

Н.А. Шадин^{1,2}, Е. Тілеуберді^{1,2}, А.Н. Айтуған³, Ж.С. Мукатаева^{1,2}, Н.Н. Нурғалиев^{4,5*}

¹Институт проблем горения,

050012, Республика Казахстан, г. Алматы, ул. Богенбай батыр, 172

²Казахский национальный педагогический университет имени Абая,

050010, Республика Казахстан, г. Алматы, ул. Казыбек би, 28

³Казахский национальный университет имени аль-Фараби,
050040, Республика Казахстан, г. Алматы, проспект аль-Фараби, 71

⁴Шәкәрім университет,

071412, Республика Казахстан, г. Семей, ул. Глинки, 20

⁵Берлинский университет имени Гумбольдта,

10117, Германия, Берлин, ул. Цигельштрассе, 30

*e-mail: nurgaliynurzhan@gmail.com

БИЦЕОЛИТНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО МОНТМОРИЛЛОНИТА: СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

Аннотация: В данной работе представлен синтез, структурная характеристика и оценка каталитической активности нового бицеолитного катализатора на основе алюминием-модифицированного пилларированного Na-монтмориллонита. Катализатор включает цеолиты HZSM-5 и HY в соотношении 1:1, встроенные в матрицу Al(2.5)NaMM, что обеспечивает сочетание высокой кислотности, термической стабильности, устойчивости к агломерации и развитой мезо- и макропористой структуры. Комплексное исследование, выполненное методами рентгенофлуоресцентного анализа (РФА), ИК-спектроскопии и термопрограммируемой десорбции аммиака (ТПД-NH₃), подтвердило успешное пилларирование NaMM, наличие структурной целостности и равномерного распределения цеолитных фаз. По данным ТПД-NH₃, общая кислотность составила 163,8 мкмоль NH₃/г, при этом 45,5% кислотных центров были слабыми, 46,9% – средними и 7,6% – сильными. Удельная поверхность катализатора составила 194,1 м²/г, объем пор – 0,94 см³/г. Преобладание слабых и средних кислотных центров способствует мягкой и селективной деструкции тяжелых углеводородов, снижает степень закоксовывания и продлевает срок службы катализатора. Предложенный состав эффективно работает при переработке битуминозных пород, асфальтенов а также смолистых компонентов, демонстрируя высокий потенциал для экологически чистой и энергоэффективной переработки нетрадиционного углеводородного сырья.

Ключевые слова: катализатор, бицеолит, монтмориллонит, тяжелые углеводороды, каталитическая активность.

Введение

Глобальный рост энергопотребления и истощение легкодоступных запасов традиционной нефти обуславливают повышенный интерес к нетрадиционным источникам углеводородов, включая нефтебитуминозные породы. Эти обширные природные ресурсы, содержащие значительные объемы битумов, представляют собой крупномасштабный резерв, способный существенно пополнить глобальные запасы углеводородного сырья. Однако извлечение и дальнейшая переработка этих битумов сопряжены с комплексом технологических трудностей и экологических ограничений. Применяемые в настоящее время подходы, такие как экстракция растворителями или горячей водой, часто характеризуются высокой ресурсоемкостью, недостаточной конверсией сырья и формированием значительных объемов промышленных отходов. В контексте этих вызовов возрастает значимость разработки инновационных, ресурсосберегающих и экологически ответственных технологий для переработки тяжелого нефтебитуминозного сырья. Термокаталитические процессы выделяются как одно из наиболее перспективных направлений. Их применение позволяет интенсифицировать термическую деструкцию высокомолекулярных компонентов битумов в относительно мягких условиях, сокращая при этом образование нежелательных побочных продуктов. Использование каталитических систем обеспечивает не только повышение выхода ценных продуктов, но и возможность направленной модификации их физико-химических свойств для соответствия потребительским стандартам. Отдельное

преимущество заключается в возможности использования доступного отечественного сырья для синтеза катализаторов, что способствует снижению производственных издержек и укреплению сырьевой независимости.

Термокатализ значительно превосходит традиционные термические методы за счет своей повышенной эффективности в снижении вязкости, плотности и содержания серы, азота и металлов в битумах. Это приводит к получению более легких углеводородов, таких как бензиновые и дизельные фракции, и существенному уменьшению доли тяжелых компонентов, что повышает коммерческую ценность продукта. Катализаторы, используемые в термокатализе, не только ускоряют реакции, но и направляют их по более желаемым путям, улучшая селективность образования целевых продуктов и минимизируя образование нежелательных побочных продуктов, таких как кокс. Это достигается за счет наличия специфических активных центров, например, сильных кислотных центров Бренстеда и Льюиса в цеолитах, которые способствуют эффективному расщеплению длинноцепочечных углеводородов и удалению гетероатомов.

Эффективная конверсия высокомолекулярных и высокосмолистых компонентов, присущих битумам и тяжелым нефтям, является фундаментальной задачей, требующей применения специализированных каталитических систем. Катализаторы играют ключевую роль в снижении энергетических барьеров реакций деструкции углеводородов, способствуя получению более легких фракций и улучшению товарных свойств продуктов. В числе разнообразных каталитических материалов цеолиты выделяются благодаря уникальной архитектуре пор, исключительной термической стабильности и возможности тонкой настройки кислотных центров, что делает их идеальными кандидатами для переработки сложного углеводородного сырья. Бицеолитные катализаторы, состоящие из комбинации HZSM-5 и HY, показали высокую эффективность в процессе облагораживания тяжелой нефти и битумов. Эти два цеолита обладают различными, но взаимодополняющими свойствами, что позволяет достичь выраженного синергетического эффекта. Цеолит HY, имея структуру фожазита с размером входных окон 0,74 нм, осуществляет крекинг углеводородов C14-C20 и выше с образованием углеводородов бензинового ряда (C7-C8). Однако высокая скорость протекания реакций перераспределения водорода на цеолитах Y отрицательно сказывается на образовании олефинов. Для осуществления вторичного крекинга углеводородов C7-C8 в состав катализатора вводится цеолит ZSM-5. HZSM-5 является среднепористым цеолитом с высокой кислотностью и выраженной селективностью по форме, что делает его чрезвычайно эффективным для крекинга длинноцепочечных углеводородов. Их силикатный модуль ($SiO_2/Al_2O_3=29$) напрямую влияет на концентрацию и силу кислотных центров, что критически важно для контроля глубины конверсии и распределения продуктов. В свою очередь, цеолиты типа Y (в частности, HY) с их более крупными порами (суперклетками) проявляют активность в реакциях с участием объемных молекул, характерных для битумов. Синергия комбинации этих цеолитов позволяет HZSM-5 расщеплять более мелкие молекулы после их частичной деструкции или диффузии, в то время как HY эффективно обрабатывает более крупные молекулы, снижая при этом образование кокса и повышая общую конверсию и выход желаемых продуктов. Отмечено, что сбалансировав активность цеолитного компонента катализатора, можно повысить выход олефинов C2-C4 и одновременно сохранить на достаточно высоком уровне выход высокооктанового бензина. Ультрастабильный цеолит Y отвечает за селективность образования изо-парафинов и ароматических углеводородов [1-4] (табл. 1).

