

ISSN 2224-5286

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ
ҰЛТТЫҚ ҒЫЛЫМ АКАДЕМИЯСЫНЫҢ

Х А Б А Р Л А Р Ы

ИЗВЕСТИЯ

НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

NEWS

OF THE ACADEMY OF SCIENCES
OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

**ХИМИЯ ЖӘНЕ ТЕХНОЛОГИЯ
СЕРИЯСЫ**



**СЕРИЯ
ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ**



**SERIES
CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**

1 (415)

**ҚАҢТАР – АҚПАҢ 2016 ж.
ЯНВАРЬ – ФЕВРАЛЬ 2016 г.
JANUARY – FEBRUARY 2016**

**1947 ЖЫЛДЫҢ ҚАҢТАР АЙЫНАН ШЫҒА БАСТАҒАН
ИЗДАЕТСЯ С ЯНВАРЯ 1947 ГОДА
PUBLISHED SINCE JANUARY 1947**

**ЖЫЛЫНА 6 РЕТ ШЫҒАДЫ
ВЫХОДИТ 6 РАЗ В ГОД
PUBLISHED 6 TIMES A YEAR**

**АЛМАТЫ, ҚР ҰҒА
АЛМАТЫ, НАН РК
ALMATY, NAS RK**

Б а с р е д а к т о р

ҚР ҰҒА академигі
М. Ж. Жұрынов

Р е д а к ц и я а л қ а с ы:

хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Әдекенов С.М.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Ғазалиев А.М.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Ерғожин Е.Е.** (бас редактордың орынбасары); хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Пірәлиев К.Д.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Баешов А.Б.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Бүркітбаев М.М.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Жүсіпбеков У.Ж.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Итжанова Х.И.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Молдахметов М.З.**, техн. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Мырхалықов Ж.У.**; мед. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Рахымов К.Д.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Сатаев М.И.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Тәшімов Л.Т.**; хим. ғ. докторы, проф. **Мансұров З.А.**; техн. ғ. докторы, проф. **Наурызбаев М.К.**

Р е д а к ц и я к е ң е с і:

Беларусь Республикасының ҰҒА академигі **Агабеков В.Е.** (Беларусь); Украинаның ҰҒА академигі **Волков С.В.** (Украина); Қырғыз Республикасының ҰҒА академигі **Жоробекова Ш.Ж.** (Қырғызстан); Армения Республикасының ҰҒА академигі **Мангашян А.А.** (Армения); Молдова Республикасының ҰҒА академигі **Туртэ К.** (Молдова); Әзірбайжан ҰҒА академигі **Фарзалиев В.** (Әзірбайжан); Тәжікстан Республикасының ҰҒА академигі **Халиков Д.Х.** (Тәжікстан); хим. ғ. докторы, проф. **Нараев В.Н.** (Ресей Федерациясы); философия ғ. докторы, профессор **Полина Прокопович** (Ұлыбритания); хим. ғ. докторы, профессор **Марек Сикорски** (Польша)

Главный редактор

академик НАН РК

М. Ж. Журинов

Редакционная коллегия:

доктор хим. наук, проф., академик НАН РК **С.М. Адекенов**; доктор хим. наук, проф., академик НАН РК **А.М. Газалиев**; доктор хим. наук, проф., академик НАН РК **Е.Е. Ергожин** (заместитель главного редактора); доктор хим. наук, проф., академик НАН РК **К.Д. Пралиев**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **А.Б. Башов**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **М.М. Буркитбаев**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **У.Ж. Джусипбеков**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **Х.И. Итжанова**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **М.З. Мулдахметов**; доктор техн. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **Ж.У. Мырхалыков**; доктор мед. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **К.Д. Рахимов**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **М.И. Сатаев**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **Л.Т. Ташимов**; доктор хим. наук, проф. **З.А. Мансуров**; доктор техн. наук, проф. **М.К. Наурызбаев**

Редакционный совет:

академик НАН Республики Беларусь **В.Е. Агабеков** (Беларусь); академик НАН Украины **С.В. Волков** (Украина); академик НАН Кыргызской Республики **Ш.Ж. Жоробекова** (Кыргызстан); академик НАН Республики Армения **А.А. Манташян** (Армения); академик НАН Республики Молдова **К. Туртэ** (Молдова); академик НАН Азербайджанской Республики **В. Фарзалиев** (Азербайджан); академик НАН Республики Таджикистан **Д.Х. Халиков** (Таджикистан); доктор хим. наук, проф. **В.Н. Нараев** (Россия); доктор философии, профессор **Полина Прокопович** (Великобритания); доктор хим. наук, профессор **Марек Сикорски** (Польша)

«Известия НАН РК. Серия химии и технологии». ISSN 2224-5286

Собственник: Республиканское общественное объединение «Национальная академия наук Республики Казахстан» (г. Алматы)

Свидетельство о постановке на учет периодического печатного издания в Комитете информации и архивов Министерства культуры и информации Республики Казахстан №10893-Ж, выданное 30.04.2010 г.

Периодичность: 6 раз в год

Тираж: 300 экземпляров

Адрес редакции: 050010, г. Алматы, ул. Шевченко, 28, ком. 219, 220, тел. 272-13-19, 272-13-18,
<http://nauka-nanrk.kz/chemistry-technology.kz>

© Национальная академия наук Республики Казахстан, 2016

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

Адрес типографии: ИП «Аруна», г. Алматы, ул. Муратбаева, 75

Editor in chief

M. Zh. Zhurinov,
academician of NAS RK

Editorial board:

S.M. Adekenov, dr. chem. sc., prof., academician of NAS RK; **A.M. Gazaliev**, dr. chem. sc., prof., academician of NAS RK; **Ye.Ye. Yergozhin**, dr. chem. sc., prof., academician of NAS RK (deputy editor); **K.D. Praliyev**, dr. chem. sc., prof., academician of NAS RK; **A.B. Bayeshov**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **M.M. Burkhitbayev**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **U.Zh. Zhusipbekov**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **Kh.I. Itzhanova**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **M.Z. Muldakhmetov**, dr. eng. sc., prof., corr. member of NAS RK; **Zh.U. Myrkhalykov**, dr. eng. sc., prof., corr. member of NAS RK; **K.D. Rakhimov**, dr. med. sc., prof., corr. member of NAS RK; **M.I. Satayev**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **L.T. Tashimov**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **Z.A. Mansurov**, dr. chem. sc., prof.; **M.K. Nauryzbayev**, dr. eng. sc., prof.

