения этана, пропана и изобутана. Эти катализаторы обладают высокой дисперсностью активных центров, которые могут быть сплавом Pt-Zn, и обеспечивают высокую активность, селективность и устойчивость к образованию кокса при превращении легких алканов. Что замечательно, активность катализатора может сохраняться даже после 796 часов непрерывной работы. Также были обнаружены сплавы Pt-Zn, нанесенные на различные цеолиты, включая CIT HZSM-5, Na-ZSM-5, Na-Beta и Na-морденит. В некоторых случаях добавляются ионы щелочных металлов, такие как K^+ и Na^+ , чтобы отравить кислотные Бренстедовские центры на цеолитах и избежать растрескивания, олигомеризации и образования кокса. Цинк эффективно повышает дисперсию платины, однако селективность к пропену с алюмосиликатными цеолитами не так высока, как с кремниевыми цеолитами, вероятно из-за неблагоприятного влияния кислотности на алюмосиликатные цеолиты. Оказывается, двухметаллические частицы Pt-Zn, заключенные в цеолиты силиката-1, проявляют исключительную каталитическую устойчивость. В других исследованиях использовались такие носители, как гидротальциты SiO_2 , $Mg(Zn)AlO_x$ и титанат ETS-2. Катализаторы Pt-Zn/ SiO_2 , полученные с использованием передовых методов подготовки, таких как атомно-слоевое осаждение (ALD) [28] и поверхностная металлоорганическая химия (SOMC), проявляют отличные характеристики, особенно с точки зрения производительности.

3.5. Pt-Ga катализаторы. Галлий является широко используемым промотором в платиновых биметаллических катализаторах для превращения легких алканов в алкены. При высоких температурах, таких как 500 °C, происходит образование сплавов переменного состава между платиной и галлием. Применение галлия значительно улучшает селективность и стабильность катализатора благодаря геометрическим и электронным эффектам. В одном из исследований Цельза и др. используется серия катализаторов Pt-Ga/ Al_2O_3 для дегидрирования пропана. Добавление галлия увеличивает селективность по пропену, предотвращает дезактивацию катализатора и образование углерода. Изменение кислотности носителя Al_2O_3 незначительно при добавлении галлия, поэтому улучшение каталитического действия связано с геометрическими и электронными эффектами сплава Pt-Ga. Для лучшей стабильности катализатора можно использовать

носитель $CeO_2-Al_2O_3$. Присутствие катионов Ga^{3+} в кубической структуре флюорита CeO_2 увеличивает емкость хранения кислорода и поверхностную подвижность кислорода, что предотвращает образование кокса. Белл и его коллеги исследовали катализаторы Pt/Mg(Ga)(Al)O с различными молярными соотношениями Ga/Pt для дегидрирования этана и пропана. Они наблюдали образование наночастиц, легированных Pt-Ga, при высоких температурах восстановления ($>500^\circ C$), что существенно повышает каталитическую активность и селективность к олефинам. Максимальная селективность достигается при соотношении Ga/Pt = 5,4. Активность зависит от содержания галлия и достигает пика при соотношении Ga/Pt = 1,4-5,4. Кроме того, Марин и др. обнаружили, что катализаторы Pt-Ga демонстрируют обратимую петлю сплава/сегрегации при воздействии окислительно-восстановительного цикла, чередующегося между 5% H_2/He и 20% O_2/N_2 при 600 °C [29, 30]. Это обеспечивает стабильность катализатора в процессе реакции/регенерации. Последние разработки включают катализаторы Pt-Ga/ SiO_2 , PtGa-Pb/ SiO_2 и $Ga_{37}Pt/Al_2O_3$, которые обладают высокой дисперсностью и специфической структурой, демонстрируя отличную производительность и стабильность [31].

Синь Ли и др. исследовали дегидрирование пропана на платине, нанесенной на кремнезем, легированный галлием, с использованием различных мезо- и микропористых кремнеземных носителей. Добавления небольшого количества Ga (0,5 мас.%) к SBA-15 было недостаточно, чтобы повысить конверсию полученного Pt-катализатора с концентрацией 1 мас.% с <5 до 38%. Селективность по пропену также увеличилась примерно с 60 до 98%. Оптимизация содержания Pt и Ga показала, что низкие загрузки обоих активных компонентов необходимы для повышения эффективности реакции, и помимо этого были получены лишь скромные улучшения производительности. Был исследован ряд пористых структур, но содержание Ga оказалось более важным, чем морфология носителя; без достаточного включения Ga в носитель катализатор не мог бы достичь высокой конверсии и селективности. Постреакционный анализ показал, что наиболее вероятным объяснением дезактивации катализатора являются участки блокировки образования кокса. Эти результаты показывают, что легирование Ga в SiO_2 в качестве носителя для наночастиц Pt является жизнеспособной стратегией для производства высокоэффективных катализаторов дегидрирования пропана [32].