Таблица 1 – Сравнительные свойства и роли цеолитов HZSM-5 и HY в переработке битумов [5]

Свойство/Характеристика	Цеолит HZSM-5	Цеолит HY
Размер пор	Среднепористый (0.51-0.56 нм)	Крупнопористый (0.74 нм)
Кислотность	Высокая кислотность	Высокая кислотность
Основная функция	Селективный крекинг длинноцепочечных углеводородов	Преобразование крупных молекул, таких как асфальтены
Специфическое преимущество	Выраженная селективность по форме	Меньшая склонность к закоксовыванию
Вклад в синергию	Обработка продуктов крекинга HY, дальнейшая деструкция	Иницирующий крекинг крупных молекул, снижение коксообразования

Выбор подходящего опорного материала имеет решающее значение для общей эффективности, стабильности и экономической целесообразности катализатора. Природные глины, в частности монтмориллонит, являются чрезвычайно привлекательными кандидатами благодаря своей доступности, низкой стоимости и уникальной слоистой структуре с высокой ионообменной способностью. Большое внимание уделено разработке матрицы катализатора, которая обеспечивает первичный крекинг тяжелого углеводородного сырья и состоит из связующего и наполнителя. Смесь углеводородов C₂₅-C₆₀ исходного сырья, попадая в поры активной матрицы, подвергается первичному крекингу с преимущественным образованием углеводородов C₄-C₁₆. Требуемая активность матрицы достигается варьированием содержания аморфного алюмосиликата и переосажденного гидроксида алюминия. Для улучшения их каталитических свойств монтмориллониты подвергаются процессу пилларирования, при котором в межслоевое пространство вводятся поликатионы, например, алюминия. Это приводит к расширению межслоевого пространства, значительному увеличению удельной поверхности и объема пор [4-6]. Пилларированные монтмориллониты (ПМ) обладают повышенной каталитической активностью, стабильностью и селективностью, а также высокой термической стабильностью, что делает их идеальными для высокотемпературных процессов переработки битумов. Экспериментально установлено, что пилларирование слоистых алюмосиликатов повышает верхнюю границу термостабильности от 200 до 550-600°C. Кроме того, анализ данных литературы показывает, что пилларирование глинистых минералов олигомерными гидроксокатионами позволяет получать алюмосиликаты регулярной структуры, размеры полостей которых существенно больше, чем в крупнопористых цеолитах, в том числе фожазитах (9Å). Пилларированные глины характеризуются наличием кислотных центров различной природы и силы, что делает их перспективными материалами для применения в реакциях кислотного катализа [7-9]. В частности, согласно данным ИКС-спектроскопии с использованием молекулы-пробы CO, приведённым в работе, в структуре пилларированного монтмориллонита обнаружены как центры Бренстеда, так и центры Льюиса. Последние проявляются в виде полос поглощения на 2229 и 2195–2185 см⁻¹, тогда как слабые водородносвязанные комплексы CO с Si–OH-группами дают полосу при 2167 см⁻¹. Кроме того, процесс пилларирования сопровождается частичным удалением алюминия из кристаллической решётки монтмориллонита, что приводит к образованию развитой пористой структуры, включающей не только микропоры, но также мезо- и макропоры. Несмотря на значительные достижения в области термочатализа тяжелой нефти, существует явный пробел в исследованиях, касающихся термочаталитической экстракции битумов из конкретных казахстанских месторождений, таких как Беке и Мунайлы Мола. Эти месторождения могут обладать уникальными характеристиками битумов, включая специфический состав асфальтенов, содержание металлов и серы, что требует разработки и оптимизации специфических каталитических решений, адаптированных к местному сырью. Исходные нефтебитуминозные породы из месторождений Беке и Мунайлы Мола характеризуются высоким содержанием битумов, достигающим 10 и 14 мас. % соответственно. Анализ их физико-химических характеристик выявил высокие значения плотности и вязкостно-плотностных показателей. Эти особенности обусловлены значительным содержанием смолистых веществ в органической части сырья и относительно низким содержанием легких углеводородов. Такие свойства исходных битумов определяют сложности их традиционной переработки и подчеркивают необходимость применения эффективных каталитических методов для получения ценных жидких продуктов. Особый акцент в выявленном пробеле делается на исследовании применения цеолитов (HZSM-5 и HY) на неактивированных пилларированных глинах в качестве носителей для переработки битумов из месторождений Беке и Мунайлы Мола. Отсутствие всесторонних данных по физико-химическим характеристикам (удельная поверхность, пористость, спектр кислотности) таких специализированных композиций, синтезированных на основе природных глиняных матриц, подчеркивает необходимость детальных исследований. Понимание этих свойств является ключевым для оптимизации каталитической активности и определения оптимальных параметров процесса термочаталитического извлечения, включая температуру и время реакции, что позволит повысить эффективность конверсии битумов в ценные жидкие продукты [10-12].

Переработка нефтебитуминозных пород является критически важной для удовлетворения растущего глобального энергетического спроса и обеспечения энергетической безопасности. Термокаталитические процессы с использованием бицеолитных катализаторов (HZSM-5 и HY) на матрицах из пилларированных монтмориллонитов предлагают высокоэффективное и перспективное решение для облагораживания этих сложных сырьевых материалов, обеспечивая повышенную конверсию и улучшенное качество продукта. Целью настоящего исследования является всестороннее изучение физико-химических свойств и кинетических закономерностей процесса термокаталитической экстракции битумов из нефтебитуминозных пород, полученных на отечественных месторождениях Беке и Мунайлы Мола. В рамках данного подхода особая роль отводится разработке и применению специфических каталитических систем. Новизна работы заключается в апробации и оптимизации использования цеолита HZSM-5 с заданным модулем $SiO_2/Al_2O_3=29$, а также синтеза и применения бицеолитного катализатора, состоящего из цеолитов HY и HZSM-5, в качестве активных компонентов, интегрированных в матрицу на основе природной глины Таганского месторождения [13].

