

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**

**3 (417)**

**МАМЫР – МАУСЫМ 2016 ж.**

**МАЙ – ИЮНЬ 2016 г.**

**MAY – JUNE 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 **Манташян 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. Бешов**; 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](mailto: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](mailto: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 2, Number 416 (2016), 125 – 134

UDC 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**SYNTHESIS OF CATALYSTS FOR THE HYDROGENATION  
OF AROMATIC HYDROCARBONS AND GASOLINE FRACTIONS  
AT ELEVATED PRESSURE****L.R.Sassykova<sup>1,2</sup>, M.Kalykhberdyev<sup>1</sup>, N.A.Zhumabai<sup>2</sup>, Zh.B.Bekisanova<sup>3</sup>, A.T.Massenova<sup>1,2</sup>**<sup>1</sup> JSC «D. V. Sokolsky Institute of Fuels, Catalysis & Electrochemistry», Almaty;<sup>2</sup> al-Farabi Kazakh National University, Almaty;<sup>3</sup> Kazakh National Research Technical University named after K.I. Satpayev, Almatye-mail: [larissa.rav@mail.ru](mailto:larissa.rav@mail.ru)**Key words:** catalysts, hydrogenation, an autoclave, gasoline, aromatic hydrocarbons, aromatic ring.

**Abstract.** The aim of the work was to study the process of the hydrogenation of the aromatic ring in the aromatic hydrocarbons and gasoline fractions at elevated hydrogen pressure. The liquid phase hydrogenation was carried out in the kinetic installation of high pressure (KIHP) and in an autoclave - apparatus for carrying out of the processes at elevated pressure with heating of «Amar Equipment Ltd» firm. The mono- and bimetallic catalysts based on platinum group metals supported on various carriers were synthesized. It has been investigated the hydrogenation of aromatic hydrocarbons - benzene, ethylbenzene, cumene to cyclohexane, ethyl cyclohexane and iso-propyl-cyclohexane, respectively. The reactions were studied at different hydrogen pressures and temperatures, as in the solvents (alcohols, hexane) as in the absence of the solvents. It is found that the Rh-Pt-catalysts supported on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> are the most active catalysts in this process. The reaction rate and selectivity of the catalysts decreases in the order: Rh-Pt>Rh-Pd>>Pd-Ru>Rh. At Ru-catalysts occurs incomplete recovery of benzene to cyclohexene (15%), the cyclohexane yield is not more than 35-40%. The reaction rate is decreased with the complication of the structure of compounds in the order: benzene >> ethylbenzene >> cumene which is confirmed with the literature data. It has been studied the hydrogenation of two gasoline fractions of LLP "Atyrau Refinery" (stable catalysate LG with 0.37% of benzene, straight-run gasoline ABT with 3.18% of benzene) at various pressures and temperatures of the process. The technological parameters of the process of hydrodearomatization are worked out. Data on the group composition of the organic substances in gasolines show that after the catalytic hydrogenation the benzene is absent, the content of aromatic compounds decreased from 32.5 to 55.12% (wt.). The content of olefins is reduced from 0.23 to 0.11% (wt.) and paraffins content is decreased from 12.41 to 11.99% (wt). It is shown by the results of the analysis that the octane number of gasoline fractions is not changed after catalytic hydrogenation.

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**СИНТЕЗ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ГИДРИРОВАНИЯ  
АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ И БЕНЗИНОВЫХ ФРАКЦИЙ  
ПРИ ПОВЫШЕННОМ ДАВЛЕНИИ****Л.Р.Сасыкова<sup>1,2</sup>, М.К.Калыкбердиев<sup>1</sup>, Н. А. Жумабай<sup>2</sup>,  
Ж. Б. Бекисанова<sup>3</sup>, А.Т.Масенова<sup>1,2</sup>**<sup>1</sup>АО «Институт топлива, органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского», Алматы, Казахстан;<sup>2</sup>Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан;<sup>3</sup>Казахский Национальный исследовательский технический университет им.К.И.Сатпаева, Алматы,  
Казахстан

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

**Аннотация.** Целью работы являлось исследование процесса гидрирования ароматического кольца в ароматических углеводородах и бензиновых фракциях при повышенном давлении водорода. Жидкофазную гидрогенизацию проводили на кинетической установке высокого давления (КУВД) и в автоклаве - аппарате для проведения процессов при повышенном давлении с нагревом фирмы «Amag Equipment Ltd». Синтезированы моно- и биметаллические катализаторы на основе металлов платиновой группы, нанесенные на различные носители. Изучено гидрирование ароматических углеводородов - бензола, этилбензола, кумола до циклогексана, этилциклогексана и изо-пропил-циклогексана, соответственно. Реакции исследованы при различных давлениях водорода и температурах, как в растворителях (спирты, гексан), так и в отсутствие растворителя. Установлено, что Rh-Pt-катализаторы, нанесенные на  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, наиболее активные катализаторы в данном процессе. Скорость реакции и селективность катализаторов снижается в ряду: Rh-Pt>Rh-Pd>>Pd-Ru>Rh. На Ru-катализаторах происходит неполное восстановление бензола до циклогексана (15%), выход циклогексана – не выше 35-40%. Скорость реакции снижается с усложнением структуры соединений в ряду: бензол>> этилбензол> кумол, что согласуется с литературными данными. Изучено гидрирование двух бензиновых фракций ТОО «АНПЗ» (Стабильный катализат ЛГ-0,37% бензола, прямогонный бензин АВТ – 3,18%) при различных давлениях и температурах процесса. Отработаны технологические параметры процесса гидродеароматизации. Данные по групповому составу органических веществ в бензинах показывают, что после каталитического гидрирования бензол отсутствует, содержание ароматических соединений уменьшилось с 55,12 до 32,5% (масс.). Содержание олефинов снизилось с 0,23 до 0,11% (масс), а содержание парафинов снизилось с 12,41 до 11,99% (масс). Октановое число бензиновых фракций, как показывают результаты анализа, не изменяется после каталитического гидрирования.