3.6. Pt-In катализаторы. Индий обладает большим потенциалом в качестве кандидата для использования Pt-основанных катализаторов в процессе дегидрирования легких алканов. Исследования показывают, что Pt-In катализатор имеет более однородный состав по сравнению с Pt-Sn и Pt-Ga катализаторами, что делает его более устойчивым к различным методам приготовления. В результате восстановления Pt и In образуется семь интерметаллических сплавов, включая Pt₃In, Pt₂In, Pt₁₃-In₉, PtIn, Pt₂In₃, PtIn₂ и Pt₃In₇. Относительные доли этих сплавов зависят от общего содержания In. Расчеты с использованием метода «теории функционала плотности» показывают, что Pt₃In сплав обладает активностью, сравнимой с чистым Pt и Pt₃Sn, но при этом демонстрирует более высокую селективность в отношении пропена, чем чистый Pt. В одном исследовании Миллер и его коллеги использовали Pt-In катализаторы на кремнеземном носителе для дегидрирования этана. Они пришли к выводу, что фаза Pt₃In является более активной, чем фаза PtIn₂. Оба катализатора проявили более высокую активность и селективность в отношении этилена (почти 100%), а также стабильность, чем чистый Pt, благодаря геометрическим и электронным эффектам сплава Pt-In. В другом исследовании Белл и его коллеги использовали серию катализаторов Pt/Mg(In)(Al)O для дегидрирования легких алканов. Они обнаружили, что при восстановлении H₂ при температуре выше 400°C образуется сплав Pt-In, а содержание In в сплаве Pt-In увеличивается с ростом температуры восстановления и объемного соотношения In/Pt. Рентгеновская абсорбционная прикраевая структура (XANES) показала, что с увеличением содержания In в сплаве Pt-In происходит усиление переноса электронов от In к Pt, что положительно сказывается на каталитических свойствах. Катализатор Pt/Mg(In)(Al)O с объемным соотношением In/Pt, равным 0,48, проявил наибольшую активность в дегидрировании этана и пропана, а его селективность по алкенам составила около 100%. Оптимальное соотношение In/Pt в дегидрировании форм-бутана составило от 0,33 до 0,88. В сравнении с катализаторами Pt/Mg(Sn)(Al)O и Pt/Mg(Ga)(Al)O, катализатор Pt/Mg(In)(Al)O проявил лучшие характеристики активности и стабильности в процессе дегидрирования легких алканов. Кроме того, исследование Гуо и его коллег показало, что мольное соотношение Mg/Al и температура прокаливания оказывают существенное влияние на структуру и каталитические свойства Pt-In/ Mg(Al)O катализаторов. При оптимальном соотношении Mg/Al (4:1) и температуре

прокаливания (600°C) катализаторы обладают наименьшим содержанием сильной кислоты, наибольшей площадью поверхности и наибольшей дисперсией металлических частиц, что благоприятно сказывается на их каталитических свойствах. Однако точная структура сплава Pt-In пока не была определена [33, 34].

3.7. Другие биметаллические катализаторы на основе Pt. В использовании катализаторов на базе платины помимо Sn, Zn, Ga и In также применяются промоторы Cu, Mn, Fe, Co, Ni, Ag, Ge, Cr, Bi, Sb, Ce, Y, а последнее время учеными было обнаружено, что La обладает отличными свойствами промотора [35]. Добавление этих металлов ведет к получению разнообразных биметаллических сплавов, таких как статистические сплавы, одноатомные сплавы (SAA) и интерметаллические соединения. Регулирование каталитической эффективности возможно при тщательном контроле поверхностного и подповерхностного состава. Исследования дегидрирования форм-бутана на модифицированных медью катализаторах Pt/Al₂O₃, Pt/Al₂O₃ с медью, и PDH показали, что модификация медью повышает селективность алкенов и стабильность катализатора. Электронные эффекты сплава Pt-Cu снижают адсорбцию пропилена, что является ключом к улучшению. Одноатомные катализаторы, в которых атомы Pt изолированы с помощью Cu, на основе Pt-Cu/SiO₂ [36], и Pt-Cu/Al₂O₃ [37] эффективно активируют C-H связи и улучшают селективность по отношению к алкенам и коксоустойкость при дегидрировании пропана и н-бутана. Рен и др. исследовали роли металлов группы IB (Cu, Ag, Au) в катализаторах Pt/MgAl₂O₄ для PDH показало, что добавление Cu и Ag значительно повышает эффективность пропана, а Pt-Cu/MgAl₂O₄ обладает превосходной регенерационной стабильностью [38]. Исследования группы Гонга [39] и Юнга [40] позволили выяснить влияние 3d-переходных металлов (Ni, Co, Fe) на контролируемый поверхностный и подповерхностный состав катализаторов на основе Pt в PDH. Они выяснили, что катализаторы Pt-skin с различными атомами 3d-переходных металлов на поверхности проявляют повышенную селективность к пропену, что соответствует тренду по смещению центра d-диапазона. Добавление Mn к катализаторам на основе Pt с различным подповерхностным составом меняет каталитические и адсорбционные свойства. Катализатор с интерметаллической подповерхностью Pt₃Mn значительно улучшает активацию связи C-H и проявляет высокую селективность к пропену во время PDH. Также описываются

модифицированные катализаторы на основе Pt с добавлением Co, Fe, Cr, Bi и Sb, которые обладают разным составом и интерметаллической структурой и являются перспективными для дегидрирования легких алканов.

3.8. Катализаторы Pt-B. На основе Pt, помимо металлических промоторов, для дегидрирования катализаторов, бор является перспективной неметаллической альтернативой. Вместе с Pt он также исследовался для неокислительного дегидрирования пропана и н-бутана. Форма бора, будь то сплав, аморфный оксид или что-то иное, зависит от каталитической системы и метода его получения. Александрова и ее коллеги оценили влияние добавления бора на стабильность нанокластеров Pt с помощью экспериментальных и «теории функционала плотности» методов в отношении десорбции/реакции этилена. [41] Эти исследования подтверждают, что введение бора в кластер Pt усиливает энергию спекания атомов Pt для диссоциации кластеров путем покрытия Pt, а также улучшает взаимодействие металлических кластеров с носителем за счет образования связи B-O, снижая связь алкенов и родство платиновых кластеров, и, следовательно, замедляя дегидрирование, тем самым способствуя образованию углеродных отложений. Тепляков и его коллеги исследовали влияние бора на каталитическую активность неокислительного дегидрирования н-бутана на Pt-B/SiO₂ катализаторе. Они предполагают, что включение бора упрощает миграцию алкильных групп из центров Pt в тетраэдрически координированные борные центры, что повышает каталитическую активность (в 3 раза) и стабильность. [42] Однако для определения структуры данного катализатора требуются дополнительные исследования. Недавно был исследован ряд Pt-B/Al₂O₃ катализаторов с различным содержанием бора и разными способами пропитки для дегидрирования пропана. Было обнаружено, что бор оказывает стимулирующее воздействие только в случае введения его после Pt. На основе характеристики катализатора и термодинамических данных было выявлено, что аморфный оксид бора является тонкодисперсным на носителе и покрывает частицы платины. Расчеты методом «теории функционала плотности» показали, что добавление бора снижает количество средних и сильных кислотных центров на носителе, которые отвечают за образование кокса. В результате была улучшена селективность по пропену и каталитическая стабильность [43-45].