Материалы и методы исследования

При приготовлении катализатора использовали цеолит HZSM-5 с модулем $SiO_2/Al_2O_3=29$. бицеолитный HY+HZSM-5 катализатор, включающий 15% HY цеолита и 15% ZSM-5 – цеолита с силикатным модулем $SiO_2/Al_2O_3 = 51$. Матрицей служил пилларированный алюминий MM в Na – форме ($Al(2.5)NaMM$). Соотношение HY и HZSM-5 цеолитов составило 1:1. Готовили катализатор смешением водных суспензий цеолита и $AlNaMM$. В работе были исследованы содержащие 15% HY и 15% HZSM-5 –цеолита и чисто HZSM-5 композиции с содержанием 10 и 15% HZSM-5 –цеолита. Катализаторы готовили смешением пилларированной матрицы с цеолитами с последующим формованием, высушиванием и прокаливанием. Пилларирование проводили введением алюминиевого агента в 5% водную суспензию глины с предварительным набуханием в течение суток; после завершения процесса материал отмывали от хлорид-ионов. Полученную влажную пилларированную массу смешивали с цеолитами HY и/или HZSM-5 (по 15 мас.%), формовали в гранулы и сушили при комнатной температуре, затем при 150 °C (2 ч) и 550 °C (2 ч). В составе бицеолитных катализаторов использовали HZSM-5 с модулем $SiO_2/Al_2O_3 = 29$ и HY-цеолит при массовом соотношении 1:1, с матрицей на основе Al-пилларированного NaMM ($Al(2.5)NaMM$). Также исследовались композиции, содержащие 10 и 15 % чистого HZSM-5. Все катализаторы получали по стандартной схеме: смешение компонентов, формование, сушка и прокалывание. На рисунке 1 изображено схема процесса получения пилларированного слоистого алюмосиликата [13-16].

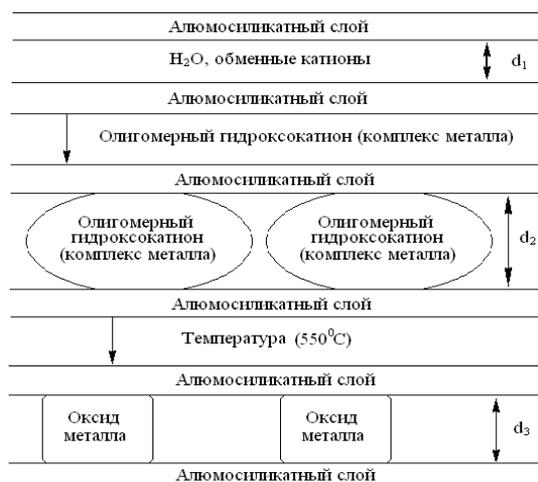


Рисунок 1 – Схематическое изображение процесса получения пилларированного слоистого алюмосиликата
 Обозначения: $d_1=12,6\text{Å}$; $d_2=18,6\text{Å}$; $d_3=17,6\text{Å}$

Результаты и обсуждения

Особенностью исследуемых HY-цеолитсодержащих катализаторов является использование Таганского монтмориллонита в Na – форме без предварительной кислотной

активации, что позволяет сохранить его естественную слоистую структуру и контролируемое межслоевое расстояние, а также избежать возможного разрушения каркаса цеолита и изменения его пористости в условиях кислотной обработки.

На рисунке 2 представлен основной структурный элемент минерала – пакет 2:1, состоящий из двух тетраэдрических (Т) слоев, фланкирующих центральный октаэдрический (О) слой. Показано межслоевое пространство, где расположены обменные катионы. В случае натриевого монтмориллонита (Na-ММ), одновалентные ионы Na^+ и молекулы воды обеспечивают высокую гидратацию и набухание. Для кальциевого монтмориллонита (Ca-ММ) двухвалентные ионы Ca^{2+} формируют более сильные связи с алюмосиликатными слоями, обуславливая меньшую степень набухания и стабилизацию межслоевого расстояния при гидратации.

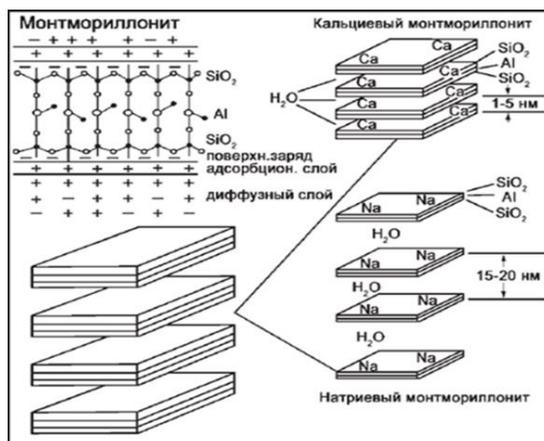


Рисунок 2 – Схема строения кальциевого и натриевого монтмориллонитов

В отличие от Ca-ММ, где двухвалентные ионы Ca^{2+} плотнее связывают слои, Na^+ ионы в Na-ММ благодаря своей однозарядности и большему радиусу гидратированного иона обеспечивают более легкое проникновение воды в межслоевое пространство. Это приводит к значительному увеличению межслоевого расстояния и, в идеале, к практически полному расслоению (эксфолиации) глины на отдельные наноразмерные чешуйки при диспергировании в воде или других полярных средах. Таким образом, несмотря на кажущуюся «менее стабильную» структуру, уникальные свойства Na-монтмориллонита (Na-ММ), особенно его способность к значительному набуханию и эксфолиации, открывают широкие возможности для его применения в качестве высокодисперсного, доступного и легко модифицируемого каталитического компонента. Это делает его предпочтительным выбором для термокаталитического извлечения битумов из нефтебитуминозных пород месторождений Беке и Мунайлы Мола.

Для дальнейшей оптимизации процесса и повышения селективности, в нашей работе был разработан бицеолитный $\text{Al}(2.5)\text{NaMM}+15\%\text{HY}+15\%\text{HZSM-5}$ катализатор, который по сравнению с $\text{Al}(2.5)\text{NaMM}+15\%\text{HY}$ – контактом отличается повышенной величиной удельной поверхности и большим числом микропор, задаваемых узкопористым ZSM-5-цеолитом, что критически определяет направление процесса и эффективность трансформации тяжелых углеводородов. По данным элементного анализа в состав $\text{Al}(2.5)\text{NaMM}+\text{HY}+\text{HZSM-5}$ катализатора найдено 51.44% O; 0.58% Na; 1.31% Mg; 11.7% Al; 34.62% Si; 0.35% Fe [15] (табл. 2).