Editorial staff:

V.Ye. Agabekov, NAS Belarus academician (Belarus); **S.V. Volkov**, NAS Ukraine academician (Ukraine); **Sh.Zh. Zhorobekov**, NAS Kyrgyzstan academician (Kyrgyzstan); **A.A. Mantashyan**, NAS Armenia academician (Armenia); **K. Turte**, NAS Moldova academician (Moldova); **V. Farzaliyev**, NAS Azerbaijan academician (Azerbaijan); **D.Kh. Khalikov**, NAS Tajikistan academician (Tajikistan); **V.N. Narayev**, dr. chem. sc., prof. (Russia); **Pauline Prokopovich**, dr. phylos., prof. (UK); **Marek Sikorski**, dr. chem. sc., prof. (Poland)

News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Series of chemistry and technology.
ISSN 2224-5286

Owner: RPA "National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan" (Almaty)

The certificate of registration of a periodic printed publication in the Committee of Information and Archives of the Ministry of Culture and Information of the Republic of Kazakhstan N 10893-Ж, issued 30.04.2010

Periodicity: 6 times a year

Circulation: 300 copies

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

© National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan, 2016

Editorial address: Institute of Organic Catalysis and Electrochemistry named after D. V. Sokolsky
142, Kunayev str., of. 310, Almaty, 050100, tel. 291-62-80, fax 291-57-22,
e-mail: orgcat@nursat.kz

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

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 1, Number 415 (2016), 64 – 72

THE HYDROGENATION OF THE AROMATIC RING IN THE AROMATIC NITROCOMPOUNDS, HYDROCARBONS AND GASOLINES

L. R. Sassykova¹, M. Kalykhberdiyev¹, Zh. T. Basheva¹,
A. T. Massenova¹, N. A. Zhumabai², K. S. Rakhmetova¹

¹«D. V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis & Electrochemistry», JSC, Almaty, Kazakhstan,

²Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan.

E-mail: larissa.rav@mail.ru

Key words: catalysts, hydrogenation, aromatic nitrocompounds, gasoline, aromatic hydrocarbons, aromatic ring.

Abstract. The purpose of the work was to study the process of hydrogenation of aromatic ring in the aromatic nitro compounds (nitrobenzene, o-nitrophenol), aromatic hydrocarbons (benzene, ethylbenzene, toluene) and gasolines under elevated hydrogen pressure. In work the catalysts supported on carbon, alumina and silica gel based on platinum group metals were used. For the hydrogenation of nitrobenzene to cyclohexylamine the best solvent is isopropanol, yield of cyclohexylamine at Rh catalysts is equal to 90-92%. The addition of 10% of Pd Rh in the composition of the catalyst leads to increase of the yield of cyclohexylamine to 98-99%. The content of by-products did not exceed 4-5%. It has been studied the hydrogenation of o-nitrophenol and it was shown a principal possibility of obtaining of o-amino cyclohexanol from o-nitrophenol through one step. Reduction of nitro groups and aromatic ring in all the catalysts is consecutive, maximum rate of the aromatic ring reduction is on the Rh-Pt and Rh-Pd-catalysts. By using these catalysts it can be achieved the yield up to 40-65% of aminocyclohexanol. For copper-modified palladium catalysts, supported on carbon and γ -Al₂O₃ and for the Pd / γ -Al₂O₃ are not observed the hydrogenation of the aromatic ring. It has been studied the hydrogenation of benzene, ethylbenzene, cumene to cyclohexane, ethyl cyclohexane and iso-propyl-cyclohexane respectively. Rh-Pt-catalysts supported on γ -Al₂O₃ are the most active catalysts in this process. The process was carried out at the temperatures of 20-100°C and hydrogen pressures of 0.5-6.0 MPa in the absence of solvent. In case of the benzene hydrogenation it did not require a heating system. The rate of reaction, selectivity of the catalysts is decreased in the order: Rh-Pt > Rh-Pd >> Pd-Ru > Rh. It has been studied the hydrogenation of two gasoline fractions of LLP "Atyrau Refinery" (stable catalysate LG 0.37% benzene, naphtha AVT 3.18%). It has been worked out the technological parameters of the process of the hydrodearomatization (pressure, temperature). Data on the group composition of the organic substances in gasolines show that after the catalytic hydrogenation benzene is absent in the final sample, the content of aromatic compounds decreased from 55.12 to 32.5% (wt.).

УДК 665.6+66.097+541.128:665.658.2+665.654.2+665.664.4+661.183.6+66.095.217+66.095.253.7

ГИДРИРОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКОГО КОЛЬЦА В АРОМАТИЧЕСКИХ НИТРОСОЕДИНЕНИЯХ, УГЛЕВОДОРОДАХ И БЕНЗИНАХ

Л. Р. Сасыкова¹, М. К. Калыкбердиев¹, Ж. Т. Башева¹,
А. Т. Масенова¹, Н. А. Жумабай², К. С. Рахметова¹

¹АО «Институт топлива, органического катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского», Алматы, Казахстан,

²Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

Ключевые слова: катализаторы, гидрирование, ароматические нитросоединения, бензин, ароматические углеводороды, ароматическое кольцо.

Аннотация. Целью работы являлось изучение процесса гидрирования ароматического кольца в ароматических нитросоединениях (нитробензол, о-нитрофенол), ароматических углеводородах (бензол, этилбензол, толуол) и бензинах при повышенном давлении водорода. В работе использовались нанесенные на уголь, оксид алюминия и силикагель катализаторы на основе металлов платиновой группы. Для гидрирования нитробензола до циклогексиламина лучший растворитель – изо-пропанол, выход циклогексиламина на Rh катализаторах-90-92%. Добавление 10% Pd к Rh в составе катализатора приводит к повышению выхода циклогексиламина до 98-99%. Содержание побочных продуктов не превышало 4-5%. Изучено гидрирование о-нитрофенола и показана принципиальная возможность получения о-аминоциклогексанола из о-нитрофенола в одну стадию. Восстановление нитрогруппы и ароматического кольца на всех катализаторах последовательное, наибольшая скорость восстановления ароматического кольца - на Rh-Pt и Rh-Pd-катализаторах. На этих катализаторах можно получить до 40-65% о-аминоциклогексанола. Для модифицированных медью палладиевых катализаторов, нанесенных на уголь и γ -Al₂O₃, а также для Pd/ γ -Al₂O₃ не наблюдается гидрирование ароматического кольца. Исследовано гидрирование бензола, этилбензола, кумола до циклогексана, этилциклогексана и изо-пропил-циклогексана, соответственно. Rh-Pt-катализаторы, нанесенные на γ -Al₂O₃, наиболее активные катализаторы в данном процессе. Процесс проводился при температурах 20-100°C и давлениях водорода - 0.5-6.0 МПа в отсутствие растворителя, в случае гидрирования бензола не требовался нагрев системы. Скорость реакции и селективность катализаторов снижается в ряду: Rh-Pt>Rh-Pd>>Pd-Ru>Rh. Изучено гидрирование двух бензиновых фракций ТОО «АНПЗ» (Стабильный катализат ЛГ-0,37% бензола, прямогонный бензин АВТ – 3,18%). Отработаны технологические параметры процесса гидродеароматизации (давление, температура). Данные по групповому составу органических веществ в бензинах свидетельствуют о том, что после каталитического гидрирования бензол в конечных пробах отсутствует, содержание ароматических соединений снизилось с 55,12 до 32,5 % (масс.).