4. Биметаллические катализаторы на основе Pd. Катализаторы на основе палладия (Pd) могут

стать альтернативой платиновым (Pt) биметаллическим катализаторам в процессе дегидрирования легких алканов. Монометаллические Pd-катализаторы обладают похожими свойствами, но сталкиваются с проблемами, такими же, как и у платиновых катализаторов. Палладий имеет большую активность в разрыве связей C-C по сравнению с платиной, что приводит к недостаточной селективности в отношении целевых олефинов и высокому образованию метана. Монометаллические Pd-катализаторы быстро дезактивируются из-за образования кокса. Чтобы преодолеть эти проблемы, последние исследования сконцентрировались на модификации Pd-катализаторов путем введения промоторов, таких как Ga, Zn, In, Fe, Sn и Sb. Добавление этих вторичных инертных металлов значительно повышает селективность и стабильность. Как и в случае биметаллических Pt-катализаторов, геометрические и электронные эффекты этих промоторов способствуют улучшению характеристик Pd-катализаторов. Артеага и его коллеги исследовали серию модифицированных катализаторов Pd/Al₂O₃ с добавлением Ga для дегидрирования н-бутана. Они показали, что селективность и стабильность значительно возрастают с присутствием Ga. Отношение Ga/Pd является ключевым фактором для достижения улучшений. Однако добавление Ga снижает начальную активность. В противоположность этому, Вассершейд и его коллеги отметили, что собственная активность может значительно увеличиться (до 4 раз) при высоких мольных отношениях Ga/Pd (>10). Минимизация образования кокса возможна. Они предположили, что выдающиеся каталитические характеристики обусловлены уникальной жидкометаллической структурой носителя, создающей атомно изолированные активные центры Pd. Миллер и его коллеги провели ряд исследований на основе палладия в интерметаллических сплавах, таких как Pd-Zn, Pd-In, Pd-Fe, Pd-Sn и Pd-Sb, для дегидрирования этана и пропана [46]. Все эти катализаторы показали более высокую активность, селективность и стабильность по сравнению с монометаллическими Pd-катализаторами. Они предположили, что геометрически изолированные каталитические центры Pd, соседствующие с неактивными промоторами, отвечают за повышенную селективность к олефинам, в то время как более слабая энергия адсорбции и меньшее покрытие поверхности реагентов, вызванные уменьшением энергии заполненных 4d-орбиталей Pd, приводят к повышению активности Pd и стабильности. Несмотря на то, что биметаллические системы на основе Pd показывают некоторые многообещающие результаты при

дегидрировании легких алканов, их активность все еще ниже, чем у систем на основе Pt, а стоимость Pd значительно выше, что делает его менее привлекательным для широкого использования [47].

5. Другие биметаллические катализаторы. Кроме использования катализаторов на основе благородных металлов Pt и Pd для селективного дегидрирования, современные исследования свидетельствуют о эффективности катализаторов, содержащих другие металлы, такие как Rh и Ni, в качестве активных центров. Исследователи часто добавляют промотор Ga для формирования специфических структур катализатора, таких как одноатомные разбавленные сплавы или интерметаллические соединения. Эти специальные структуры катализатора создают необычные металлические центры, активные при диссоциации связи C–H.

Одно из последних исследований Вассершайда и др. показало разработку катализаторов Ga–Rh/Al₂O₃ (Ga/Rh>80) на основе нанесенных каталитически активных жидкометаллических растворов (SCALMS), которые в процессе реакции обладают одиночными динамическими атомами Rh на поверхности катализатора. Эти Ga–Rh/Al₂O₃ SCALMS проявили высокую каталитическую активность, высокую селективность по пропилену (~92%) и умеренную стабильность [48, 49].

В целях снижения стоимости катализаторов, основанных на благородных металлах, были разработаны биметаллические катализаторы на основе Ni. Катализаторы на основе Ni обладают способностью активировать молекулы алкенов. Однако немодифицированные катализаторы на основе Ni обычно проявляют высокую активность в гидрогенолизе C–C, что приводит к образованию метана, кокса и водорода. Чтобы решить эту проблему, добавляют некоторые металлические промоторы, такие как Au, [50] Sn и Ga, разбавляющие ансамбли никеля и подавляющие гидрогенолиз. Такое внесение промоторов значительно улучшает селективность олефинов. Например, добавление Au к катализатору Ni/SiO₂ для дегидрирования пропана значительно увеличивает селективность по пропену и снижает селективность по метану. Катализатор NiSn/SiO₂ также обладает высокой селективностью по изобутену и стабильностью, что достигается разрушением ансамблей никеля и переносом электронов от Sn к Ni.

Группа Лаурсена разработала катализаторы интерметаллических соединений на основе недорогих металлов Ni–Ga для дегидрирования этана и пропана. Эти катализаторы имеют ядро-

оболочечную структуру, где фаза интерметаллида Ni₃Ga окружена оболочкой с различным содержанием Ni и Ga. Атомы Ni на поверхности катализатора инициируют реакцию, в то время как Ga поддерживает селективность и стабильность. Оптимизация состава поверхности существенно влияет на эксплуатационные характеристики катализаторов [51].

Изучение методом «теории функционала плотности» показало, что увеличение количества Ga значительно подавляет неселективные дегидрирования, что приводит к более высокой конверсии и селективности. Например, катализатор с соотношением Ni:Ga 1:1 демонстрирует наилучший баланс между активностью и селективностью как для дегидрирования пропана, так и этана. Этот катализатор обладает стабильной активностью и высокой селективностью по отношению к олефинам на протяжении продолжительного времени. По сравнению с коммерческими и собственными Pt–Sn катализаторами, этот катализатор показывает сопоставимую или даже более высокую селективность и стабильность. [52]

6. Новое конструирование носителя. Подходящие материалы поддержки для дегидрирования легких алканов должны обладать большой площадью поверхности, высокой термической стабильностью и хорошей механической прочностью. Свойства опоры оказывают значительное влияние на дисперсность, стабильность и структуру биметаллического катализатора. Поэтому модификация опоры является альтернативной стратегией улучшения каталитических характеристик.

