

ISSN 2518-1491 (Online),
ISSN 2224-5286 (Print)

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**

6 (426)

**ҚАРАША – ЖЕЛТОҚСАН 2017 Ж.
НОЯБРЬ – ДЕКАБРЬ 2017 г.
NOVEMBER – DECEMBER 2017**

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 ы
х.ғ.д., проф., ҚР ҰҒА академигі **М.Ж. Жұрынов**

Р е д а к ц и я а л қ а с ы:

Ағабеков В.Е. проф., академик (Белорус)
Волков С.В. проф., академик (Украина)
Воротынцев М.А. проф., академик (Ресей)
Газалиев А.М. проф., академик (Қазақстан)
Ергожин Е.Е. проф., академик (Қазақстан)
Жармағамбетова А.К. проф. (Қазақстан), бас ред. орынбасары
Жоробекова Ш.Ж. проф., академик (Қырғыстан)
Итқулова Ш.С. проф. (Қазақстан)
Манташян А.А. проф., академик (Армения)
Пралиев К.Д. проф., академик (Қазақстан)
Баешов А.Б. проф., академик (Қазақстан)
Бүркітбаев М.М. проф., академик (Қазақстан)
Джусипбеков У.Ж. проф. корр.-мүшесі (Қазақстан)
Молдахметов М.З. проф., академик (Қазақстан)
Мансуров З.А. проф. (Қазақстан)
Наурызбаев М.К. проф. (Қазақстан)
Рудик В. проф., академик (Молдова)
Рахимов К.Д. проф. академик (Қазақстан)
Стрельцов Е. проф. (Белорус)
Тәшімов Л.Т. проф., академик (Қазақстан)
Тодераш И. проф., академик (Молдова)
Халиков Д.Х. проф., академик (Тәжікстан)
Фарзалиев В. проф., академик (Әзірбайжан)

«ҚР ҰҒА Хабарлары. Химия және технология сериясы».

ISSN 2518-1491 (Online),

ISSN 2224-5286 (Print)

Меншіктенуші: «Қазақстан Республикасының Ұлттық ғылым академиясы» Республикалық қоғамдық бірлестігі (Алматы қ.)

Қазақстан республикасының Мәдениет пен ақпарат министрлігінің Ақпарат және мұрағат комитетінде 30.04.2010 ж. берілген №1089-Ж мерзімдік басылым тіркеуіне қойылу туралы куәлік

Мерзімділігі: жылына 6 рет.

Тиражы: 300 дана.

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

© Қазақстан Республикасының Ұлттық ғылым академиясы, 2017

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

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

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

Агабеков В.Е. проф., академик (Беларусь)
Волков С.В. проф., академик (Украина)
Воротынцев М.А. проф., академик (Россия)
Газалиев А.М. проф., академик (Казахстан)
Ергожин Е.Е. проф., академик (Казахстан)
Жармагамбетова А.К. проф. (Казахстан), зам. гл. ред.
Жоробекова Ш.Ж. проф., академик (Кыргызстан)
Иткулова Ш.С. проф. (Казахстан)
Манташян А.А. проф., академик (Армения)
Пралиев К.Д. проф., академик (Казахстан)
Баешов А.Б. проф., академик (Казахстан)
Буркитбаев М.М. проф., академик (Казахстан)
Джусипбеков У.Ж. проф. чл.-корр. (Казахстан)
Мулдахметов М.З. проф., академик (Казахстан)
Мансуров З.А. проф. (Казахстан)
Наурызбаев М.К. проф. (Казахстан)
Рудик В. проф., академик (Молдова)
Рахимов К.Д. проф. академик (Казахстан)
Стрельцов Е. проф. (Беларусь)
Ташимов Л.Т. проф., академик (Казахстан)
Тодераш И. проф., академик (Молдова)
Халиков Д.Х. проф., академик (Таджикистан)
Фарзалиев В. проф., академик (Азербайджан)

«Известия НАН РК. Серия химии и технологии».