### Введение

Известно, что 85-90% бензола, поступающего в атмосферу, выбрасывается автотранспортом [1-3]. Бензол, как и другие ароматические углеводороды, является причиной образования бензапирена, имеющего высокую канцерогенную активность. Нормы по содержанию ароматических углеводородов в автомобильных бензинах от года к году ужесточаются. Так, согласно требования "Евро-4", содержание ароматических углеводородов в бензинах не должно превышать 35 % об., и в частности, бензола - не более 1% об. Современные требования к экологическим свойствам автомобильных бензинов вызывают необходимость увеличения производства неароматических высокооктановых компонентов путем разработки новых технологических процессов и эффективных катализаторов. Процесс гидрирования ароматических углеводородов очень важен для реакций нефтехимического синтеза и производства экологически чистых топлив [4-8]. Метод каталитического гидрирования (гидродеароматизация), который заключается в гидрировании прямогонных бензиновых дистиллятов в присутствии эффективных катализаторов, обеспечивающих гидрирование бензола и полициклических ароматических углеводородов - это один из перспективных и актуальных методов улучшения эксплуатационных свойств топлив. Анализ литературы [9-13] показывает, что гидрированию бензинов посвящено очень небольшое число работ. Перспективными являются исследования по синтезу каталитических систем с высокой активностью и селективностью, позволяющими проводить процесс с невысоким содержанием катализатора по отношению к весу гидрируемого соединения с возможностью многократного использования катализатора в реакции.

Цель настоящего исследования - синтез и испытание высокоэффективных катализаторов для гидрирования ароматических углеводородов и бензиновых фракций ТОО АНПЗ при повышенном давлении водорода. В работе применяли нанесенные катализаторы на основе металлов VIII-группы. Образцы катализаторов синтезировали с различным атомным соотношением металлов от 9:1 до 1:9 ( $\Sigma$ Me = от 0,5 до 8 мас.%). Для этого готовили водные растворы солей металлов 8 группы (PdCl<sub>2</sub>, RhCl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O, RuOHCl<sub>3</sub>) с варьированием концентрации от 0,5 до 8 %. Растворы соответствующих соединений были нанесены адсорбционным методом на подготовленные носители путем медленного прикапывания из капельной воронки. Для образцов состава Pd-Pt также использовали 2%-ный раствор Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Прикапывание раствора соды проводили после прекращения пропитывания носителя растворами соединений, содержащими активный компонент. Раствор соды прикапывали в стакан с носителем и раствором активного компонента до достижения среды раствора pH=8 (контроль по универсальному индикатору). При приготовлении биметаллических катализаторов на носитель наносили путем прикапывания смесь

водных растворов двух металлов. Сушку катализаторов в заданном температурном режиме проводили в сушильном шкафу. Некоторые образцы катализаторов восстанавливали в токе водорода при 200°C в кварцевой печи. Если во время восстановления были замечены даже незначительные количества HCl, повторяли процедуру промывки катализатора от ионов Cl. Приготовленные катализаторы охлаждали до комнатной температуры и помещали в бюксы. Бюксы с катализаторами хранили в эксикаторах. Перед каждым опытом катализаторы в условиях, необходимых для проведения опыта, в среде растворителя восстанавливали водородом в течение 30 мин.

Жидкофазную гидрогенизацию ароматического кольца в углеводородах и бензиновых фракциях проводили при повышенном давлении водорода на кинетической установке высокого давления (КУВД) и в автоклаве - аппарате для проведения процессов при повышенном давлении с нагревом фирмы «Amar Equipment Ltd» [14] Эксперимент и анализ исходных соединений и продуктов гидрирования проводили по методике, разработанной ранее в лаборатории [15].

Для качественного и количественного анализа исходных соединений и продуктов реакции использовали:

1. Метод газо-жидкостной хроматографии (ГЖХ).
2. Йодометрическое титрование
3. Метод анилиновой точки