Помимо щелочерастворимых θ -Al₂O₃, ZnAl₂O₄ и ZrO₂, используемых в промышленных и пилотных масштабах, был разработан ряд новых опор, таких как нанолиты Al₂O₃, гидротальцит, CeO₂, цеолиты и углеродные материалы, для улучшения дисперсности и закрепления активного центра. Для улучшения диспергирования и иммобилизации активных центров был разработан ряд новых носителей.

Исследован CeO₂ в качестве альтернативной опоры для Pt–Sn катализаторов. Исследуемый катализатор Pt–Sn/CeO₂ демонстрирует обратимый процесс слияния/разделения в циклереакция/окисление: опора CeO₂ обеспечивает место захвата для атомного диспергирования и редиспергирования Pt, а Sn может выступать в качестве центра зарождения для формирования активных кластеров Pt–Sn в ходе реакции. Кроме того, окислительно-восстановительные свойства CeO₂ сводят к минимуму образование кокса при одновременной подаче потока. В результате Pt–Sn/CeO₂ демонстрирует

замечательную стабильность и способность к регенерации происходящая в промышленности, снижая необходимость в сложном оксихлорировании [53].

Наноуглеродные материалы являются привлекательными опорами для металлических катализаторов, поскольку они могут обеспечить большое количество поверхностных участков для размещения атомов металла; Лю и др. использовали наноуглерод (ND@G), состоящий из наноалмазного ядра и дефектной ультратонкой графеновой нанооболочки, в качестве подложки для дегидрирования *n*-бутана. Для дегидрирования *n*-бутана были приготовлены катализаторы Pt-Sn/ND@G [54].

7. Передовые методы получения и структурные инновации катализаторов. Структура, дисперсность и формирование активной фазы катализатора в значительной степени зависят от методов приготовления и предварительной обработки катализатора. Метод пропитки является наиболее распространенным для приготовления биметаллических катализаторов. Однако этим методом очень трудно получить наночастицы с ультравысокой однофазной дисперсностью и удовлетворительными каталитическими характеристиками. Для преодоления этой проблемы было разработано несколько новых стратегий синтеза нанесенных металлических катализаторов.

Поверхностная металлоорганическая химия (SOMC). Для улучшения диспергирования металлов и получения однородно диспергированных биметаллических частиц на опорах недавно был разработан новый контролируемый подход, основанный на поверхностной металлоорганической химии (SOMC) на оксидных опорах [55, 56]. В этом методе Pt и промоторы, такие как Sn, Ga, Zn и металлоорганические комплексы, последовательно прививаются к поверхности оксидных опор (Al_2O_3 , MgAl_2O_4 , SiO_2 и цеолитов). При восстановлении водородом образуются гомогенные ультрамалые биметаллические кластеры, которые показывают отличные результаты в прямом дегидрировании пропана. Катализатор показал высокую селективность и долгосрочную стабильность в дегидрировании пропана до пропилена благодаря эффекту разбавления высокой концентрации инертного олова на поверхности наночастиц Pt. Далее были синтезированы Pt-Sn/ θ - Al_2O_3 катализаторы с ультрамалыми биметаллическими Pt-Sn кластерами размером около 0,75 нм с использованием $\text{Pt}(\text{COD})\text{Me}_2$ и H_2SnPh_3 в качестве прекурсоров [57]. Полученные катализаторы продемонстрировали высокую активность ($\text{ВП } 102 \text{ c}^{-1}$), высокую селек-

тивность (99%) и отличную стабильность при дегидрировании пропана. Для дальнейшего повышения активности в качестве опоры для бинарного катализатора платина-олово был использован полностью деалюминированный β -цеолит [58]. После восстановления водородом образовывались однородно диспергированные кластеры сплава Pt-Sn, расположенные на одной позиции Sn в каркасе цеолита. Катализатор проявил несколько большую активность, чем Pt-Sn/ θ - Al_2O_3 , с $\text{ВП } 114 \text{ c}^{-1}$. Сильное взаимодействие между биметаллическими Pt-Sn кластерами и изолированными Sn узлами в цеолитовом Sn каркасе обеспечивает высокую каталитическую стабильность и хорошую регенерацию.

Таким образом, на основании доступных данных можно провести сравнение наиболее активных и селективных катализаторов. Температура, состав газовой смеси и промоторы играют важную роль в процессе и могут повлиять на конверсию метана и выход продуктов. Дальнейшие исследования и определение оптимальных условий процесса могут помочь разработать еще более эффективные катализаторы для дегидрирования.

Анализ публикаций по окислительному превращению C_1 - C_4 предельных углеводородов в олефины за последние 10 лет показал, что интерес к данной тематике в Казахстане пока еще недостаточно развит. Одновременно в Казахстане активно проводятся исследования по окислительному дегидрированию C_1 - C_4 алканов. Результаты данных разработок соответствуют мировым стандартам, что подтверждено получением трех патентов РК. Это говорит о высоком уровне научного интереса в Казахстане к процессам превращения углеводородов в ценные продукты, однако следует отметить необходимость дальнейшего развития исследований в области окислительного превращения C_1 - C_4 предельных углеводородов в олефины для достижения пилотных и опытно-промышленных разработок на мировом уровне.

Выводы. В данной работе анализировались катализаторы с различными свойствами и составом. Катализаторы процесса дегидрирования алканов состоящие из платины, осажденной на различных пористых носителях, с добавлением промоторов не позволили полностью устранить эти недостатки, например, образование кокса на поверхности катализатора и спекание частиц платины под действием высоких температур. В связи с этим наиболее распространены композиции катализаторов на основе платины и олова, которые не только устраняют эти недо-

статки, но и повышают выход олефинов в процессе дегидрирования. Однако недостатками таких катализаторов являются сложность приготовления.