ISSN 2518-1491 (Online),

ISSN 2224-5286 (Print)

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, 2017

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

E d i t o r i n c h i e f

doctor of chemistry, professor, academician of NAS RK **M.Zh. Zhurinov**

E d i t o r i a l b o a r d:

Agabekov V.Ye. prof., academician (Belarus)
Volkov S.V. prof., academician (Ukraine)
Vorotyntsev M.A. prof., academician (Russia)
Gazaliyev A.M. prof., academician (Kazakhstan)
Yergozhin Ye.Ye. prof., academician (Kazakhstan)
Zharmagambetova A.K. prof. (Kazakhstan), deputy editor in chief
Zhorobekova Sh.Zh. prof., academician (Kyrgyzstan)
Itkulova Sh.S. prof. (Kazakhstan)
Mantashyan A.A. prof., academician (Armenia)
Praliyev K.D. prof., academician (Kazakhstan)
Bayeshov A.B. prof., academician (Kazakhstan)
Burkitbayev M.M. prof., academician (Kazakhstan)
Dzhusipbekov U.Zh. prof., corr. member (Kazakhstan)
Muldakhmetov M.Z. prof., academician (Kazakhstan)
Mansurov Z.A. prof. (Kazakhstan)
Nauryzbayev M.K. prof. (Kazakhstan)
Rudik V. prof., academician (Moldova)
Rakhimov K.D. prof., academician (Kazakhstan)
Streltsov Ye. prof. (Belarus)
Tashimov L.T. prof., academician (Kazakhstan)
Toderash I. prof., academician (Moldova)
Khalikov D.Kh. prof., academician (Tadjikistan)
Farzaliyev V. prof., academician (Azerbaijan)

News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Series of chemistry and technology.
ISSN 2518-1491 (Online),
ISSN 2224-5286 (Print)

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

The certificate of registration of a periodic printed publication in the Committee of Information and Archives of the Ministry of Culture and Information of the Republic of Kazakhstan N 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, 2017

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 6, Number 426 (2017), 75 – 80

A.K. Zharmagambetova¹, A.S. Auyezkhanova¹, S.N. Akhmetova¹, G.I. Jardimalieva²¹D. Sokolskii Institute of Fuel, Catalysis & Electrochemistry, Almaty, KazakhstanE-mail: a.assemgul@mail.ru;²Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Russia**OXIDATION OF CYCLOHEXANE AND N-OCTANE TO KETONES
AND ALCOHOLS UNDER MILD CONDITIONS**

Abstract. PHMG-containing iron, chromium and manganese catalysts fixed on montmorillonite of the Taganskii support (MMT) were synthesized for the liquid-phase oxidation of cyclohexane with hydrogen peroxide under mild conditions. The surface of the support was modified with water-soluble polymer - polyhexamethyleneguanidine (PHMG). Method of preparing the catalysts excludes step of reduction and calcination. By spectrophotometry the fixing of the active phase on the surface of the polymer-modified support was shown.

Previously, the process of hydrogen peroxide decomposition on the developed supported polymer-metal complexes was carried out. The synthesized catalysts showed activity in the decomposition reaction of H₂O₂ under mild conditions. Liquid-phase oxidation of cyclohexane and n-octane with hydrogen peroxide was carried out at a reaction temperature of 40°C and atmospheric pressure. Analysis data on the oxidation of hydrocarbons on the developed PHMG-modified bimetallic catalysts showed that the highest degree of hydrocarbon conversion observed on 10%Fe-Cr(1:1)-PHMG-MMT catalyst. By varying the nature of the solvent (acetonitrile + water and acetone + water), an increase in hydrocarbon conversion and selectivity of the process was achieved. When a water-acetone mixture is used as a solvent, the conversion of cyclohexane to cyclohexanol (COL) and cyclohexanone (CON) on 10%Fe-Cr(1:1)-PHMG-MMT reaches a maximum value and is 51.4%. The degree of n-octane conversion is 48.7%.

Key words: polymer-modified catalysts, hydrogen peroxide, oxidation, cyclohexane, montmorillonite.

Introduction

Oxidation reactions constitute an important group of processes in organic chemistry, but the toxicity of many commonly used oxidants and the need for the solvent are the main obstacles for further development of the technology [1-5]. One disadvantage of the process is the low selectivity. The search for new methods of oxidation in organic chemistry, and the use of "friendly" to the environment of solvents and oxidizing agents is relevant [6, 7]. In this regard, heterogenizing oxidation on catalysts with non-toxic hydrogen peroxide as the oxidant is a promising method of converting of hydrocarbons to a specific product [8-20].

The use of metal complexes immobilized on polymer-modified supports, as catalysts in oxidation of hydrocarbons is of great interest. The catalyst chemically tied with the support has improved stability and relieve the separation of the products after the reaction. The role of polymer is to stabilize the active phase.

In this regard, in the present work the catalytic properties of supports PHMG-modified catalysts of transition metals (iron, chromium and manganese) in the liquid-phase oxidation of cyclohexane and n-octane with hydrogen peroxide were studied.