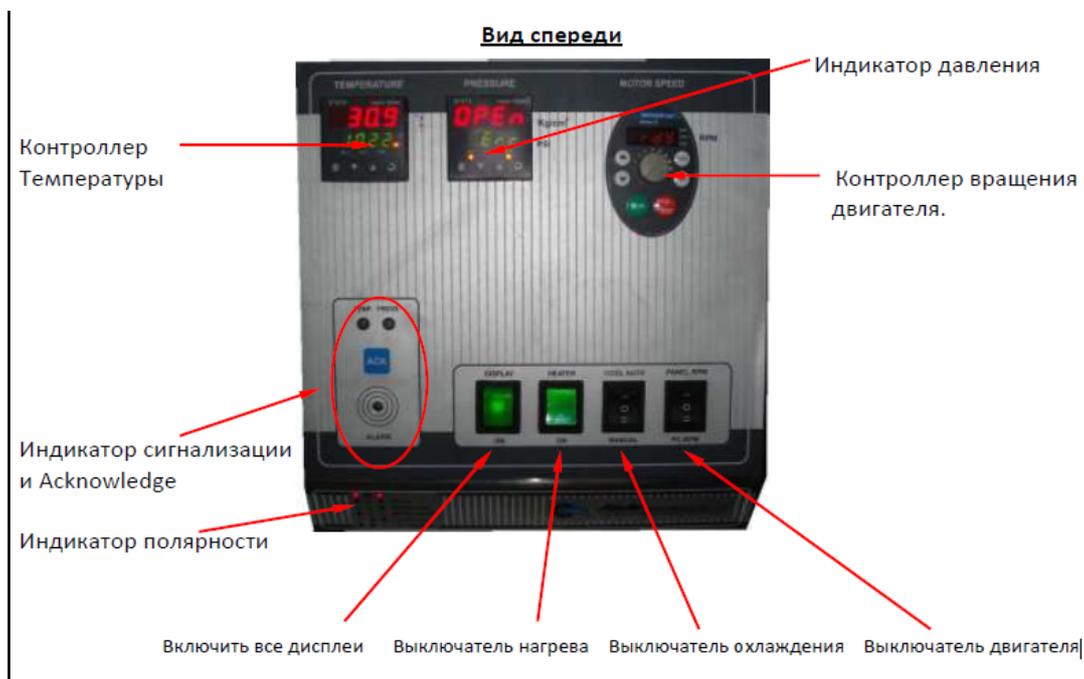


Рисунок 1 – Электрическая панель управления автоклава Amar Equipments Pvt. Ltd

Основной частью КУВД является усовершенствованный автоклав Вишневого из титана ВТ-3 с общим объемом 60 мл [13]. Загрузка веществ для реакции, катализатора и растворителя проводится через верхний штуцер, а взятие проб на анализ и выгрузка конечных продуктов - через выходное отверстие снизу. Определение объема водорода, потраченного на гидрогенизацию проводится через измерительную бюретку: подсчет проводится по изменению столба жидкости (воды), залитой в бюретку и в уравнильный сосуд. Уравнильный сосуд используется в КУВД как буферная емкость для жидкости при измерениях расхода водорода в ходе гидрирования. В настоящем исследовании отработана методика работы на автоклаве Amar Equipments Pvt. Ltd при гидрировании как небольших, так и укрупненных партий сырья. При работе с автоклавом фирмы Amar Equipments Pvt. Ltd были некоторые особенности, которые отличали его от автоклава Вишневого. Так, например, для размещения реагентов в этот автоклав необходимо было откручивать и снимать верхнюю часть аппарата с двигателем. Панель управления автоклава Amar

Equipments Pvt. Ltd (рис.1) соединена с встроенной в ноутбук программой (ноутбук поставляется в комплектации). Программа позволяет легко регулировать параметры процесса (скорость перемешивания, температуру, давление водорода. В случае отклонения от настроенных параметров звучит сигнал предупреждения. При работе с автоклавом необходимо было основательно закручивать и зажимать все соединения установки, так как в противном случае была возможна вибрация всей установки в помещении, ощущаемая на полу.

Во время работы этого автоклава при накоплении давления до определенного значения, срабатывает разрывной диск (рис.2). В этом случае сбрасывается давление и выходит весь газ или пар в атмосферу. Автоклав имеет крышку безопасности, чтобы предотвратить поломку аппарата или частей автоклава для безопасного сброса давления в случае случайного или необычно высокого давления.



Рисунок 2 – Крышка безопасности и Разрывной диск автоклава Amar Equipments Pvt. Ltd

Результаты опытов по восстановлению углеводородов и бензиновых фракций оформляли в виде кривых по прямоугольной системе координат, где по оси абсцисс откладывали продолжительность опыта в мин. ( $\tau$ ), по оси ординат- объем поглощенного водорода в  $\text{см}^3$ .

При выполнении работы использовали хроматографически чистые, подготовленные перегонкой в вакууме углеводороды - бензол, этилбензол, кумол до соответствующих циклогексана, этилциклогексана и изо-пропилциклогексана. Физико-химические показатели исходных соединений соответствовали справочным [16]. Гидрирование ароматических углеводородов проводилось с целью определения оптимальных катализаторов и наилучших условий процесса. В работе также изучено гидрирование бензинов двух марок: Стабильный катализат ЛГ-0,37% бензола, прямогонный бензин АВТ – 3,18%), полученные из ТОО «Атырауский нефтеперерабатывающий завод». Реакции проводили с электролитическим водородом из баллона (99,8%), для газожидкостной хроматографии (ГЖХ) применяли гелий (99,992 %) из баллона. В качестве растворителей использовали спирты и гексан марки "хч". В работе проведена отработка оптимальных условий синтеза и активных катализаторов. Опыты проводились в интервале температур 20-100 $^{\circ}\text{C}$  и давлений водорода 0,5-6,0 МПа, количество катализатора - 2-5% от массы гидрируемого соединения.

Установлено, что при гидрировании ароматических углеводородов наиболее активные катализаторы - состава Rh-Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ . При гидрировании бензола в отсутствие растворителя не требовалось повышение температуры, процесс проводился при 2,8-3,0 МПа. Гидрирование этилбензола протекало как при нагреве системы (не выше 50  $^{\circ}\text{C}$ ), 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  $^{\circ}\text{C}$ ) 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. Эти данные согласуются с литературными данными. Так, согласно [17-19], скорость

процесса гидрирования бензола выше, чем скорость при гидрировании его гомологов. Авторы считают, что причина такой закономерности в наличии ненасыщенных боковых цепей в ароматических углеводородах.