В Казахстане в процессе дегидрирования наиболее широко используются алюмохромовые катализаторы. Благодаря наличию оксида хрома процесс можно проводить при высоких температурах. Он характеризуется высокой термостойкостью. Использование оксида алюминия в качестве носителя стабилизирует катализатор и повышает его термическую стабильность, а также повышает его активность в реакциях дегидрирования. Для снижения образования кокса вводят промоторы в виде различных ионов щелочных металлов. Все подобные катализаторы отличаются только содержанием оксида хрома и промотора. В настоящее время используются алюмохромовые катализаторы так как является наиболее стабильным и надежным методом дегидрирования, в том числе более дешевым, чем платиновые катализаторы.

Катализаторы на основе оксида железа отличаются сложностью приготовления и поэтому не могут быть использованы. Они имеют высокую удельную поверхность и высокую каталитическую активность чем промышленные катализаторы. Преимуществом таких катализаторов является то, что процесс дегидрирования проводится с использованием пара при высоких температурах. Использование пара при высоких температурах не влияет на активность катализатора.

Катализаторы на основе платины и оксида хрома имеют такие недостатки, как высокая стоимость и вредное воздействие шестивалентного хрома, содержащегося в оксиде хрома. Для решения этих проблем были также разработаны катализаторы на основе оксида ванадия и молибдена. Однако такие катализаторы быстро теряют свою активность из-за образования кокса на поверхности, что приводит к недостаточной конверсии олефинов.

В обзоре рассмотрены достижения в разработке катализаторов на основе металлов для неокислительного дегидрирования легких алканов до олефинов. Олефины находят широкое применение в производстве полимеров, оксигенатов и химических соединений. Рассмотрены катализаторы на основе Pt, Pd, Rh и Ni, особенно в сочетании с промоторами (Sn, Zn, Ga, In, B). Введение промоторов значительно улучшает каталитическую производительность, избирательность и стабильность катализаторов. Обсуждаются геометрические и электронные эффекты промоторов на модификацию каталитиче-

ских свойств. Также приведены примеры трех основных подходов к разработке новых высокоэффективных катализаторов: инженерия поддержки, передовые методы получения и структурные инновации. Отмечается, что субнанометрические металлические катализаторы и одноатомные катализаторы обещают быть эффективными в дегидрировании легких алканов. Однако необходимо разработать новые экономические методы синтеза для стабильных субнанометрических металлических и одноатомных катализаторов с высоким содержанием металлов. Важно также исследовать возможности использования недорогих металлов для разработки более эффективных и долговечных катализаторов. Дальнейшие исследования с использованием передовых методов и теоретических расчетов необходимы для полного понимания каталитических активных центров, реакционных механизмов и роли промоторов, что позволит разработать рациональный дизайн высокоэффективных катализаторов для дегидрирования.

Расширенные каталитические действия всегда возникают в результате сочетания обоих эффектов. Мы также представили краткий механизм реакции. Кроме того, мы изложили последние достижения в области разработки новых высокоэффективных технологий дегидрирования катализаторов. Мы используем три основных подхода: инженерирование поддержки, передовые методы получения и структурные инновации катализаторов. За последние десятилетия были предприняты значительные усилия для достижения улучшенных каталитических характеристик в прямом дегидрировании легких алканов с помощью катализаторов на основе металлов. Однако, по-прежнему существует необходимость в разработке более эффективных новых катализаторов и понимании механизмов. Исследования показали, что субнанометрические металлические катализаторы и одноатомные катализаторы, особенно в катализаторах на основе платины, обладают многообещающими результатами и эффективностью в прямом дегидрировании легких алканов. Однако, количество загрузки активных металлов остается низким, что приводит к низкой каталитической продуктивности. Исследования предполагают, что стабильность субнанометрических металлических катализаторов и одноатомных катализаторов с высокой плотностью должна быть улучшена. Для этого предложено использование новых экономически жизнеспособных методов синтеза, таких как инкапсуляция активного места в пористых оболочках. Кроме того,

разработка множества эффективных и долговечных катализаторов с использованием недорогих металлов необходима для снижения стоимости дорогостоящих катализаторов дегидрирования из благородных металлов. Проведенные исследования показали, что катализаторы на основе интерметаллического соединения Ni-Ga, приготовленные Лаурсе-ном, демонстрируют сопоставимую или более высокую избирательность и стабильность, чем коммерчески доступные Pt-Sn катализаторы [59, 60]. Подбор оптимального сочетания промоторов и недорогих

металлов, а также контроль структуры катализатора являются ключевыми критериями для разработки технологии дегидрирования недорогих металлических катализаторов. Дальнейшие исследования с использованием передовых методов *in situ* и операндо-спектроскопии, а также теоретические расчеты необходимы для понимания каталитически активных центров, механизмов реакций и роли промоторов. Это позволит разработать рациональный дизайн высокоэффективных катализаторов дегидрирования.