Введение. Изучение процессов гидрирования нитросоединений привлекает уже многие годы внимание исследовательских центров мира, интерес к этим процессам не снижается, так как получаемые в результате процессов ароматические моно-, ди- и полиамины используются в различных отраслях промышленности [1-5]. Уменьшение содержания бензола и ароматических углеводородов реакцией гидрирования играет важную роль в нефтехимии. Общеизвестно, что удаление ароматических углеводородов, содержащихся в топливе, может способствовать повышению цетанового числа, а удаление ароматических углеводородов, содержащихся в топливе для реактивных двигателей, может увеличивать значение максимальной высоты некоптящего пламени топлива. Экологические требования по содержанию бензола и других ароматических углеводородов в топливах от года к году во всем мире ужесточаются. Гидрирование ароматических углеводородов в присутствии эффективных катализаторов позволяет изменить химическую структуру углеводородов в нужном направлении и обеспечить высокие выходы целевых продуктов. В процессе гидрирования прямогонных бензиновых дистиллятов в присутствии высокоэффективных катализаторов, обеспечивающих гидрирование бензола и полициклических ароматических углеводородов, улучшаются эксплуатационные характеристики нефтяных топлив, масел и сырья для нефтехимической переработки [6-12]. Разработка и внедрение технологии гидродеароматизации топливных фракций нефтей и топлив улучшит эксплуатационные свойства отечественных бензинов и экологическую обстановку в Республике.

Экспериментальная часть. Целью работы являлось исследование процесса гидрирования ароматического кольца в ароматических нитросоединениях, ароматических соединениях (бензол, этилбензол, кумол) и бензинах. В работе использовались моно- и биметаллические катализаторы на основе металлов платиновой группы, нанесенные на различные носители с содержанием активных металлов в пределах 0,5-8 вес %. Атомное соотношение металлов варьировалось в пределах от 9:1 до 1:9. При приготовлении катализаторов использовали соли PdCl₂ марки “ч”, RhCl₃·3H₂O, H₂PtCl₆·6H₂O, RuOHCl₃, CuSO₄·5H₂O марки “х.ч.”. В процессе приготовления некоторых образцов катализаторов на основе палладия проводилось осаждение катализаторов раствором Na₂CO₃ (до pH=8). Приготовление биметаллических катализаторов проводилось совместным осаждением водных растворов соответствующих активных солей на носитель. Синтезированные катализаторы обладали непирофорностью. Реакцию гидрирования нитробензола, о-нитрофенола, ароматических углеводородов и спиртов изучали в среде растворителей (этанол, изо-пропанол, гексан) и в отсутствие растворителей. Анализ исходных соединений и продуктов реакции проводили на хроматографе КРИСТАЛЛЮКС 4000М (колонка Zebron ZB-1, заполненная диметилсилоксаном, длина колонки 30 мм, диаметр колонки 0,53 мм).

Для проведения жидкофазной гидрогенизации ароматического кольца в изученных соединениях при повышенном давлении водорода по разработанной в лаборатории методике использовали автоклав с общим объемом 400 мл (рисунок 1), а также кинетическую установку высокого давления (КУВД), состоящую из усовершенствованного автоклава Вишневого (общий объем 60 мл) с интенсивным перемешиванием и измерительной части [13-16]. Эксперимент проводили в изобарно-изотермическом режиме. Для гидрирования использовали хроматографически чистые нитросоединения (нитробензол, о-нитрофенол), ароматические углеводороды (бензол, этилбензол, толуол) и бензины (Стабильный катализат ЛГ, прямогонный бензин АВТ ТОО «АНПЗ»). Реакцию изучали при температурах 50-200°C и давлениях водорода 0,5-6,0 МПа.



Рисунок 1 – Автоклав для гидрирования при повышенном давлении водорода (Amar Equipment, производство-Индия)

Результаты и их обсуждение. Опыты по гидрированию ароматического кольца в ароматических нитросоединениях были начаты с подбора оптимального растворителя. По литературным данным [17, 18], синтез циклогексиламина (ЦГА) из нитробензола исследовали в H₂O, этанол, вторичном и третичном спиртах. В настоящей работе при гидрировании нитробензола наилучшим растворителем оказался изо-пропанол (таблица 1). В этом растворителе были отмечены наиболее высокие скорости гидрирования нитробензола и выходы ЦГА. Наименьшие показатели процесса были выявлены для процесса, проводимого в H₂O.

Таблица 1 – Гидрирование нитробензола на Rh-катализаторах (0,3 г) при P_{H₂} = 1,0 МПа, T = 20°C, C_{НВ} = 297,6 ммоль/л

Растворитель	Начальная скорость реакции, см ³ /мин.	T, мин.	Выход ЦГА, %
H ₂ O	20,0	170	2,0
Бутанол	31,0	300	31,0
Пропанол	56,0	260	66,0
Этанол	62,0	270	88,0
Изо-пропанол	80,0	190	90,0

По результатам эксперимента было установлено, что добавление 10% Pd к Rh-содержащему катализатору приводит к высоким результатам (таблица 2).