Данные ГЖХ-анализа и ИК-спектроскопии показали высокие выходы целевых продуктов (до 98-99%).

В настоящей работе 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 циклогексена (15%), выход циклогексана – не выше 35-40%. С целью определения стабильности катализаторов было проведено многократное восстановление бензола на Pt-Pd(9:1)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рис.3). Первые три навески бензола гидрировались без изменения активности катализатора. С каждой навеской активность катализатора снижалась на 5-10%. Активность катализатора резко снизилась после 7-8 загрузок гидрируемого соединения. Несмотря на этот факт, после отделения реакционного раствора и прибавления свежей порции растворителя активность катализатора вновь увеличилась (кривая 9). Подобные результаты свидетельствуют о хорошей стабильности катализатора, возможности его использования долгое время, а также говорят о легкой регенерации катализаторов. По-видимому, синтезируемые в ходе реакции продукты реакции десорбируются с поверхности и далее освобождают место на поверхности катализатора для очередной навески бензола

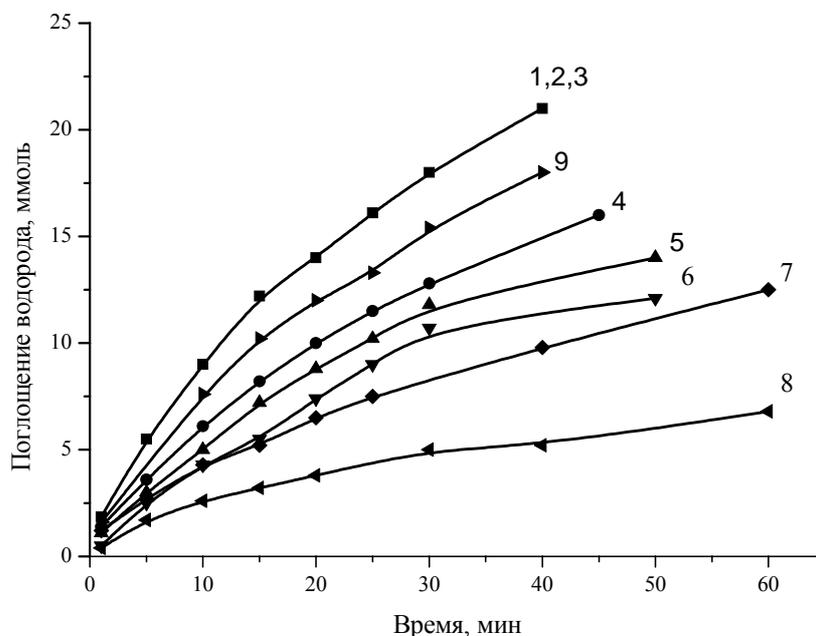


Рисунок 3 – Кинетические кривые восстановления последовательных навесок бензола на Pt-Pd(9:1)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Образцы катализаторов гидрирования исследованы физико-химическими методами: электронная микроскопия (растровая и проникающая), БЭТ, порометрия [20]. Удельная площадь поверхности этих катализаторов составляет 175 – 290 м<sup>2</sup>/г в зависимости от природы активного металла. Добавление второго металла незначительно снижает удельную площадь.

Синтезированные в работе моно- и биметаллические катализаторы были также испытаны в процессе гидрирования (гидродеароматизации) двух бензиновых фракций ТОО «АНПЗ» (стабильный катализат ЛГ-0,37% бензола, прямогонный бензин АБТ-3,18%).

В табл.1 представлены данные по количественному и качественному составу исходных бензиновых фракций (согласно данным анализа заводской лаборатории АО "АНПЗ"). Отметим, что по ГЖХ анализу, полученному в настоящей работе, были некоторые отличия (см. табл.2). По этой причине, при сравнении содержания ароматических соединений (в сумме) и бензола после реакции и до реакции, учитывались результаты анализа исходных бензиновых фракций, полученные в настоящей работе.

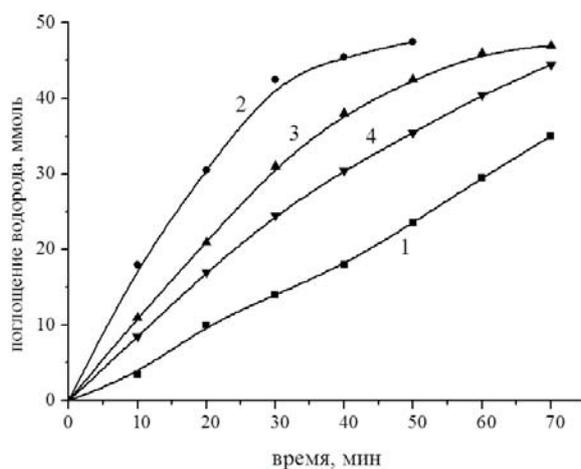
Таблица 1 – Групповой состав углеводородов в исходных бензиновых фракциях (данные заводской лаборатории)