References

1. C. A. Carrero, R. Schloegl, I. E. Wachs and R. Schomaecker. Critical Literature Review of the Kinetics for the Oxidative Dehydrogenation of Propane over Well-Defined Supported Vanadium Oxide Catalysts. - ACS Catal. - 2014. - No. 4. - pp. 3357 - 3380.
2. J. T. Grant, J. M. Venegas, W. P. McDermott and I. Hermans. Aerobic Oxidations of Light Alkanes over Solid Metal Oxide Catalysts. - Chem. Rev. - 2018. - No. 118. - pp. 2769 - 2815.
3. Z.-P. Hu, D. Yang, Z. Wang and Z.-Y. Yuan, Chin. Iron Vacancies Induced Bifunctionality in Ultrathin Feroxyhyte Nanosheets for Overall Water Splitting. - J. Catal. - 2019. - No. 40. - pp. 1233 - 1254.
4. Z. Nawaz. Heterogeneous alkane dehydrogenation catalysts investigated via a surface organometallic chemistry approach. - Rev. Chem. Eng. - 2015. - No. 31. - pp. 413- 436.
5. J. J. Sattler, J. Ruiz-Martinez, E. Santillan-Jimenez and B. M. Weckhuysen. Catalytic dehydrogenation of light alkanes on metals and metal oxides. - Chem. Rev. - 2014. - No. 114. - pp. 10613-10653.
6. G. Wang, X. Zhu and C. Li. Recent development in halogen-bonding-catalyzed living radical polymerization. - Chem. Rec. - 2020. - No. 20. - pp. 604 - 616.
7. <https://www.thebusinessresearchcompany.com/report/ethylene-global-market-report, 2020.-> Date of address 16.11.2023
8. <https://www.thebusinessresearchcompany.com/report/propylene-global-market-report, 2020.-> Date of address 16.11.2023
9. https://www.globalinforesearch.com/Global-1-Butene_p482674.html, 2020.- Date of address 16.11.2023
10. <https://www.lummustechnology.com/process-technologies/petrochemicals/propylene-production/propane-butane-dehydrogenation -> Date of address 10.01.2024
11. Richardson, J. Market intelligence: BD capacity on the way, capacity-on-the-way.html (accessed Jun 26, 2014). - <http://www.icis.com/Articles/2012/03/12/9539978/Market-intelligence-BD -> Date of address 10.01.2024
12. Richardson, J. Butadiene Oversupply Threat, <http://www.icis.com/blogs/asian-chemical-connections/2012/05/butadieneoversupply-threat/> (accessed Jun 26, 2014). - Date of address 10.01.2024
13. Naylor, L. Lower Europe LLDPE imports support Europe pricing picture, <http://www.icis.com/Articles/2012/03/12/9539978/Market-intelligence-BD-capacity-on-the-way.html> (accessed Jun 26, 2014). - Date of address 13.01.2024
14. Lopez, J. BASF, Linde plan to jointly develop butadiene technology, <http://www.icis.com/resources/news/2014/06/03/9786384/basf-linde-plan-to-jointly-develop-butadiene-technology/> (accessed Jun 26, 2014). - Date of address 13.01.2024
15. S. Saerens, M. K. Sabbe, V. V. Galvita, E. A. Redekop, M.-F. Reyniers and G. B. Marin. The positive role of hydrogen on the dehydrogenation of propane on Pt(111). - ACS Catal. - 2017. - No. 7. - pp. 7495-7508.
16. Karimov O.H., Daminev R.R., Kas'janova L.Z., Karimov E.H. Sposob prigotovlenija katalizatora dlja degidrirovaniya

-
- parafinovyh uglevodorodov. // Patent RF. - № 2539300. - 2014. [in Russian].
17. H. Saito and Y. Sekine. Catalytic conversion of ethane to valuable products through non-oxidative dehydrogenation and dehydroaromatization. - RSC Adv.- 2020. - No.10.- pp. 21427-21453.
18. Stepanova L.N., Bel'skaja O.B., Liholobov V.A. Sintez i issledovanie katalizatorov Pt/MgAlSnO // Himija v interesah ustojchivogo razvitiya. - 2014. - № 1. - str. 61-68. [in Russian].
19. H. N. Pham, J. J. H. B. Sattler, B. M. Weckhuysen and A. K. Datye. Role of Sn in the Regeneration of Pt/ γ -Al₂O₃ Light Alkane Dehydrogenation Catalysts. - ACS Catal. - 2016. - No. 6. - pp. 2257- 2264.
20. N. Prakash, M.-H. Lee, S. Yoon and K.-D. Jung. Metal-based catalysts for the non-oxidative dehydrogenation of light alkanes to light olefins. - Catal. Today.- 2017. - No. 293 - 294.- pp. 33- 41.
21. Z. Xu, R. Xu, Y. Yue, P. Yuan, X. Bao, E. Abou-Hamad, J.-M. Basset and H. Zhu, J. Heterogeneous alkane dehydrogenation catalysts investigated via a surface organometallic chemistry approach. - Catal. - 2019.- No.374.- pp. 391- 400.
22. L. Deng, H. Miura, T. Shishido, S. Hosokawa, K. Teramura and T.Tanaka. Strong metal-support interaction between Pt and SiO₂ following high-temperature reduction: a catalytic interface for propane dehydrogenation.- ChemCatChem.- 2014.- No.6.- pp. 2680- 2691.
23. L. Deng, T. Shishido, K. Teramura and T. Tanaka. The importance of direct reduction in the synthesis of highly active Pt-Sn/SBA-15 for n-butane dehydrogenation.- Catal.Today.- 2014. - No. 232.- pp.33 - 39.
24. L. Deng, H. Miura, T. Shishido, Z. Wang, S. Hosokawa, K. Teramura and T. Tanaka. Ruthenium-Catalyzed Addition of Aromatic Amides to Internal Alkynes and Subsequent Intramolecular Cyclization for the Atom-Economical Synthesis of Isoindolinones.- J. Catal.- 2018. -No.365.- pp. 277 - 291.
25. L. Deng, H. Miura, T. Ohkubo, T. Shishido, Z. Wang, S. Hosokawa, K. Teramura and T. Tanaka. Catalytic conversion of ethane to valuable products through non-oxidative dehydrogenation and dehydroaromatization.- Catal.Sci.Technol - 2019.- No.9.- pp. 947-956.
26. Y. Zhang, Y. Zhou, J. Shi, S. Zhou, X. Sheng, Z. Zhang and S. Xiang. Capturing spatially resolved kinetic data and coking of Ga - Pt supported catalytically active liquid metal solutions during propane dehydrogenation in situ.-J. Mol.Catal. A:Chem.- 2014.- No.381.- pp. 138 - 147.
27. N. Kaylor and R. J. Davis. Propane dehydrogenation over supported Pt-Sn nanoparticles.- J. Catal.- 2018.- No.367.- pp.181- 193.
28. J. Camacho-Bunquin, M. S. Ferrandon, H. Sohn, A. J. Kropf, C. Yang, J. Wen, R. A. Hackler, C. Liu, G. Celik, C. L. Marshall, P. C. Stair and M. Delferro. Synthesis of Pt₃Zn₁ and Pt₁Zn₁ intermetallic nanocatalysts for dehydrogenation of ethane.-ACS Catal -2018.-No.8.- pp.10058-10063.
29. M. Filez, E. A. Redekop, H. Poelman, V. V. Galvita, R. K. Ramachandran, J. Dendooven, C. Detavernier and G. B.Marin. Formation and Functioning of Bimetallic Nanocatalysts: The Power of X-ray Probes.- Chem.Mater.- 2014.- No.26.- pp.5936 - 5949.
30. E.A.Redekop, V.V.Galvita,H.Poelman, V.Bliznuk, C.Detavernier and G. B.Marin. Delivering a Modifying Element to Metal Nanoparticles via Support: Pt-Ga Alloying during the Reduction of Pt/Mg(Al,Ga)Ox Catalysts and Its Effects on Propane Dehydrogenation. - ACS Catal.-2014.- No. 4.- pp.1812-1824.
- 31.T.Bauer, S.Maisel, D.Blaumeiser, J.Vecchiotti, N.Taccardi, P.Wasserscheid, A. Bonivardi,A.Gorling and J.Libuda. Operando DRIFTS and DFT Study of Propane Dehydrogenation over Solid- and Liquid-Supported GaxPty Catalysts.- ACS Catal. - 2019. - No. 9. - pp. 2842 - 2853.
32. Xin Li, Peng Rui, Wenfei Huang, Xin Yao, Yuwen Ye, Tongqi Ye, David J. Morgan & James H. Propane Dehydrogenation Using Platinum Supported on Gallium-Doped Silica. Carter. Catalysis Letters (2023). No. 154 - pp. 634-642. <http://dx.doi.org/10.1007/s10562-023-04328-9>
33. E. C. Wegener, Z. Wu, H.-T. Tseng, J. R. Gallagher, Y. Ren, R. E. Diaz, F. H. Ribeiro and J. T. Miller. Heterogeneous alkane dehydrogenation catalysts investigated via a surface organometallic chemistry approach. - Catal.Today.- 2018.- No.299.- pp. 146 -153.
34. S. Zha, G. Sun, T. Wu, J. Zhao, Z. J. Zhao and J. Gong. Identification of Pt-based catalysts for propane
-