Данные ГЖХ анализа свидетельствуют о том, что NO₂-группа и ароматическое кольцо гидрируются последовательно: вначале гидрируется NO₂-группа, затем – ароматическое кольцо:



В качестве побочных продуктов при гидрировании нитробензола на Rh и Rh-Pd (1:1) катализаторах были обнаружены дициклогексиламин (ДЦГА), циклогексанол (ЦГОЛ) и циклогексанон (ЦГОН). При гидрировании нитробензола на Rh-Pd (9:1)-катализаторах побочным продуктом был

Таблица 2 – Гидрирование нитробензола на Rh, Rh-Pd-катализаторах ($C_{NB} = 297,6$ ммоль/л, $q = 0,3$ г)

Условия		Катализатор			
		Rh/Al ₂ O ₃		Rh-Pd(90:10)/Al ₂ O ₃	
P _{H₂} , МПа	T, °C	Выход ЦГА, %	Производительность, кг ЦГА/ч·г-атом металла	Выход ЦГА, %	Производительность, кг ЦГА/ч·г-атом металла
0,5	20	67,0	1,66	65,0	1,08
1,0	20	90,0	2,35	95,0	2,63
2,0	20	92,0	7,37	97,0	7,9
3,0	20	93,0	15,4	97,0	8,6
4,0	20	98,0	19,48	98,5	8,8
1,0	40	92,0	2,08	98,0	2,55
1,0	50	96,0	1,99	98,0	1,99
1,0	60	99,0	1,66	99,0	2,1

только ДЦГА. Суммарное содержание побочных продуктов не превышало 4-5%. Порядок реакции по водороду – 1, для всех составов катализаторов. Кажущиеся энергии активации (по начальным скоростям реакции) были в пределах 32,0-35,0 кДж/моль. Формы кинетических кривых не меняются по форме при изменении давления водорода в интервале 0,5-4,0 МПа и температуры процесса в пределах 20-60 °С. В условиях, когда давление выше 4,0 МПа и температура больше 60 °С количество и содержание побочных продуктов увеличивается. При давлении ниже 1,0 МПа и любой температуре снижается выход ЦГА. Таким образом, процесс гидрирования нитробензола в присутствии Rh- and Rh-Pd(90:10)/Al₂O₃ катализаторов проводится в мягких условиях, а добавление 10% Pd к Rh/Al₂O₃ позволяет получать высокие выходы ЦГА с единственным побочным продуктом-ДЦГА (не выше 4-5% в конечной пробе).

В работе изучено восстановление о-нитрофенола непосредственно до о-аминоциклогексанола. В промышленности этот продукт получают в 2 стадии: о-нитрофенол → о-аминофенол, о-аминофенол → о-аминоциклогексанол в достаточно жестких условиях [19].

О-аминоциклогексанол применяется в качестве полупродукта при производстве красителей. В литературе очень мало сведений об одностадийном синтезе о-аминоциклогексанола непосредственно из о-нитрофенола, поэтому разработка катализаторов и условий синтеза этого соединения представляет практический и теоретический интерес. В работе изучено восстановление о-нитрофенола до о-аминоциклогексанола в присутствии изо-пропанола на моно- и биметаллических катализаторах. Расход катализатора во всех опытах составлял не более 8-10% от массы нитрофенола. Установлено, что оптимальной температурой для гидрирования НФ по нитрогруппе для получения аминофенола является 50° С. При гидрировании при 20-30°С на катализаторах, нанесенных на уголь, особенно для смешанных Pd-Pt-катализаторов, образуется 6-8% аминоциклогексанола (АЦГОЛ). При увеличении температуры выше 30 °С скорость гидрирования бензольного кольца увеличивается, а выход АЦГОЛ возрастает до 15-20%. Следует отметить, что для модифицированных медью палладиевых катализаторов, нанесенных на уголь и γ -Al₂O₃, а также для Pd/ γ -Al₂O₃ не наблюдалось гидрирование ароматического кольца. Наличие АЦГОЛ в катализате подтверждается результатами ГЖХ и ИКС. Для монометаллических родиевых катализаторов характерно восстановление только нитрогруппы, за исключением 5%-ного катализатора, на котором образуется до 20-25% о-аминоциклогексанола. Восстановление нитрогруппы и ароматического кольца на всех катализаторах последовательное, при этом наибольшая скорость восстановления ароматического кольца замечена на Rh-Pt и Rh-Pd-катализаторах. Подбирая условия, на этих катализаторах можно получить до 40-65% о-аминоциклогексанола. На катализаторах состава Pd-Ru в тех же условиях образуется до 30-35% о-аминоциклогексанола при сравнительно низкой скорости гидрирования как нитрогруппы, так и ароматического кольца. Вероятно, Rh- и Rh-Pd-катализаторы могут проявить высокую селективность только в достаточно жестких условиях. Таким образом, полученные данные показывают принципиальную возможность получения о-АЦГОЛ из о-нитрофенола в одну стадию.

Одной из задач настоящего исследования являлось изучение гидрирования ароматических углеводородов: бензола, этилбензола, кумола - до соответствующих циклогексана, этилциклогексана и изо-пропилциклогексана и отработка оптимальных условий синтеза и активных катализаторов. Эксперимент проводился при 20-100°C и давлениях водорода 0,5-6,0 МПа в отсутствие растворителя, количество катализатора - 2-5% от массы гидрируемого соединения. Установлено, что наиболее активные катализаторы - Rh-Pt/Al₂O₃. Для гидрирования бензола не требовалось повышение температуры, процесс проводился при 2,8-3,0 МПа. Гидрирование этилбензола протекало как при нагреве системы (не выше 50 °С), так и без нагрева реакционной смеси, при давлениях водорода – 3,0-3,3 МПа. В то же время, гидрирование кумола проводилось только при повышенных температурах (от 50 до 70-80 °С) и давлениях водорода – 3,2-3,3 МПа. Скорость реакции и каталитическая активность уменьшаются в ряду катализаторов: Rh-Pt>Rh-Pd>>Pd-Ru>Rh. При этом катализаторы, нанесенные на оксид алюминия, оказались более активными и селективными, чем катализаторы, нанесенные на силикагель. Было установлено, что скорость реакции снижается с усложнением структуры соединений в ряду: бензол>> этилбензол> кумол. Данные ГЖХ-анализа и ИК-спектроскопии показали высокие выходы целевых продуктов (до 98-99%).

Также исследовано гидрирование бензола на моно- и биметаллических катализаторах в растворителях: спиртах (этанол, изо-пропанол) и гексане. На Ru-катализаторах происходит неполное восстановление бензола до циклогексана (15%), выход циклогексана – не выше 35-40%. По скорости реакции, степени конверсии бензола и выходу циклогексана катализаторы образуют ряд : Pt > Pd > Rh >> Ru. Биметаллические катализаторы более эффективны, чем монометаллические. Максимальные значения конверсии бензола и толуола (90-93%) и выход соответствующих продуктов гидрирования ароматического кольца наблюдаются на Pt-Pd/Al₂O₃ и Pt-Rh/Al₂O₃. Наилучший катализатор для гидрирования бензола и толуола - образец с соотношением Pt:Pd = 2-8 и 1-9.

Для выяснения стабильности катализаторов на Pt-Pd(9:1)/Al₂O₃ было проведено многократное восстановление бензола (рисунок 2). Первые три навески бензола гидрировались без изменения активности катализатора. Затем с каждой навеской активность уменьшалась на 5-10%. После 7-8 загрузки бензола активность резко снизилась. Тем не менее, после удаления реакционного раствора и добавления свежей порции растворителя активность его опять возросла. (кривая 9). Полученные результаты говорят о долгосрочной службе катализатора и о легкой регенерации катализаторов. Получаемые продукты реакции десорбируются с поверхности и освобождают место на поверхности для следующей навески бензола.