Таблица 2 – Структурные характеристики катализаторов $\text{Al}(2.5)\text{NaMM}+\text{HY}(15\%)$ и $\text{Al}(2.5)\text{NaMM}+\text{HY}(15\%)+\text{HZSM-5}(15\%)$

Образец	Суд, м ² /г	V _{max} , см ³ /г	R, Å	Относительное содержание пор, %	
				Микропоры <2 нм	Мезопоры 2-8 нм
$\text{Al}(2.5)\text{NaMM}+\text{HY}$	149.3	0.101	10-70	37.7	62.3
$\text{Al}(2.5)\text{NaMM}+\text{HY}+\text{HZSM-5}$	194.1	0.94	10-70	67.1	32.9

Для детального понимания элементного состава и распределения ключевых компонентов в каталитической системе, а также для подтверждения успешного формирования бицеолитного катализатора, было проведено исследование образцов NaMM, HZSM-5 и Al(2.5)NaMM+HY+HZSM-5 методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФА, рис. 3).

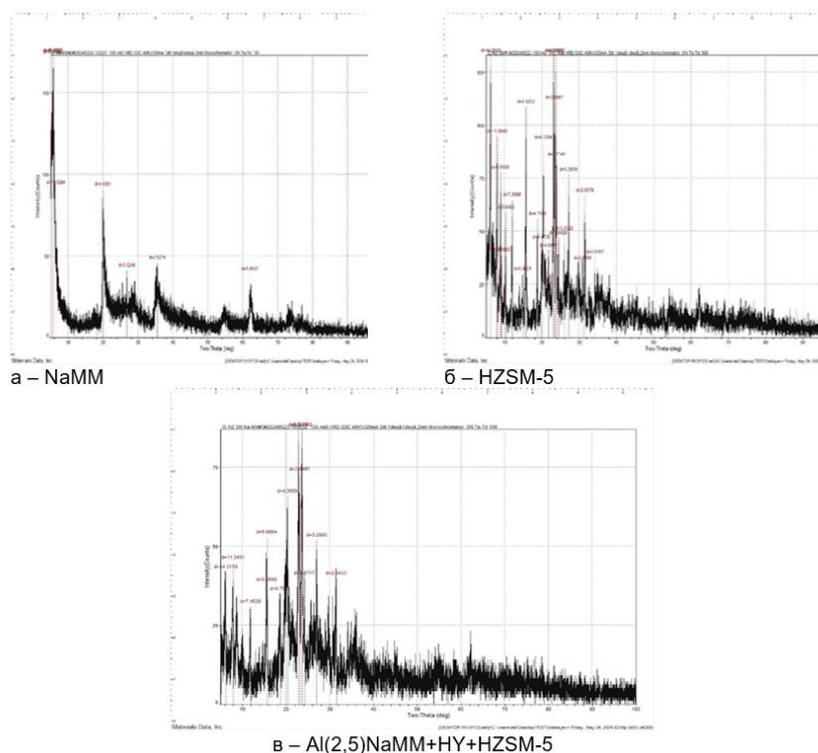


Рисунок 3 – Рентгенофлуоресцентный анализ катализаторов
а – NaMM, б – HZSM-5, в – Al(2,5)NaMM+HY+HZSM-5

Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) был использован для определения элементного состава исходных компонентов и композитного катализатора. РФА-спектр Na-монтмориллонита (NaMM) подтвердил высокое содержание кремния (Si) и алюминия (Al), а также присутствие натрия (Na) как основного обменного катиона, и характерных для глины примесей железа (Fe) и магния (Mg). Для HZSM-5 анализ выявил высокие концентрации Si и Al, подтверждая его алюмосиликатную природу и высокое соотношение Si/Al, важное для кислотных свойств. РФА бицеолитного катализатора Al(2.5)NaMM+HY+HZSM-5 предоставил интегральную картину, демонстрируя присутствие всех ключевых элементов от каждого компонента. Доминирующие Si и Al, а также обнаружение Na, Mg и Fe подтвердили успешное включение NaMM и обоих цеолитов в гибридную систему. Анализ полученных физико-химических характеристик цеолитсодержащих на Al(5.0)NaMM катализаторов также показал, что по сравнению с исходным NaMM при пилларировании растет базальный рефлекс (по данным РФА). Он увеличивается от 11.9 Å для NaMM до 14.0 Å для Al(5.0)NaMM+HY и 14.6 Å для Al(5.0)NaMM+HZSM катализаторов. Это увеличение межслоевого расстояния подтверждает успешное внедрение полиоксокатионов алюминия в межпакетное пространство монтмориллонита, что приводит к формированию стабильных мезопор и повышению доступности внутренних активных центров глины. Эти результаты РФА, в сочетании с данными по межслоевому расстоянию, критически важны для полной характеристики катализатора и прогнозирования его эффективности в целевых процессах.

Учитывая подтвержденный элементный состав и успешное формирование пористой структуры, полученные результаты которых представлены выше, следующим критическим этапом исследования являлось изучение кислотных свойств разработанного бицеолитного катализатора Al(2.5)NaMM+HY+HZSM-5. Именно спектр кислотности, включающий распределение и силу Брэнстедовских и Льюисовских центров, определяет каталитическую активность и селективность системы в реакциях трансформации углеводов (рис. 4).

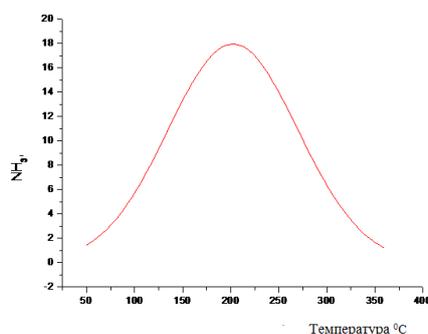


Рисунок 4 – Спектр кислотности биеолитного Al(2.5) NaMM+ HY+HZSM-5 катализатора

Использование узкопористого HZSM-5 цеолита с силикатным модулем 51 в составе биеолитного катализатора на Al(2.5)NaMM матрице приводит к уменьшению суммарной кислотности и увеличению количества слабых и средних кислотных центров. Это наблюдается по сравнению с цеолитным катализатором HZSM-5 с более низким силикатным модулем 29. Для количественной оценки этих изменений и детального изучения распределения кислотных центров по силе, было проведено исследование кислотности пилларированного алюминием AlNaMM, а также биеолитных катализаторов Al(5.0)NaMM+HY и Al(2.5)NaMM+HY+HZSM-5 методом термопрограммируемой десорбции аммиака (ТПД аммиака, табл. 3).