- dehydrogenation via a probability analysis.- Chem.Sci.- 2018.- No.9. - pp.3925-3931.
35. R. Ryoo, J. Kim, C. Jo, S. W. Han, J. C. Kim, H. Park, J. Han, H. S. Shin and J. W. Shin. Practical applications of total internal reflection fluorescence microscopy for nanocatalysis. – Nature. - 2020.- No.585.- pp.221-224.
36. E. Jimenez-Izal, J.-Y. Liu and A. N. Alexandrova. Catalytic conversion of ethane to valuable products through non-oxidative dehydrogenation and dehydroaromatization. -J.Catal.- 2019.-No. 374.- pp.93-100.
37. G. Sun, Z. J. Zhao, R. Mu, S. Zha, L. Li, S. Chen, K. Zang, J. Luo, Z. Li, S. C. Purdy, A. J. Kropf, J. T. Miller, L. Zeng and J. Gong. Tracking C–H bond activation for propane dehydrogenation over transition metal catalysts: work function shines.-Nat.Commun.-2018.- No. 9.- p.4454.
38. G.-Q. Ren, G.-X. Pei, Y.-J. Ren, K.-P. Liu, Z.-Q. Chen, J.-Y. Yang, Y. Su, X.-Y. Liu, W.-Z. Li and T. Zhang. Distinctive features and challenges in catenane chemistry.- J.Catal.- 2018.- No. 366.- pp.115-126.
39. Z. Han, S. Li, F. Jiang, T. Wang, X. Ma and J. Gong. Propane dehydrogenation over Pt–Cu bimetallic catalysts: the nature of coke deposition and the role of copper.- Nanoscale.-2014.-No. 6.-pp.10000 - 10008.
40. E. T. Baxter, M.-A. Ha, A. C. Cass, H. Zhai, A. N. Alexandrova and S. L. Anderson. Ensemble representation of catalytic interfaces: soloists, orchestras, and everything in-between. – J. Phys. Chem. C.-2018. No.122.- pp. 1631-1644.
41. C. Byron, S. Bai, G. Celik, M. S. Ferrandon, C. Liu, C. Ni, A. Mehdad, M. Delferro, R. F. Lobo and A. V. Teplyakov. Implications of Ga promotion and metal–oxide interface from tailored PtGa propane dehydrogenation catalysts supported on carbon.-ACS Catal.- 2019.- No.10.- pp. 1500 - 1510.
42. M.Aly, E.L.Fornero, A.R.Leon-Garzon, V.V. Galvita and M. Saeys. Effect of Boron Promotion on Coke Formation during Propane Dehydrogenation over Pt/ γ -Al₂O₃ Catalysts.-ACS Catal. - 2020.-No.10. - pp. 5208-5216.
43. C. Byron, S. Bai, G. Celik, M. S. Ferrandon, C. Liu, C. Ni, A. Mehdad, M. Delferro, R. F. Lobo and A. V. Teplyakov. Implications of Ga promotion and metal–oxide interface from tailored PtGa propane dehydrogenation catalysts supported on carbon.-ACS Catal.-2019.-No.10.-pp. 1500-1510.
44. E.T.Baxter, M.-A. Ha, A.C.Cass, H. Zhai, A N.Alexandrova and S L.Anderson. Ensemble representation of catalytic interfaces: soloists, orchestras, and everything in-between. – J. Phys. Chem. C.- 2018. - No.122.- pp. 1631-1644.
45. M. A. Ha, E. T.Baxter, A.C.Cass, S.L.Anderson and A.N.Alexandrova. Boron Switch for Selectivity of Catalytic Dehydrogenation on Size-Selected Pt Clusters on Al₂O₃.- J.Am.Chem. Soc. -2017.-No.139. - pp. 11568-11575.
46. J. Dadras, E. Jimenez-Izal and A. N. Alexandrova. Alloying Pt Sub-nano-clusters with Boron: Sintering Preventative and Coke Antagonist.- ACS Catal. - 2015.-No.5.-pp. 5719-5727.
47. G. Zhang, C. Ye, W. Liu, X. Zhang, D. Su, X. Yang, J. Z. Chen, Z. Wu and J. T. Miller. Ticagrelor versus Clopidogrel in CYP2C19 Loss-of-Function Carriers with Stroke or TIA. - Nano Lett.-2019.-No.19. -pp. 4380-4383.
48. <https://apps.catalysts.basf.com/apps/eibprices/mp/defaultmain.aspx>. – Date of address
16.11.2023
49. M. Wolf, N. Raman, N. Taccardi, M. Haumann and P. Wasserscheid. Coke Formation during Propane Dehydrogenation over Ga-Rh Supported Catalytically Active Liquid Metal Solutions. – ChemCatChem. -2020.- No.12.- pp.1085- 1094.
50. N. Raman, S. Maisel, M. Grabau, N. Taccardi, J. Debuschewitz, M. Wolf, H. Wittkamper, T. Bauer, M. Wu, M. Haumann, C. Papp, A. Gorling, E. Spiecker, J. Libuda, H. P. Steinruck and P. Wasserscheid. Highly Effective Propane Dehydrogenation Using Ga-Rh Supported Catalytically Active Liquid Metal Solutions. -ACS Catal.- 2019.- No.9.- pp. 9499–9507.
51. G. Wang, H. Wang, H. Zhang, Q. Zhu, C. Li and H. Shan. Research progress of catalysts for aldol condensation of biomass based compounds. ChemCatChem.-2016.-No.8.-pp. 3137-3145.