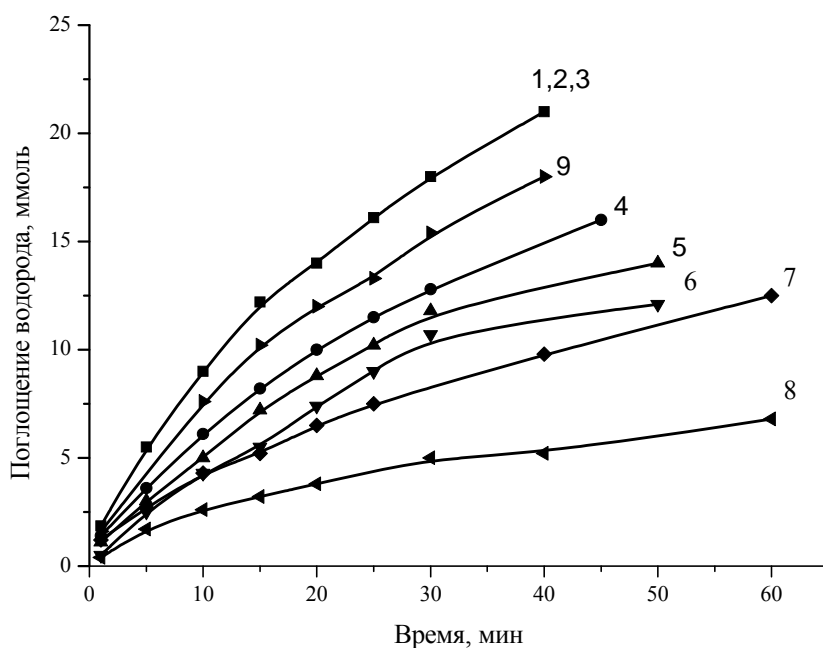


Рисунок 2 – Кинетические кривые восстановления последовательных навесок бензола на Pt-Pd(9:1)/Al₂O₃

Проведены исследования катализаторов гидрирования моно- и полиароматических углеводородов физико-химическими методами: электронная микроскопия (растровая и проникающая), БЭТ, порометрия. Удельная площадь поверхности этих катализаторов составляет 175–290 м²/г в зависимости от природы активного металла. Добавление второго металла незначительно снижает удельную площадь. Диаметр пор у монометаллических катализаторов изменяется от 5 до 14 Å в зависимости от металла, а у биметаллических – от 12 до 25 Å. Объем пор катализаторов составляет: Pt-Pd(1:1)/Al₂O₃ S_w = 318,33 мл/г, Rh-Pd(1:1)/Al₂O₃ S_w = 282,25 мл/г, Rh-Pt(9:1)/Al₂O₃ S_w = 313,28 мл/г, Rh-Pd(9:1)/Al₂O₃ S_w = 213,39 мл/г., Pd-Ru(1:1)/Al₂O₃ S_w = 297,09 мл/г. Для биметаллических катализаторов были обнаружены тонкодисперсные частицы размером до 60-100 Å и незначительное количество плотных агрегатов 200 Å [20].

Моно- и биметаллические катализаторы на основе металлов платиновой группы были также испытаны в процессе гидродеароматизации двух бензиновых фракций ТОО «АНПЗ» (стабильный катализат ЛГ-0,37% бензола, прямогонный бензин АБТ-3,18%). На рисунке 3 показаны кинетические кривые гидрирования бензина (стабильный катализат ЛГ) в гексане при 3,0 МПа и 25°C. Установлено, что на катализаторах состава Rh-Pd и Rh-Pt в первые же моменты реакции происходит большее поглощение водорода, чем на катализаторах другого состава. Результаты эксперимента показали снижение содержания как бензола, так и ароматических соединений (суммарно) после гидрирования бензина.

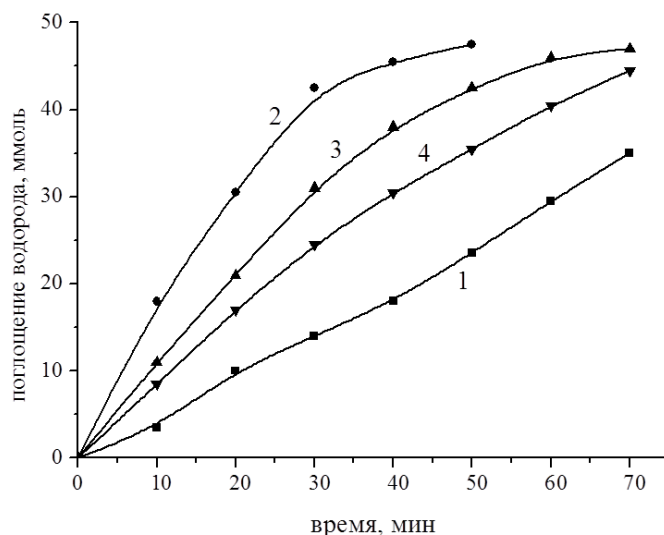


Рисунок 3 – Гидрирование бензина (Стабильный катализат ЛГ) на различных катализаторах в гексане при 3,0 МПа и 25°C: 1 – Rh/Al₂O₃, 2 – Pt-Pd (1:1)/Al₂O₃, 3 – Rh-Pt(9:1)/Al₂O₃, 4 – Rh-Pd/Al₂O₃

Влияние давления водорода (в интервале давлений 2,0-4,0 МПа) на скорость процесса исследовано для наиболее высокоэффективного катализатора - Rh-Pt(9:1)/Al₂O₃ (рисунок 4). С увеличением давления реакции время процесса снижается в 2 раза. Бензол (0,06%) был выявлен только при давлении 3,0 МПа, при других давлениях водорода бензол отсутствует. Содержание ароматических соединений в конечных пробах после гидрирования бензина- в пределах 32,5 - 34,6%.

Изучено гидрирование бензина на катализаторе состава Rh-Pt/HY(80) при различных температурах процесса (25-70°C). Установлено, что содержание бензола в конечных пробах после гидрирования (0,068%) при всех температурах одинаковое, тогда как содержание же ароматических соединений уменьшается от 55,12% в исходном бензине до 36,7% (25°C) и 35,5 (70°C).