Таблица 3 – Кислотные свойства катализаторов, определенные методом ТПД аммиака

Образец	Содержание	Кислотные центры			
		Слабые <200°C	Средние 200-300°C	Сильные >300°C	Общая кислотность
AL(5.0)NaMM +HZSM-5	%	40	32	28	100
	мкмоль NH ₃ /г	110	88	77	274
AL(5.0)NaMM +HY	%	45	30	25	100
	мкмоль NH ₃ /г	112,5	75	62,5	250
AL(5.0)NaMM	%	45	35	20	100
	мкмоль NH ₃ /г	88	68	39	195
AL(5.0)NaMM +HY+HZSM-5	%	45,5	46,9	7,6	100
	мкмоль NH ₃ /г	74,6	76,9	12,5	164

Анализ спектра кислотности биеолитного катализатора Al(2.5)NaMM+HY+HZSM-5 методом термопрограммируемой десорбции аммиака (ТПД-NH₃) показал, что его суммарная кислотность составляет 163.8 мкмоль NH₃/г. Распределение кислотных центров по силе выявило преобладание слабых и средних центров: 7.6% сильных, 46.9% средних и 45.5% слабых. Такое сбалансированное соотношение является оптимальным для каталитических процессов, требующих контролируемой активности и селективности, минимизируя нежелательные глубокие деструкции и коксообразование. Эти данные подтверждают, что разработанный катализатор обладает кислотными характеристиками, благоприятными для эффективной трансформации углеводородов в процессе термокаталитического извлечения битумов [17].

Для более глубокого понимания природы и локализации этих кислотных центров, а также для подтверждения структурных особенностей и взаимодействия между компонентами катализатора, было проведено исследование ИК-спектр катализатора Al(2.5)NaMM+HY+HZSM-5 (рис. 5).

ИК-спектроскопия подтвердила успешное формирование биеолитного катализатора, сохраняющего структурную целостность всех компонентов. В спектре композита четко проявляются характерные полосы Na-монтмориллонита (NaMM) при 1028 см⁻¹ (валентные колебания Si-O-Si) и 650 см⁻¹ (деформационные колебания Si-O-Al), указывающие на его слоистую структуру. Присутствие полос при 2327 см⁻¹ и 3724 см⁻¹ свидетельствует о сохранении Брэнстедовских кислотных центров цеолитов HY и HZSM-5. Более того, ИК-спектр демонстрирует характерный пик MFI-структуры HZSM-5 при 703 см⁻¹, подтверждая его стабильность. Отсутствие значительных структурных изменений или аморфизации указывает

на совместимость компонентов. Эти результаты подтверждают, что разработанный катализатор обладает необходимой пористой структурой и кислотными центрами для эффективной трансформации углеводов.

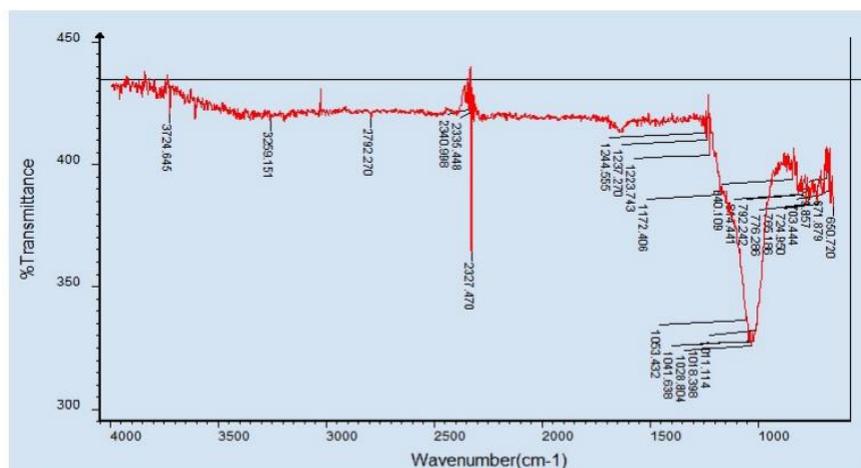


Рисунок 5 – ИК-спектр катализатора Al(2.5)NaMM+HY+HZSM-5

Заключение

В настоящем исследовании был разработан и всесторонне охарактеризован инновационный бицеолитный катализатор, включающий Na-монтмориллонит (NaMM), HY-цеолит и HZSM-5, специально адаптированный для термокаталитического извлечения битумов из нефтебитуминозных пород. Комплексная характеристика с использованием рентгенофлуоресцентного анализа (РФА), ИК-спектроскопии и термопрограммируемой десорбции аммиака (ТПД-NH₃) позволила получить глубокое понимание его структурных и функциональных свойств. Данные РФА подтвердили успешное пилларирование NaMM, о чем свидетельствует увеличение базального рефлекса. ИК-спектроскопия подтвердила структурную целостность всех компонентов в композите и наличие их характеристических функциональных групп, включая кислотные центры цеолитов. Анализ кислотности методом ТПД-NH₃ выявил суммарную кислотность в 163.8 мкмоль NH₃/г с оптимальным распределением кислотных центров: 45.5% слабых, 46.9% средних и 7.6% сильных. Такое преобладание слабых и средних центров является стратегически важным для процесса термокаталитического извлечения битумов, так как способствует контролируемой деструкции тяжелых углеводородов и минимизирует нежелательное коксообразование. Разработанный бицеолитный катализатор, обладающий уникальной пористой структурой и сбалансированным спектром кислотности, демонстрирует значительный потенциал для повышения эффективности и селективности в переработке трудноизвлекаемых углеводородных ресурсов.

Список литературы

1. Закономерности синтеза и физико-химические свойства пентасила / Т.В. Лимова и др. // Химия и технология топлив и масел. – 1982. – № 60. – С. 11-13.
2. Разработка новых типов цеолитов и катализаторов на их основе для процессов нефтепереработки и нефтехимии / Е.Д. Радченко и др. // Нефтехимия. – 1990. – Т. 30, № 3. – С. 326-338.
3. Абрамова А.Б. Исследование структуры и состава декатионированных деалюминированных цеолитов типа Y / А.Б. Абрамова, Е.В. Сливинский, Е.А. Скрылева // Кинетика и катализ. – 1998. – Т. 39, № 3. – С. 452-460.
4. Термостабильность высококремнеземных цеолитов / Б.Л. Хусид и др. // Кинетика и катализ. – 1987. – Т. 28, вып. 4. – С. 938-942.
5. Волков В.Ю. Крекинг нефтяного сырья на бицеолитной катализаторной системе / В.Ю. Волков, М.А. Калико // Тезисы докл. VI Всес. конф. «Применение цеолитов в катализе». – М., 1989. – С. 199-200.