№	Фракция бензина	Содержание углеводородов, % масс./ % объемн.					
		парафины	изо-парафины	олефины	нафтены	ароматические соединения (сумм.)	бензол
1	Стабильный катализат ЛГ	12,82/ 15,56	26,6/30,56	0,94/1,03	2,35/2,36	57,06/50,24	3,36/ 2,93
2	Прямогонный бензин АВТ	31,74/ 33,76	30,03/ 31,35	0,41/0,42	27,82/ 26,09	9,67/8,03	0,33/0, 35

Таблица 2 – Групповой состав углеводородов в исходных бензиновых фракциях (данные, полученные в данной работе по результатам ГЖХ)

№	Фракция бензина	Содержание углеводородов, % масс./ % объемн.					
		парафины	изо-парафины	олефины	нафтены	ароматические соединения (сумм.)	бензол
1	Стабильный катализат ЛГ	12,41/ 14,78	30,08/ 34,09	0,23/0,25	2,12/ 2,30	55,12/ 56,76	3,18/ 2,78
2	Прямогонный бензин АВТ	31,98/ 33,83	32,51/ 33,66	0,5/0,52	25,07/ 23,76	9,93/8,21	0,38/ 0,33

В качестве растворителя при гидрировании бензиновых фракций использовали гексан. На рис. 4 показаны результаты гидрирования бензиновой фракции стабильный катализат ЛГ на различных катализаторах при 3,0МПа и комнатной температуре (25°C). Установлено, что на катализаторах состава Rh-Pd и Rh-Pt уже в первые минуты процесса происходит гораздо большее поглощение водорода, чем на катализаторах другого состава. Результаты конечных проб показали, что уменьшилось содержания и бензола, и ароматических соединений (суммарно).



1 – Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2 – Pt-Pd (1:1)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3 – Rh-Pt(9:1)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 4 – Rh-Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Рисунок 4 – Кинетические кривые гидрирования бензиновой фракции Стабильный катализат ЛГ на различных катализаторах в гексане при 3,0МПа без нагрева

На рис.5 приведена типичная хроматограмма бензина после гидрирования, полученная методом ГЖХ с соблюдением условий проведения анализа по ГОСТ Р 52714-2007. Видно, что пик бензола отсутствует. Данные по групповому составу органических веществ в бензинах показывают, что после каталитического гидрирования бензол отсутствует, содержание ароматических соединений уменьшилось с 55,12 до 32,5% (масс.). Содержание олефинов снизилось с 0,23 до 0,11% (масс), а содержание парафинов снизилось с 12,41 до 11,99% (масс), а

количество изопарафинов увеличилось с 30,08 до 34,09% (масс). Содержание нафтенов увеличилось с 2,12 до 10,14% (масс).

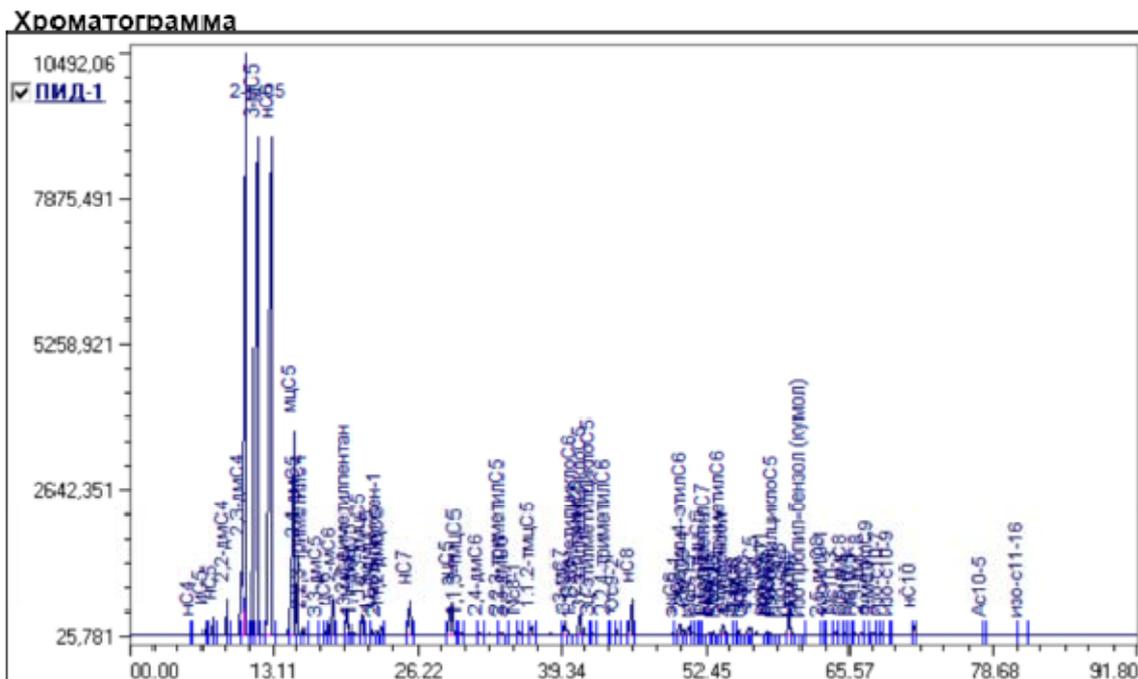


Рисунок 5 – Типичная хроматограмма конечного продукта гидрирования бензиновой фракции

Изучено гидрирование бензиновых фракций при различных давлениях водорода на самом активном и стабильном катализатора - Rh-Pt(9:1)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. С увеличением давления реакции время процесса снижается в 2 раза. Бензол с содержанием 0,06% был обнаружен только при давлении 3,0 МПа, при других давлениях водорода отсутствовали следы бензола. В результате гидрирования бензиновых фракций содержание ароматических соединений в конечных пробах было в пределах 32,5 - 34,6%. На рис.6 представлены билогарифмические зависимости скорости реакции гидрирования бензинов от давления водорода. Порядок реакции по водороду, исходя из билогарифмической зависимости скорости от давления к моменту поглощения 1 моля водорода близок к 1.