Выводы. Изучено гидрирование ароматического кольца в различных соединениях: ароматических нитросоединениях (нитробензол, о-нитрофенол), ароматических углеводородах (бензол, этилбензол, толуол) и бензинах при повышенном давлении водорода. Для исследования синтезированы катализаторы на основе металлов платиновой группы, нанесенные на уголь, оксид алюминия и силикагель. Процесс гидрирования нитробензола до ЦГА в присутствии Rh- and Rh-Pd(90:10)/Al₂O₃ катализаторов проводится в мягких условиях, а добавление 10% Pd к Rh/Al₂O₃

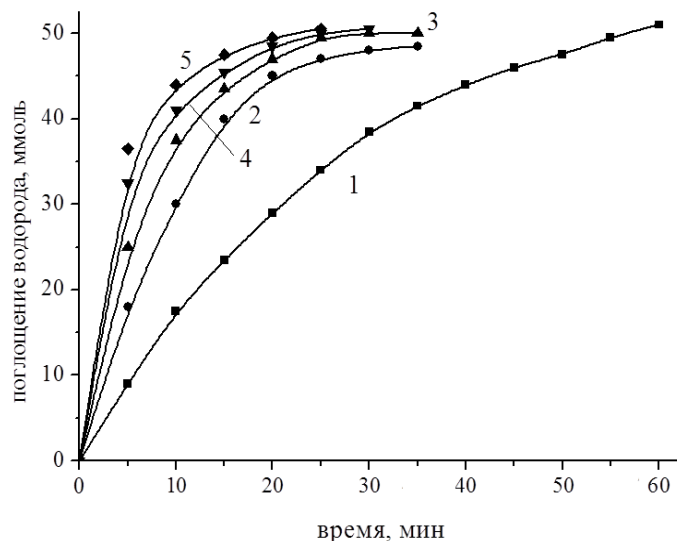


Рисунок 4 – Гидрирование бензина (Стабильный катализат ЛГ) при различных давлениях водорода на Rh-Pt(9:1)/Al₂O₃ в гексане при 25°C: 1 – 2,0 МПа; 2 – 2,5 МПа; 3 – 3,0 МПа; 4 – 3,5 МПа; 5 – 4,0 МПа

позволяет получать высокие выходы ЦГА с единственным побочным продуктом-ДЦГА (не выше 4-5% в конечной пробе). Изучено гидрирование о-нитрофенола и показана принципиальная возможность получения о-аминоциклогексанола из о-нитрофенола в одну стадию. Установлено, что гидрирование нитрогруппы и ароматического кольца на всех катализаторах последовательное, наибольшая скорость восстановления ароматического кольца - на Rh-Pt и Rh-Pd-катализаторах. На этих катализаторах можно получить до 40-65% о-аминоциклогексанола. Для модифицированных медью палладиевых катализаторов, нанесенных на уголь и γ -Al₂O₃, а также для Pd/ γ -Al₂O₃ не наблюдается гидрирование ароматического кольца. Исследовано гидрирование бензола, этилбензола, кумола до циклогексана, этилциклогексана и изо-пропил-циклогексана, соответственно. Rh-Pt-катализаторы, нанесенные на γ -Al₂O₃, наиболее активные катализаторы в данном процессе. Скорость реакции и селективность катализаторов снижается в ряду: Rh-Pt > Rh-Pd >> Pd-Ru > Rh. Изучено гидрирование двух бензиновых фракций ТОО «АНПЗ» (Стабильный катализат ЛГ-0,37% бензола, прямогонный бензин АВТ – 3,18%). Отработаны технологические параметры процесса гидродеароматизации (давление, температура). Данные по групповому составу органических веществ в бензинах свидетельствуют о том, что после каталитического гидрирования бензол в конечных пробах отсутствует, содержание ароматических соединений снизилось с 55,12 до 32,5 % (масс.).

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Emmett P.H. Kinetics of liquid phase hydrogenation. IV. Hydrogenation of nitrocompounds over Rahey nickel and nickel power catalysts. // J. Am. Chem. Soc., (1961).-Vol. 84.-P.1086-1091.
- [2] Смирнова И.В. <http://www.dissercat.com>/Кинетика реакций гидрогенизации изомеров нитробензойной кислоты и нитрофенола на скелетном никелевом катализаторе в водно-спиртовых средах: Дисс..канд.хим.наук.- Иваново.-2010-138 с.
- [3] Дорохов В.Г., Савченко В.И. Кинетические закономерности жидкофазного гидрирования ароматических нитро-соединений на нанесенных пористых катализаторах при нормальном давлении водорода // Кинетика и катализ 1996, Т. 37, №2, С.245-257.
- [4] Воронин М.В., Насибулин А.А., Ключев М.В. Смена лимитирующей стадии восстановления нитрогруппы. Влияние растворителя и катализатора // Журн.орг.химии.- 1997.- Т.33., №4.- С.1696.
- [5] Blaser H.W., Indolese A., Setnyder A., Steiner H., Studer M. Supported palladium catalysts for fine chemical synthesis. // J. Mol. Catal. 2001. - V. 173.-P. 3-18.
- [6] Юркина О.В., Краев Ю.Л., де Векки А.В.. Гидродеароматизация керосиновых фракций // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2003.- № 1.- С. 24-26.
- [7] Юркина О.В., Краев Ю.Л.. Гидрирование ароматических углеводородов средних нефтяных дистиллятов на палладийсодержащих катализаторах // Нефтепереработка и нефтехимия. -2002. - № 11. – С. 8-11.
- [8] Ito K., Kurokava H., Ohshima M. etc. Hydrogenation of naphthalene in the presence of dimethylsulfide over titania-anf alumina-supported Pd-Pt bimetallic catalysts. //Advanced Catalytic Science and Technology: 4th Conf., Tokyo c, 14-19 July, 02 / Tokyo, 2002. – P.374.