6. Косолапова А.П. Синтез и свойства бицеолитных катализаторов крекинга / А.П. Косолапова, Т.А. Большакова, В.С. Фадеев // В кн.: Катализаторы крекинга и цеолиты. – М.: ЦНИИТЭНЕФТЕХИМ, 1984. – 176 с.
7. Доронин В.П. Научные основы разработки промышленных катализаторов крекинга / В.П. Доронин, Т.П. Сорокина // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2000. – № 11. – С. 22-25.
8. Коробицына Л.Л. Синтез, кислотные и каталитические свойства высококремнеземных цеолитов типа ZSM в процессах получения углеводородов: автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Томск, 1998. – 24 с.
9. Коваль Л.М. Синтез, физико-химические и каталитические свойства высококремнеземных цеолитов / Л.М. Коваль, Л.Л. Коробицына, А.В. Восмериков. – Томск: Изд-во ТГУ, 2001. – 50 с.
10. Mikhailov M.N. The state and reactivity of Pt₆ particles in ZSM-5 zeolite / M.N. Mikhailov, L.M. Kustov, V.B. Kazansky // Catalysis Letters. – 2008. – Vol. 120, № 1-2. – P. 8-13.
11. Activity-acidity relationship for alkane cracking over zeolites: n-hexane cracking over HZSM-5 / P. Borges et al // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2005. – Vol. 229, № 1-2. – P. 127-135.
12. Каталитическая активность пентасила, содержащего наночастицы Pt, Ni, Fe и Zn, в превращениях углеводородов (сообщение 2) / Л.М. Величина и др. // Нефтехимия. – 2008. – Т. 48, № 4. – С. 353-357.
13. Aromatization and desulphurisation of liquefied petroleum gas over Zn-containing zeolite catalysts modified transition metals / B.T. Tuktin et al // Int. J. Oil, Gas and Coal Technology, United Kingdom. – 2020. – Vol. 17, № 4. – P.186-198.
14. Термостабильность цеолитов Y–ZSM-5 в матрицах различного состава / Л.А. Белая и др. // Журнал прикладной химии. – 2009. – Т. 82, вып. 2. – С. 243-249.
15. Anderson J.A. Zeolite containing (HY + HZSM-5) catalyst on Al-pillared montmorillonite for cracking of weighted vacuum gas oil / J.A. Anderson, N.A. Zakarina, L.D. Volkova // Доклады Национальной академии наук Республики Казахстан. – 2016. – № 6.
16. Hydrotreating of gasoline and diesel petrol fractions over modified alumo/zeolite catalysts / B.T. Tuktin et al // Petroleum science and technology, USA. – 2019. – № 4(33). – P. 400-407.
17. Шадин Н.А. Катализаторы крекинга утяжеленных вакуумных газойлей на основе пилларированных алюминием монтмориллонитов Казахских месторождений : дис. ... д-ра философии (PhD): 6D073900 – Нефтехимия / Нұрғұл Адырбекқызы Шадин; Казахстано-Британский технический университет. – Алматы, 2016. – 150 с.

References

1. Zakonomernosti sinteza i fiziko-khimicheskie svoistva pentasila / T.V. Limova i dr. // Khimiya i tekhnologiya topliv i masel. – 1982. – № 60. – S. 11-13. (In Russian).
2. Razrabotka novykh tipov tseolitov i katalizatorov na ikh osnove dlya protsessov neftepererabotki i neftekhimii / E.D. Radchenko i dr. // Neftekhimiya. – 1990. – Т. 30, № 3. – S. 326-338. (In Russian).
3. Abramova A.B. Issledovanie struktury i sostava dekalitirovannykh dealyuminirovannykh tseolitov tipa Y / A.B. Abramova, E.V. Slivinskii, E.A. Skryleva // Kinetika i kataliz. – 1998. – Т. 39, № 3. – S. 452-460. (In Russian).
4. Termostabil'nost' vysokokremnezemnykh tseolitov / B.L. Khusid i dr. // Kinetika i kataliz. – 1987. – Т. 28, вып. 4. – S. 938-942. (In Russian).
5. Volkov V.YU. Kreking neftyanogo syr'ya na bitseolitnoi katalizatornoi sisteme / V.YU. Volkov, M.A. Kaliko // Tezisy dokl. VI Vses. konf. «Primenenie tseolitov v katalize». – М., 1989. – S. 199-200. (In Russian).
6. Kosolapova A.P. Sintez i svoistva bitseolitnykh katalizatorov krekinga / A.P. Kosolapova, T.A. Bol'shakova, V.S. Fadeev // V kn.: Katalizatory krekinga i tseolity. – М.: TSNIITEHNEFTEKHIM, 1984. – 176 s. (In Russian).
7. Doronin V.P. Nauchnye osnovy razrabotki promyshlennykh katalizatorov krekinga / V.P. Doronin, T.P. Sorokina // Neftepererabotka i neftekhimiya. – 2000. – № 11. – S. 22-25. (In Russian).
8. Korobitsyna L.L. Sintez, kislotnye i kataliticheskie svoistva vysokokremnezemnykh tseolitov tipa ZSM v protsessakh polucheniya uglevodorodov: avtoref. dis. ... kand. khim. nauk. – Tomsk, 1998. – 24 s. (In Russian).
9. Koval' L.M. Sintez, fiziko-khimicheskie i kataliticheskie svoistva vysokokremnezemnykh tseolitov / L.M. Koval', L.L. Korobitsyna, A.V. Vosmerikov. – Tomsk: Izd-vo TGU, 2001. – 50 s. (In Russian).

10. Mikhailov M.N. The state and reactivity of Pt₆ particles in ZSM-5 zeolite / M.N. Mikhailov, L.M. Kustov, V.B. Kazansky // *Catalysis Letters*. – 2008. – Vol. 120, № 1-2. – P. 8-13. (In English).
11. Activity-acidity relationship for alkane cracking over zeolites: n-hexane cracking over HZSM-5 / R. Borges et al // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2005. – Vol. 229, № 1-2. – P. 127-135. (In English).
12. Kataliticheskaya aktivnost' pentasila, soderzhashchego nanochastitsy Pt, Ni, Fe i Zn, v prevrashcheniyakh uglevodorodov (soobshchenie 2) / L.M. Velichkina i dr. // *Neftekhimiya*. – 2008. – T. 48, № 4. – S. 353-357. (In Russian).
13. Aromatization and desulphurisation of liquefied petroleum gas over Zn-containing zeolite catalysts modified transition metals / V.T. Tuktin et al // *Int. J. Oil, Gas and Coal Technology, United Kingdom*. – 2020. – Vol. 17, № 4. – P.186-198. (In English).
14. Termostabil'nost' tseolitov Y-ZSM-5 v matritsakh razlichnogo sostava / L.A. Belaya i dr. // *Zhurnal prikladnoi khimii*. – 2009. – T. 82, vyp. 2. – S. 243-249. (In Russian).
15. Anderson J.A. Zeolite containing (HY + HZSM-5) catalyst on Al-pillared montmorillonite for cracking of weighted vacuum gas oil / J.A. Anderson, N.A. Zakarina, L.D. Volkova // *Doklady Natsional'noi akademii nauk Respubliki Kazakhstan*. – 2016. – № 6. (In English).
16. Hydrotreating of gasoline and diesel petrol fractions over modified alumo/zeolite catalysts / B.T. Tuktin et al // *Retroleum science and technology, USA*. – 2019. – № 4(33). – P. 400-407. (In English).
17. Shadin N.A. Katalizatory krekinga utyazhelennykh vakuumnykh gazoilei na osnove pillarirovannykh alyuminiem montmorillonitov Kazakhstanskikh mestorozhdenii: dis. ... d-ra filosofii (PhD): 6D073900 – *Neftekhimiya / Nұrғыл Adyrbekkyzy Shadin; Kazakhstansko-Britanskii tekhnicheskii universitet*. – Almaty, 2016. – 150 s. (In Russian).