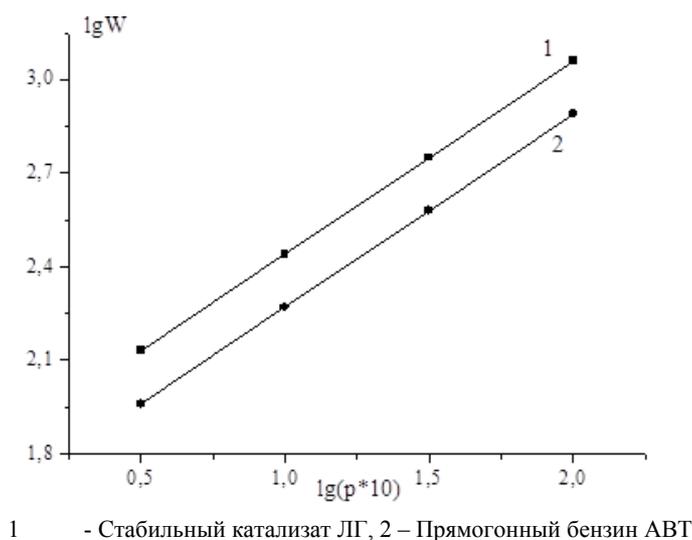


Рисунок 6 – Билогарифмическая зависимость скорости от давления водорода при гидрировании бензиновых фракций

Проведено гидрирование бензиновых фракций на катализаторе состава  $\text{Rh-Pt/Al}_2\text{O}_3$  на укрупненной установке, для отбора необходимого количества продукта гидрирования (гидродеароматизации), до 1000 мл для определения октанового числа бензиновых фракций до и после гидродеароматизации. Бензиновые фракции после реакций их гидрирования были сданы для определения октанового числа в ТОО «Независимый центр Экспертизы Нефтепродуктов ORGANIC». Установлено, что октановое число (по исследовательскому методу) Стабильного катализата после гидрирования не изменилось и равно 94 единицы, октановое число, определенное по моторному методу увеличилось с 82,6 до 82,7. Данные по октановым числам свидетельствуют о том, что процедура гидродеароматизации бензинов не снижает их октанового числа. У фракции прямогонного бензина АВТ октановое число по исследовательскому методу до и после опыта равно 60, а по моторному методу - 50. Таким образом, и для этой фракции также октановое число в результате гидрирования не меняется.

**Выводы.** В работе изучен процесс гидрирования ароматического кольца в ароматических углеводородах и бензиновых фракциях при повышенном давлении водорода. Синтезированы и испытаны моно- и биметаллические катализаторы на основе металлов платиновой группы, нанесенные различные носители, при гидрировании ароматических углеводородов - бензола, этилбензола, кумола до циклогексана, этилциклогексана и изо-пропил-циклогексана, соответственно. Реакции изучены при различных давлениях водорода и температурах, как в растворителях (спирты, гексан), так и в отсутствие растворителя. Установлено, что Rh-Pt-катализаторы, нанесенные на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , наиболее активные катализаторы в данном процессе. Скорость реакции и селективность катализаторов снижается в ряду:  $\text{Rh-Pt} > \text{Rh-Pd} > \text{Pd-Ru} > \text{Rh}$ . На Ru-катализаторах происходит неполное восстановление бензола до циклогексана (15%), выход циклогексана – не выше 35-40%. Скорость реакции снижается с усложнением структуры соединений в ряду: бензол >> этилбензол > кумол, что согласуется с литературными данными. Исследовано гидрирование двух бензиновых фракций ТОО «АНПЗ» - Стабильный катализат ЛГ и прямогонный бензин АВТ при широком варьировании параметров процесса (давление, температура). Результаты анализа по групповому составу органических соединений в бензиновых фракциях после гидрирования показывают, что после реакции бензол в конечных пробах отсутствует, содержание ароматических соединений снизилось с 55,12 до 32,5 % (масс.). Содержание олефинов снизилось с 0,23 до 0,11% (масс), а содержание парафинов снизилось с 12,41 до 11,99% (масс), а количество изопарафинов увеличилось с 30,08 до 34,09% (масс). Содержание нафтенов увеличилось с 2,12 до 10,14% (масс). Проведено гидрирование бензиновых фракций на катализаторе состава  $\text{Rh-Pt/Al}_2\text{O}_3$  на укрупненной установке, для отбора необходимого количества продукта гидрирования (гидродеароматизации), до 1000 мл для определения октанового числа бензиновых фракций до и после гидродеароматизации. Октановое число бензиновых фракций, как показывают результаты анализа в ТОО «Независимый центр Экспертизы Нефтепродуктов ORGANIC», не изменяется после каталитического гидрирования.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Иноземцев В.Л. Кризис Киотских соглашений и проблема глобального потепления климата // Природа.- 2001.- №1.- С.20-29.
- [2] Inventory of U.S. Greenhouse Gas Emissions and Sinks: 1990-1999. U.S. Environmental Protection Agency, 8 April 15, 2001, Washington, DC, USA.
- [3] Global change of climate. Kazakhstan: the steps to the Kyoto protocol. Project 70-242 TESIS. Astana, 2006. (In Russ.).
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] Пат. 3649703 США. Гидрогенизация ароматических углеводородов. // Пауш Р.Е. опубл.10.08.1970, РЖХим. – 1973 - Т.1 – П 133.
- [8] Yasuda Y., Kameoka T., Sato T. et. Sulfur tolerant Pd-Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  catalyst for aromatic hydrogenation // Appl.Catalysis. A. - 1999. -Vol.185. - P.199-201.