-
52. Y. He, Y. Song and S. Laursen. Catalytic conversion of ethane to valuable products through non-oxidative dehydrogenation and dehydroaromatization.-ACS Catal.-2019.-No.9.- pp.10464-10468.
53. H.Xiong, S. Lin, J. Goetze, P.Pletcher, H.Guo, L.Kovarik, K. Artyushkova, B. M. Weckhuysen and A.K.Datye. Thermally Stable and Regenerable Platinum-Tin Clusters for Propane Dehydrogenation Prepared by Atom Trapping on Ceria.-Angew. Chem., Int. Ed.-2017.- No.56.- pp.8986-8991.
54. J. Zhang, Y. Deng, X. Cai, Y. Chen, M. Peng, Z. Jia, Z. Jiang, P. Ren, S. Yao, J. Xie, D. Xiao, X. Wen, N. Wang, H. Liu and D. Ma. Tin-assisted fully exposed platinum clusters stabilized on defect-rich graphene for dehydrogenation reaction. -ACS Catal.-2019.- No.9.-pp. 5998-6005.
55. C. Coperet. Enhanced CH₃OH selectivity in CO₂ hydrogenation using Cu-based catalysts generated via SOMC from GaIII single-sites. – Nat. Energy. – 2019. No. 4. – pp. 1018–1024.
56. M.K.Samantaray, V.D'Elia, E. Pump, L.Falivene, M. Harb, S. Ould Chikh, L. Cavallo and J.-M. Basset. The Comparison between Single Atom Catalysis and Surface Organometallic Catalysis. - Chem. Rev.-2020. - No.120.-pp.734-813.
- 57.Z.Xu, R.Xu, Y.Yue, P. Yuan, X. Bao, E. Abou-Hamad, J.-M. Basset and H. Zhu. Heterogeneous alkane dehydrogenation catalysts investigated via a surface organometallic chemistry approach. – J. Catal. -2019.- No.374.- pp. 391- 400.
58. Z. Xu, Y. Yue, X. Bao, Z. Xie and H. Zhu. The remarkable performance of a single iridium atom supported on hematite for methane activation: a density functional theory study. – ACS Catal. -2019. -No.10.-pp. 818-828.
59. Y. He, Y. Song, D. A. Cullen and S. Laursen. Tracking C–H bond activation for propane dehydrogenation over transition metal catalysts: work function shines.-J. Am. Chem. Soc. -2018. -No.140.-pp.14010-14014.
60. Y. He, Y. Song and S. Laursen. The Origin of the Special Surface and Catalytic Chemistry of Ga-Rich Ni₃Ga in the Direct Dehydrogenation of Ethane.-ACS Catal. - 2019.-No. 9.- pp. 10464-10468.

Information about the authors

Begimbayeva G. B.-Master's Degree student of Aktobe Regional University named after K. Zhubanov, Aktobe, Kazakhstan, e-mail: gulya_b92@mail.ru;

Orynbassar R. O. - Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor of the Department of Chemistry and Chemical Technology, K.Zhubanov Aktobe Regional University, Aktobe, Kazakhstan, e-mail: raihan_06_79@mail.ru;

Zhumabekova A. K.- Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, Kazakh University of Technology and Business, Astana, Kazakhstan, e-mail: zhumabekova_ak@mail.ru;

Sultamuratova Z.B. - Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor of the Department of Chemistry and Chemical Technology, K.Zhubanov Aktobe Regional University, Aktobe, Kazakhstan, e-mail: zadasb@mail.ru

Сведения об авторах

Бегимбаева Г.Б. -магистрант. Актюбинский региональный университет им. К. Жубанова, Актобе, Казахстан, e-mail: gulya_b92@mail.ru;

Орынбасар Р.О. -кандидат химических наук, доцент кафедры химии и химической технологии Актюбинского регионального университета им. К.Жубанова, Актобе, Казахстан, e-mail: raihan_06_79@mail.ru;

Жумабекова А.Л. -кандидат химических наук, доцент, Казахский университет технологий и бизнеса, Астана, Казахстан, e-mail: zhumabekova_ak@mail.ru;

Султамуратова З.Б. – кандидат химических наук, доцент кафедры химии и химической технологии Актюбинского регионального университета им. К.Жубанова, Актобе, Казахстан, e-mail: zadasb@mail.ru