Благодарность

Исследование выполнено при финансовой поддержке Комитета науки МНВО РК по программе BR21882255 «Разработка новых способов переработки тяжелых нефтей, нефтяных остатков, нефтебитуминозных пород, окисления гудрона с добавкой модификаторов для расширения производства битумов».

Н.А. Шадин^{1,2}, Е. Тілеуберді^{1,2}, А.Н. Айтуған³, Ж.С. Мұкатаева^{1,2}, Н.Н. Нұрғалиев^{4,5}

¹Жану проблемалары институты,

050012, Қазақстан Республикасы, Алматы қ., Богенбай батыр к-сі, 172

²Абай атындағы Қазақ ұлттық педагогикалық университеті,

050010, Қазақстан Республикасы, Алматы қ., Қазыбек би к-сі, 28

³Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті,

050040, Қазақстан Республикасы, Алматы қ., Әл-Фараби даңғылы, 71

⁴Шәкәрім университеті,

071412, Қазақстан Республикасы, Семей қ., Глинки, к-сі, 20

⁵Берлиннің Гумбольдт атындағы университеті,

10117, Германия, Берлин, Цигельштрассе к-сі, 30

*e-mail: nurgaliynurzhan@gmail.com

МОДИФИКАЦИЯЛАНҒАН МОНТМОРИЛЛОНИТ НЕГІЗІНДЕГІ БИЦЕОЛИТТИ КАТАЛИЗАТОРЛАР: СИНТЕЗІ, ҚАСИЕТТЕРІ ЖӘНЕ КАТАЛИТИКАЛЫҚ БЕЛСЕНДІЛІГІ

Бұл жұмыста алюминиймен модификацияланған, пиллярланған Na-монтмориллонит негізіндегі инновациялық бицеолитті катализатордың синтезі, құрылымы және каталитикалық белсенділігі қарастырылады. Катализатор құрамында HZSM-5 және HY цеолиттері (1:1 қатынасында) бар және олар Al(2.5)NaMM матрицасына біріктірілген. Мұндай құрылым жоғары қышқылдылықты, термиялық тұрақтылықты және жақсы дамыған мезо- және макрокеуекті жүйені қамтамасыз етеді. Катализатордың құрылымдық және функционалдық сипаттамалары РФА, ИК-спектроскопия және NH₃-ТПД әдістерімен жан-жақты зерттелді. РФА нәтижелері NaMM сәтті пиллярланғанын растады, ал ИК-спектроскопия композиттегі барлық компоненттердің сақталған құрылымын және функционалдық топтарын көрсетті. NH₃-ТПД нәтижелері жалпы қышқылдықтың 163,8 мкмоль NH₃/г екенін және қышқыл орталықтардың 45,5% әлсіз, 46,9% орташа, 7,6% күшті түрінде бөлінгенін көрсетті. Әлсіз және орташа қышқылдықтың басымдығы ауыр көмірсутектердің басқарылатын термокаталитикалық деструкциясын қамтамасыз етеді және кокстың түзілуін едәуір төмендетеді. Катализатор битумды мұнай битуминозды жыныстардан термокаталитикалық әдіспен тиімді өндіру үшін перспективалы шешім болып табылады және ауыр көмірсутектерді өңдеуге арналған экологиялық таза әрі селективті платформа ұсынады.

Түйін сөздер: катализатор, бицеолит, монтмориллонит, ауыр көмірсутектер, каталитикалық белсенділік.

N.A. Shadin^{1,2}, Y. Tileuberdi^{1,2}, A.N. Aitugan³, Zh.S. Mukatayeva^{1,2}, N.N. Nurgaliyev^{4,5*}

¹Institute of Combustion Problems,
050012, Kazakhstan Almaty city, Bogenbai Batyr Street 172

²Abai Kazakh National Pedagogical University,
050010, Kazakhstan, Almaty city, Kazybek Bi Street 28

³Al-Farabi Kazakh National University,
050040, Kazakhstan Almaty, Al-Farabi avenue, 71

⁴Shakarim university,
071412, Republic of Kazakhstan, Semey city, Glinki street, 20

⁵Humboldt-Innovation GmbH, Humboldt University of Berlin,
10117, Germany Berlin, Ziegelstrasse 30

*e-mail: nurgaliynurzhan@gmail.com

BICEOLITE CATALYSTS BASED ON MODIFIED MONTMORILLONITE: SYNTHESIS, PROPERTIES, AND CATALYTIC ACTIVITY

This study reports the synthesis and catalytic evaluation of a novel biceolite catalyst based on pillared Na-montmorillonite (NaMM) modified with aluminum. The catalyst incorporates HZSM-5 and HY zeolites (1:1 ratio) into an Al(2.5)NaMM matrix, offering high acidity, thermal stability, and developed porosity. Characterization by XRF, FTIR, and NH₃-TPD confirmed the structural integrity and efficient distribution of acid sites: 45.5% weak, 46.9% medium, and 7.6% strong, with a total acidity of 163.8 μmol NH₃/g. The specific surface area reached 194.1 m²/g, and pore volume was 0.94 cm³/g. The dominance of weak and medium acid sites favors selective cracking of heavy hydrocarbons with minimized coke formation. This makes the catalyst suitable for thermocatalytic recovery of bitumen from bituminous rocks. Its balanced acidity and porous structure enable effective processing of heavy hydrocarbon feedstocks, offering improved efficiency and selectivity. The developed catalyst shows strong potential for applications in advanced upgrading of unconventional petroleum resources.

Key words: catalyst, biceolite, montmorillonite, heavy hydrocarbons, catalytic activity.

Авторлар туралы мәліметтер

Нүргүл Адырбекқызы Шадин – PhD, Абай атындағы Қазақ Ұлттық Педагогикалық Университеті химия кафедрасының оқытушысы; Жану проблемалары институтының ғылыми қызметкері; e-mail: nugen_87@mail.ru. ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7713-1795>.