- [9] Юркина О.В., Краев Ю.Л., де Векки А.В. Гидродеароматизация керосиновых фракций // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2003.- № 1.- С. 24-26.
- [10] Юркина О.В., Краев Ю.Л. Гидрирование ароматических углеводородов средних нефтяных дистиллятов на палладийсодержащих катализаторах // Нефтепереработка и нефтехимия. -2002. - № 11. – С. 8-11.
- [11] 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.
- [12] Пат. 3824181 США. Термостабильное реактивное топливо // Стауффер Н.С., Титмус Р.А., Мухчи Дж.Р. опубл. 06.08.1973, РЖХим.- 1975. - Т.5. - П220.
- [13] Frolova O.A., Massenova A.T., Sassykova L.R., Basheva Zh.T., Baytazin E., Ussenov A. Hydrodearomatization of gasoline fractions of Atyrau oil refinery of the republic of Kazakhstan, *Int. J. Chem. Sci.*, 12(2), 2014, 625-634.
- [14] Сасыкова Л.Р., Калыкбердиев М., Башева Ж.Т., Касенова Д.Ш. Синтез селективных катализаторов гидрирования ароматических углеводородов под давлением // Научно-практическая конференция, посвящ. 50-летию Нижнекамского нефтехимического института «Проблемы и перспективы развития химии, нефтехимии и нефтепереработки» 25 апреля 2014 г., Сборник трудов. / Нижнекамск. -С. 172-174.
- [15] Сасыкова Л.Р. Каталитическое восстановление моно- и динитросоединений ароматического ряда: Дисс. канд.хим.наук.-Алматы.-1996.-С.54-57.
- [16] Рабинович В.А., Хавин З.Я., Краткий химический справочник.-Л.-Химия, 1978.-392с.
- [17] Киперман С.Л., Гайдай Н.А. Исследование кинетики и механизма гетерогенных каталитических реакций в стационарных и нестационарных режимах // Кинетика и катализ.- 1999. -Т.40, № 5.- С.705-720.
- [18] Гайдай Н.А., Гудков Б.С., Алиев Х.Х., Киперман С.Л. Исследование механизма реакции гидрирования бензола на алюмоплатиновом катализаторе методом отклика // Кинетика и катализ.- 1992.- Т.33, № 2.- С.457-461.
- [19] Темкин М.И., Мурзин Д.Ю., Кулькова Н.В. О механизме жидкофазного гидрирования бензольного кольца // Кинетика и катализ.- 1989.- Т.30, № 3.- С. 637-643.
- [20] Сасыкова Л.Р., Калыкбердиев М.К., Башева Ж.Т., Масенова А.Т., Жумабай Н.А., Рахметова К.С.. Гидрирование ароматического кольца в ароматических нитросоединениях, углеводородах и бензинах // Изв.НАН РК, серия химии и технологии, 2016, 1, 64-72

## REFERENCES

- [1] Inozemtsev V.L.*Priroda*, **2001**, 1, 20-29 (In Russ.).
- [2] Inventory of U.S. Greenhouse Gas Emissions and Sinks: 1990-1999. U.S. Environmental Protection Agency, 8 April 15, **2001**, Washington, DC, USA (In Eng.)
- [3] Global change of climate. Kazakhstan: the steps to the Kyoto protocol. Project 70-242 TESIS. Astana, **2006** (In Russ.).
- [4] 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.)
- [5] 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.)
- [6] 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.)
- [7] U. S. Patent 3649703, Hydrogenation of Aromatic Hydrocarbons, Rausch R. E., Published on 08, **1970**, 10, *Abstract J. Chem.*, **1973**, 1, 133.
- [8] Yasuda Y., Kameoka T., Sato T. et. Sulfur tolerant Pd-Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for aromatic hydrogenation, *Appl.Catalysis. A.*, **1999**, Vol.185, P.199-201. (In Eng.)
- [9] Yurkina O.V., Krayev Y.L. and de Vecchi A.V., Hydrodearomatization of Kerosene Fractions, *Refining and Petrochemicals*, **2003**, 1, 24-26 (In Russ.).
- [10] 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.).
- [11] 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.).
- [12] 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.
- [13] Frolova O. A., Massenova A.T., Sassykova L.R., Basheva Zh.T., Baytazin E., Ussenov A. Hydrodearomatization of gasoline fractions of Atyrau oil refinery of the republic of Kazakhstan, *Int. J. Chem. Sci.*, 12(2), **2014**, 625-634. (In Eng.)
- [14] Sassykova L.R., Kalykberdiyev M.K., Basheva Zh.T., Kassenova D.Sh. Synthesis of selective catalysts for hydrogenation of aromatic hydrocarbons under pressure. Materials of scientific-practical conference, devoted to 50-th anniversary of Nizhnekamskii petrochemical institute “The problems and perspective of development of chemistry, petrochemistry and oil refining”, 04,25,**2014**, Nizhnekamsk, 172-174. (In Russ.).
- [15] Sassykova L.R. Catalytic reduction of mono- and dinitrocompounds of aromatic row, *Diss.kand.khim.nauk*, Almaty, **1996**, 54. (In Russ.).
- [16] Rabinovich V.A., Havin Z.Ya. A brief chemical handbook, L., *Chemistry*, **1978**, 392 p. (In Russ.).
- [17] Kipperman S.L., Gaidai N.A. The study of the kinetics and mechanism of heterogeneous catalytic reactions in stationary and non-stationary modes, *Kinetics & Catalysis*, **1999**, 40 (5), 705. (In Russ.).