- [9] Гальперин Л.Б., Федоров А.П., Маслянский Г.Н. и др. Одностадийный процесс гидродеароматизации реактивных топлив // Химия и технология топлив и масел. – 1974 - №11. - С.42.
- [10] Пат. 3824181 США. Термостабильное реактивное топливо. // Стауффер Н.С., Титмус Р.А., Мухчи Дж.Р. опубл. 06.08.1973, РЖХим.- 1975. - Т.5. - П.220.
- [11] Пат. 3649703 США Гидрогенизация ароматических углеводородов. // Рауш Р.Е. опубл.10.08.1970, РЖХим. – 1973 - Т.1 – П.133.
- [12] Yasuda Y., Kameoka T., Sato T. et. Sulfur tolerant Pd-Pt/Al₂O₃-B₂O₃ catalyst for aromatic hydrogenation // Appl. Catalysis. A. - 1999. - Vol.185. - P.199-201.
- [13] Сасыкова Л.Р., Бижанов Ф.Б., Масенова А.Т. Каталитическое восстановление о-нитрофенола на 4%Pd/Al₂O₃ катализаторе в жидкой фазе // Изв.НАН РК, сер.хим.,1995, №1, с.50-54.
- [14] Sasykova L.R., Masenova A.T., Dosumova B.T., Bizhanov F.B. Catalytic synthesis of amines of aromatic and aliphatic rows // Тез. докл. на 4-м Межд. симпозиуме по гетерогенному катализу и тонкой химии, 1996 Базель, Швейцария, Book of Abstracts, Final Programm, p.166-167.
- [15] Sasykova L.R., Masenova A.T. Hydrogenation of aromatic hydrocarbons and nitrocompounds on supported mono- and bimetallic catalysts // 4-th European Congress on Catalysis. Europacat- IV, Rimini, Italy (Sept.1999). Book of Abstracts, P/028, P.228.
- [16] Пат.США 3678108 кл.260-563 Д, C07 с 85/10. Hydrogenation of nitrobenzene. Arrigo J. Cristensen J.-18.07.72.
- [17] Шебалдова А.Д., Рыженко Л.М., Хидекель М.Л. Гидрирование нитробензола в циклогексиламин в присутствии родиевых катализаторов. Журн.орг.химии 1976 Т.12 Вып.4 С.806-809.
- [18] Nishimura S. Hydrogenation and hydrogenolysis. V. Rhodium-Platinum oxide as a catalyst for the hydrogenation of organic compounds // Bull.chem.soc.Japan.1961.V.34.P.32.
- [19] Abdullaev, M.G. 4-Acetaminophenol and 4-hydroxyphenylsalicyamide synthesized by reductive of 4-nitrophenol on palladium catalysis. // Pharm. Chem. J.- 2005. Vol. 39, № 12. - P. 655-657.
- [20] O.A.Frolova, A.T.Massenova, L.R.Sasykova, Zh.T.Basheva, E.Baytazin, A.Ussenov. Hydrodearomatization of gasoline fractions of Atyrau oil refinery of the republic of Kazakhstan // Int. J. Chem. Sci.: 12(2), 2014, 625-634.

REFERENCES

- [1] Emmett P.H. Kinetics of liquid phase hydrogenation. IV. Hydrogénation of nitrocompounds over Rahey nickel and nickel power catalysts., *J. Am. Chem. Soc.*, **1961**, Vol. 84, 1086-1091.(In Eng.)
- [2] Smirnova I.V. Kinetics of hydrogenation reactions isomers of nitrobenzoic acid and nitrophenol to Raney nickel catalyst in an aqueous alcoholic medium, diss.cand.chem.science, Ivanovo, **2010**, 138.(In Russ.)
- [3] Dorokhov V.G., Savchenko V.I. Kinetic laws of liquid-phase hydrogenation of aromatic nitro compounds deposited on a porous catalyst under atmospheric pressure of hydrogen, *Kinetics and Catalysis*, **1996**, 37, 2, 245. (In Russ.)
- [4] Voronin M.V., Nasibullin A.A., Kljuev M.V., Change of the limiting step of nitrogroup reduction. Influence of solvent and catalyst, *J.org.chemistry*, **1997**, 33, 4, 1696. (In Russ.)
- [5] Blaser H.W., Indolese A., Setnyder A., Steiner H., Studer M. Supported palladium catalysts for fine chemical synthesis., *J. Mol. Catal.*, **2001**, Vol. 173, 3-18.(In Eng.)
- [6] Yurkina O.V., Krayev Y.L. and de Vecchi A.V., Hydrodearomatization of Kerosene Fractions, *Refining and Petrochemicals*, **2003**, 1, 24-26 (In Russ.).
- [7] Yurkina O.V. and Krayev Y.L. Hydrogenation of Aromatic Hydrocarbons of Middle Oil Distillates by Palladium Containing Catalysts, *Refining and Petrochemicals*, **2002**, 11, 8-11. (In Russ.).
- [8] Ito K., Kurokava H., Ohshima M. etc. Hydrogenation of naphthalene in the presence of dimethyldisulfide over titania-anf alumina-supported Pd-Pt bimetallic catalysts., *Advanced Catalytic Science and Technology: 4th Conf.*, Tokyo c, 14-19 July, 02 / Tokyo, **2002**, 374. (In Eng.)
- [9] Galperin L.B., Fedorov A.P., Maslyansky G.N. et al., Single-Stage Process of Hydrodearomatization of Jet Fuels, *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, **1974**, 1, 42. (In Russ.).
- [10] U. S. Patent 3824181, Thermally Stable Jet Fuel, N. S. Stauffer, R. A. Titmus, J. R. Muhchi, Published on 08, **1973**, 06, *Abstract J. Chem.*, **1975**, 5, 220.
- [11] U. S. Patent 3649703, Hydrogenation of Aromatic Hydrocarbons, Rausch R. E., Published on 08, **1970**, 10, *Abstract J. Chem.*, **1973**, 1, 133.
- [12] Yasuda Y., Kameoka T., Sato T. et. Sulfur tolerant Pd-Pt/Al₂O₃-B₂O₃ catalyst for aromatic hydrogenation, *Appl. Catalysis. A.*, **1999**, Vol.185, P.199-201.(In Eng.)
- [13] Sasykova L.R., Bizhanov Ph.B., Masenova A.T. Catalytic reduction of o-nitrophenols on 4%Pd/Al₂O₃ catalyst in the liquid phase, *News of National Academy of RK*, **1995**, 1, 50-54. (In Russ.).
- [14] Sasykova L.R., Masenova A.T., Dosumova B.T., Bizhanov F.B. Catalytic synthesis of amines of aromatic and aliphatic rows, *4-d Int. Symposium on heterogeneous catalysis and fine chemistry*, **1996**, Basel, Switzerland, Book of Abstracts, Final Programm, p.166-167. (In Russ.).
- [15] Sasykova L.R., Masenova A.T. Hydrogenation of aromatic hydrocarbons and nitrocompounds on supported mono- and bimetallic catalysts, *4-th European Congress on Catalysis, Europacat- IV*, Rimini, Italy, **1999**, Book of Abstracts, P/028, 228. (In Eng.)
- [16] U. S. Patent 3678108 Arrigo J. Cristensen, Hydrogenation of nitrobenzene, Published on 07,18, **1972**.
- [17] Shebalдова А.Д., Рыженко Л.М., Хидекель М.Л. Hydrogenation of nitrobenzene to cyclohexylamine in the presence of rhodium catalysts, *J.org.chem.*, **1976**, 12, 4, , 806-809. (In Russ.).

[18] Nishimura S. Hydrogenation and hydrogenolysis. V. Rhodium-Platinum oxide as a catalyst for the hydrogenation of organic compounds, *Bull.chem.soc.Japan*, **1961**, Vol.34, 32. (In Eng.)