Ербол Тілеуберді – PhD, Абай атындағы Қазақ Ұлттық Педагогикалық Университеті, химия кафедрасының қауымдастырылған профессоры; Жану проблемалары институтының жетекші ғылыми қызметкері; e-mail: er.tileuberdi@gmail.com. ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9733-5015>

Жазира Сағатбековна Мұқатаева – химия ғылымдарының кандидаты, қауымдастырылған профессор, Абай атындағы Қазақ Ұлттық Педагогикалық Университеті, химия кафедрасының меңгерушісі; Жану проблемалары институтының аға ғылыми қызметкері; e-mail: jazira-1974@mail.ru. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1584-5810>.

Айзат Нағметоллақызы Айтұған – PhD, Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, химиялық физика және материалтану кафедрасының оқытушысы; e-mail: aizataitugan@gmail.com. ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3302-9363>.

Нұржан Нұрлыбекұлы Нұрғалиев* – PhD, Шәкәрім университеті, химия және экология кафедрасының қауымдастырылған профессоры; Humboldt-Innovation GmbH, Гумбольдт атындағы университетінің зерттеушісі; e-mail: nurgaliynurzhan@gmail.com. ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1216-7150>.

Сведения об авторах

Нүргүл Адырбекқызы Шадин – PhD, преподаватель кафедры химии Казахского национального педагогического университета им.Абая; научный сотрудник институт проблем горения; e-mail: nugen_87@mail.ru. ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7713-1795>.

Ербол Тілеуберді – PhD, ассоциированный профессор кафедры химии Казахского национального педагогического университета им. Абая; ведущий научный сотрудник институт проблем горения; e-mail: er.tileuberdi@gmail.com. ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9733-5015>.

Жазира Сағатбековна Мукатаева – кандидат химических наук, ассоциированный профессор, заведующий кафедрой химии Казахского национального педагогического университета им. Абая; старший научный сотрудник институт проблем горения; e-mail: jazira-1974@mail.ru. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1584-5810>.

Айзат Нагметоллақызы Айтуған – PhD, преподаватель кафедры химической физики и материаловедения, Казахский национальный университет имени аль-Фараби; e-mail: aizataitugan@gmail.com. ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3302-9363>.

Нуржан Нурлыбекович Нургалиев* – PhD, ассоциированный профессор кафедры химии и экологии, Шакарим Университет; исследователь Humboldt-Innovation GmbH, Университет имени Гумбольдта в Берлине; e-mail: nurgaliynurzhan@gmail.com. ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1216-7150>.

Information about the authors

Nurgul Adyrbekkyzy Shadin – PhD, lecturer of the chemical department Abai Kazakh National Pedagogical University; researcher at institute of combustion problems; e-mail: nugen_87@mail.ru. ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7713-1795>.

Yerbol Tileuberdi – PhD, associate professor of the chemical department of Abai Kazakh National Pedagogical University; leading researcher at institute of combustion problems; e-mail: er.tileuberdi@gmail.com. ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9733-5015>.

Zhazira Sagatbekovna Mukatayeva – PhD, associate professor, Head of the chemical department of Abai Kazakh National Pedagogical University; senior researcher at institute of combustion problems; e-mail: jazira-1974@mail.ru. ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9733-5015>.

Aizat Nagmetollakzy Aitugan – PhD, lecturer of the department of chemical physics and materials science Al-Farabi Kazakh National University; e-mail: aizataitugan@gmail.com. ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3302-9363>.

Nurzhan Nurlybekovich Nurgaliyev* – PhD, associate professor department of chemistry and ecology, Shakarim university; Researcher of Humboldt-Innovation GmbH, Humboldt University of Berlin; e-mail: nurgaliynurzhan@gmail.com. ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1216-7150>.

Поступила в редакцию 31.07.2025

Поступила после доработки 04.08.2025

Принята к публикации 07.08.2025

[https://doi.org/10.53360/2788-7995-2025-3\(19\)-63](https://doi.org/10.53360/2788-7995-2025-3(19)-63)



FTAXP: 61.51.29

Ж.М. Мылтықбаева^{1*}, Д. Мұқталы¹, Е.И. Иманбаев², А. Абылайхан¹, Б.Х. Мусабаева³

¹Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті,
050040, Қазақстан Республикасы, Алматы, Әл-Фараби даңғылы, 71

²Жану проблемалары институты,
Қазақстан Республикасы, Алматы қ., Бөгенбай батыр к-сі, 172

³Астана Халықаралық университеті,
Қазақстан Республикасы, Астана қ., Қабанбай батыр даңғылы, 8
*e-mail: jannur81@mail.ru

ФОТОКАТАЛИТИКАЛЫҚ СУТЕГІ ТҮЗІЛУ ПРОЦЕСІНДЕГІ КАТАЛИЗАТОРЛАР ТҰРАҚТЫЛЫҒЫ

Аңдатпа: Бұл зерттеу жұмысы молибден (Mo) және вольфрам (W) элементтерін қамтитын катализаторлардың фотокаталитикалық сутек өндіру процесіндегі тиімділігі мен тұрақтылығын арттыруға бағытталған. Олардың құрылымдық, электрондық, оптикалық, каталитикалық қасиеттері зерттелген. Жасыл сутек өндірісіне арналған арзан әрі белсенді катализаторларды әзірлеу – қазіргі заманғы энергия мен экология саласындағы маңызды міндеттердің бірі. Зерттеу барысында MoS₂ және WO_x негізіндегі катализаторлар гидротермиялық әдіспен синтезделіп, өртүрлі температурада термиялық өңдеуден өткізілді. Катализаторлардың құрылымдық, морфологиялық және оптикалық қасиеттері Raman, UV-Vis сияқты заманауи әдістермен жан-жақты сипатталды. Сутек өндіру реакциялары арнайы жасалған күн симуляторы арқылы жүргізіліп, катализаторлардың фотокаталитикалық белсенділігі мен тұрақтылығы бағаланды. Нәтижелерге сәйкес, MoS-A320 үлгісі ең жоғары сутек түзілу белсенділігін (83 мл/сағ·г) және жоғары тұрақтылықты (93%) көрсетті. Бұл көрсеткіш платиналық катализаторлардың тиімділігіне жақын. Сонымен қатар, WO_x катализаторлары салыстырмалы түрде төмен белсенділік көрсетті. Зерттеу нәтижелері Mo және W құрамды катализаторлардың қасиеттеріне синтез параметрлері мен термиялық өңдеудің айтарлықтай әсер ететінін көрсетті. Бұл жұмыс жасыл энергетика мен