[18] Gaidai N.A., Gudkov B.S., Aliyev Kh.Kh., Алиев Х.Х., Kipperman S.L. Investigation of the reaction mechanism of benzene hydrogenation on alumino-platinum catalyst by response method, *Kinetics & Catalysis*, **1992**, 33 (2), 457.

[19] Temkin M.I., Murzin D.Yu., Kul'kova N.V. Кулькова Н.В. About the mechanism of liquid-phase hydrogenation of benzene ring, *Kinetics & Catalysis*, **1989**, 30 (3), 637-643.

[20] Sassykova L.R., Kalykberdiyev M.K., Basheva Zh.T., Massenova A.T., Zhumabai N.A., Rakhmetova K.S. The hydrogenation of the aromatic ring in the aromatic Nitrocompounds, hydrocarbons and gasolines, *News of National Academy of RK*, series of Chemistry and Technology, **2016**, 1, 64-72. (In Russ.).

#### АРОМАТТЫ КӨМІРСУТЕКТЕР МЕН БЕНЗИН ФРАКЦИЯЛАРЫН ЖОҒАРЫ ҚЫСЫМДА ГИДРЛЕУ ПРОЦЕСІНЕ АРНАЛҒАН КАТАЛИЗАТОРЛАР СИНТЕЗІ

Л.Р. Сасыкова<sup>1,2</sup>, М.К. Калықбердиев<sup>1</sup>, Н. А. Жумабай<sup>2</sup>,  
Ж. Б. Бекисанова<sup>3</sup>, А.Т. Масенова<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>«Д.В. Сокольский атындағы Жанармай, катализ және электрохимия институты» АҚ, Алматы қ., Қазақстан Республикасы;

<sup>2</sup>әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық Университеті;

<sup>3</sup>Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ Ұлттық зерттеу техникалық университеті, Алматы қ., Қазақстан Республикасы

**Түйін сөздер:** катализаторлар, гидрлеу, автоклав, бензин, ароматты көмірсутектер, ароматты сақина.

**Аннотация.** Жұмыстың мақсаты сутегінің жоғары қысымында бензин фракциялары мен ароматты көмірсутектердің ароматты сақинасын зерттеу. Сұйық фазалы гидрогенизация процесі жоғары қысымды кинетикалық қондырғыда және автоклавта жүргізілді. Автоклав жоғары қысым мен қыздыру процестерін жүргізетін «Amar Equipment Ltd» фирмасының қондырғысы. Әр түрлі тасымалдаушыларға отырғызылған платина тобының металдары негізінде моно және биметалл катализаторлары синтезделді. Бензол, этилбензол және кумол ароматты көмірсутектерінің сәйкесінше циклогексан, этилциклогексан және изо-пропил-циклогексанға дейін гидрлену процесі зерттелді. Жоғары сутек қысымдарында және температураларда, әрі еріткішсіз және еріткіш (спирттер, гексан) қосу арқылы реакциялар зерттелінді. Процес барысында  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> тасымалдаушысына отырғызылған Rh-Pt катализаторлары ең белсенді катализаторлар болғаны анықталды. Реакция жылдамдығы мен катализаторлар талғамдылығы мына қатар бойынша төмендейді: Rh-Pt > Rh-Pd >> Pd-Ru > Rh. Ru катализаторларында бензолдың циклогексанға дейін толымсыз тотықсыздандырылуы орын алды және циклогексан шығымы 35-40% аспайды. Реакция жылдамдығы қосылыстардың құрылымдарының күрделенуімен төмендеуі мына қатарда көрсетілген: бензол >> этилбензол > кумол және бұл зерттелген тұжырылым басқа әдебиет мәліметтерімен сәйкес келеді. «АМӨЗ» ЖШС алынған екі бензин фракцияларын әр түрлі қысымдарда және температураларда гидрлеу зерттелді (стабильді катализат ЛГ-0,37% бензол, тікелей айдалған бензин АВТ – 3,18%). Гидродеароматизациялау процесінің технологиялық параметрлері жасалынды. Органикалық заттардың топтық құрам мәліметтері бойынша каталитикалық гидрлеу процесінен соң бензин құрамындағы бензол толығымен жойылған және ароматты қосылыстардың мөлшері 55,12-ден 32,5 % (салмақ) дейін төмендеген. Олефиндер мөлшері 0,23-тен 0,11% (салмақ) дейін төмендеген, ал парафиндер мөлшері 12,41-ден 11,99% (салмақ) дейін төмендеген. Анализ нәтижелерінің көрсетуі бойынша бензин фракцияларының октан саны каталитикалық гидрлеу процесінен соң өзгермейді.

Поступила 23.05.2016 г.

### **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](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.