[19] Abdullaev, M.G. 4-Acetaminophenol and 4-hydroxyphenylsalicyamide synthesized by reductive of 4-nitrophenol on palladium catalysis, *Pharm. Chem. J.*, **2005**, Vol. 39, 12, 655-657. (In Eng.)

[20] O.A.Frolova, A.T.Massenova, L.R.Sassykova, Zh.T.Basheva, E.Baytazin, A.Ussenov. Hydrodearomatization of gasoline fractions of Atyrau oil refinery of the republic of Kazakhstan, *Int. J. Chem. Sci.*, 12(2), **2014**, 625-634. (In Eng.)

АРОМАТТЫ САҚИНАНЫ АРОМАТТЫ НИТРОҚОСЫЛЫСТАРДА, КӨМІРСУТЕКТЕРДЕ ЖӘНЕ БЕНЗИНДЕРДЕ ГИДРЛЕУ

Л. Р. Сасыкова¹, М. К. Қалықбердиев¹, Ж. Т. Башева¹,
А. Т. Масенова¹, Н. А. Жумабай², К. С. Рахметова¹

¹«Д. В. Сокольский атындағы жанар май, органикалық катализ және электрохимия институты» АҚ,
Алматы, Қазақстан,

²Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

Тірек сөздер: катализаторлар, гидрлеу, ароматты нитроқосылыстар, бензин, ароматты көмірсутектер, ароматты сақина.

Аннотация. Жұмыстың мақсаты сутегінің жоғары қысымында ароматты сақинаны ароматты нитроқосылыстарда (нитробензол, о-нитрофенол), ароматты көмірсутектерде (бензол, этилбензол, толуол) және бензиндерде гидрлеу процестерін зерттеу болып табылады. Жұмыста платина тобы металдары негізіндегі көмірге, алюминий оксиді және силикагелге отырғызылған катализаторлар пайдаланылды. Нитробензолды циклогексилламинге дейін гидрлеуде ең жақсы еріткіш – изо-пропанол, Rh катализаторларында циклогексилламин шығымы - 90-92%. Катализатор құрамына 10% Pd-ге Rh қосу циклогексилламин шығымын 98-99% дейін жоғарлатады. Жанама өнімдер мөлшері 4-5% аспайды. О-нитрофенолды гидрлеу зерттелді және о-аминоциклогексанолаиз о-нитрофенолды бір сатыда алу мүмкіндіктері көрсетілді. Нитро топ және ароматты сақинаның тотықсыздануы барлық катализаторларда ретті, Rh-Pt және Rh-Pd-катализаторларында ароматты сақинаның тотықсыздану жылдамдығы ең жоғары болып отыр. Бұл катализаторларда 40-65% дейін о-аминоциклогексанол алуға болады. Мыспен түрлендірілген палладии катализаторларында, көмірге және γ - Al_2O_3 отырғызылған, сонымен қатар Pd/ γ - Al_2O_3 катализаторларында ароматты сақинаның гидрленуі байқалмайды. Бензолды, этилбензолды, кумолды сәйкесінше циклогексанға, этилциклогександы пропилциклогексанға дейін гидрлеу зерттелді. Бұл процесте γ - Al_2O_3 отырғызылған Rh-Pt-катализаторлары жоғары активтілікті көрсетті. Процесс 20-100°C температурада және 0.5-6.0 МПа сутегі қысымында еріткішсіз жүргізілді, бензолды гидрлеуде жүйені қыздырудың қажеттілігі болмады. Реакция жылдамдығы мен катализаторлар талғамдылығы мына қатар бойынша төмендейді: Rh-Pt>Rh-Pd>>Pd-Ru>Rh.

«АМӨЗ» ЖШС алынған екі бензин фракцияларын гидрлеу зерттелді (Стабильді катализат ЛГ-0,37% бензол, тікелей айдалған бензин АВТ – 3,18%). Гидродеароматизациялау процесінің технологиялық параметрлері жасалынды (қысым, температура). Бензин құрамындағы органикалық заттардың топтық құрамы бойынша мәлеметтер, катализдік гидрлеуден кейінгі сынамаларда бензол толғымен жойылатынын және ароматты қосылыстардың 55,12-дан 32,5 % (салмақ) дейін төмендегенін дәлелдеп отыр.

Поступила 03.12.2015г.

Publication Ethics and Publication Malpractice in the journals of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan

For information on Ethics in publishing and Ethical guidelines for journal publication see <http://www.elsevier.com/publishingethics> and <http://www.elsevier.com/journal-authors/ethics>.

Submission of an article to the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan implies that the described work has not been published previously (except in the form of an abstract or as part of a published lecture or academic thesis or as an electronic preprint, see <http://www.elsevier.com/postingpolicy>), that it is not under consideration for publication elsewhere, that its publication is approved by all authors and tacitly or explicitly by the responsible authorities where the work was carried out, and that, if accepted, it will not be published elsewhere in the same form, in English or in any other language, including electronically without the written consent of the copyright-holder. In particular, translations into English of papers already published in another language are not accepted.

No other forms of scientific misconduct are allowed, such as plagiarism, falsification, fraudulent data, incorrect interpretation of other works, incorrect citations, etc. The National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan follows the Code of Conduct of the Committee on Publication Ethics (COPE), and follows the COPE Flowcharts for Resolving Cases of Suspected Misconduct (http://publicationethics.org/files/u2/New_Code.pdf). To verify originality, your article may be checked by the Cross Check originality detection service <http://www.elsevier.com/editors/plagdetect>.

The authors are obliged to participate in peer review process and be ready to provide corrections, clarifications, retractions and apologies when needed. All authors of a paper should have significantly contributed to the research.

The reviewers should provide objective judgments and should point out relevant published works which are not yet cited. Reviewed articles should be treated confidentially. The reviewers will be chosen in such a way that there is no conflict of interests with respect to the research, the authors and/or the research funders.

The editors have complete responsibility and authority to reject or accept a paper, and they will only accept a paper when reasonably certain. They will preserve anonymity of reviewers and promote publication of corrections, clarifications, retractions and apologies when needed. The acceptance of a paper automatically implies the copyright transfer to the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan.

The Editorial Board of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan will monitor and safeguard publishing ethics.

Правила оформления статьи для публикации в журнале смотреть на сайте:

www.nauka-nanrk.kz

<http://www.chemistry-technology.kz/index.php/ru/>

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

Подписано в печать 02.02.2016.
Формат 60x881/8. Бумага офсетная. Печать – ризограф.
6,75 п.л. Тираж 300. Заказ 1.