The oxidation of cyclohexane with hydrogen peroxide conducted in a mixture of acetonitrile or acetone with water at a temperature of 40°C and atmospheric pressure.

The experimental part

Method of catalysts preparation based on the modification of the natural support (montmorillonite) the polymer with subsequent consolidation of the active phase. To obtain the active phase of the catalysts

were used salts of manganese ($\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), iron (FeCl_2), and chromium (KCrO_4). The polymer-modifier – polyhexamethyleneguanidine (PHMG).

Catalysts were synthesized by the developed technique by mixing an aqueous solution of the polymer with the support, with the addition of aqueous solutions of metal salts. The resulting catalyst was dried at room temperature in air.

The concentration of metal ions in the catalyst was determined on spectrophotometer SF-2000 (Russia, 2015) from the calibration curve. Calibration was performed using a series of standard solutions of iron, chromium and manganese.

The activity of prepared catalysts in the decomposition of hydrogen peroxide was studied by the volumetric method at the rate of release of oxygen. A portion of the catalyst (0.03 g) in 5 ml of acetonitrile (acetone) and 5 ml of water were placed in a thermostated glass flask connected to a burette. In their experiments, the supply of H_2O_2 was carried out by a one-step introduction of the calculated amount of 0.9 ml of a 30% aqueous solution. The hydrogen peroxide concentration was determined with refractive index.

The oxidation reaction was carried out in a mixture of acetonitrile or acetone with water. In the catalysate obtained after decomposition of hydrogen peroxide, catalyst (0.03 g), a solution of water with acetonitrile or acetone in the ratio of 50:50, cyclohexane or n-octane (0.3 ml), 30% hydrogen peroxide (0.9 ml) were added to the initial reagents. The reaction temperature of 40 ° C, pressure - atmospheric. The reaction duration 240 minutes for cyclohexane and 360 min for n-octane.

Analysis of the reaction products was performed on a chromatograph Khromos GC-1000 (“Khromos”, Russia) with a flame ionization detector in isothermal mode, using a capillary column BP21 (FFAP) with a polar phase (PEG modified nitroterephthalate) of length 50 m and internal diameter 0.32 mm. The column was maintained temperature of 40°C, the temperature in the evaporation chamber was 200°C, the support gas was the helium, the volume of injected sample 0.2 mkl.

Results and discussion

10% bimetallic PGMG-modified Mn-Cr and Fe-Cr systems supported on montmorillonite (MMT) were synthesized.

The fullness of the deposition of the active phase on PHMG-modified support were recorded on a spectrophotometer SF-2000 at a calibration curve. It was shown the formation of the catalytic systems with the content of the active phase of ~ 10%.

Liquid-phase oxidation of cyclohexane and n-octane with hydrogen peroxide includes two parallel competing reactions – catalytic oxidation of activated hydrocarbons with oxygen with the formation of the desired products and the stoichiometric decomposition of H_2O_2 into water and inactive molecular oxygen which leaves the system in the form of gas.

The data of chromatographic analysis showed the formation in the case of cyclohexane – cyclohexanone and cyclohexanol, in the case of n-octane – ketones and alcohols.

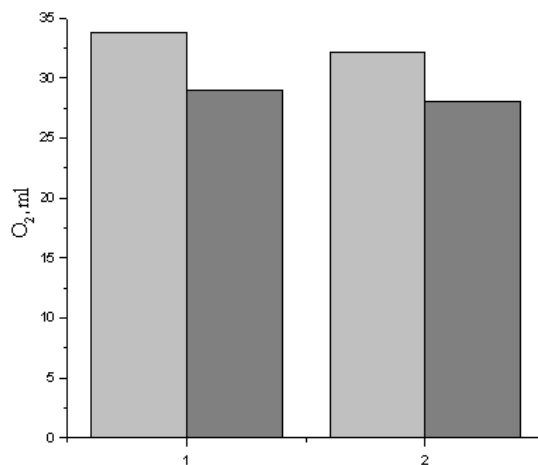
The first stage the process of decomposition of hydrogen peroxide on the developed catalysts was carried out (figures 1 and 2).

It should be noted that the amount of oxygen released in the process of oxidation of cyclohexane on PHMG-modified catalysts is lower than in the decomposition of H_2O_2 (figures 1 and 2). This fact implies a process of oxidation of cyclohexane at atmospheric pressure on the developed catalysts.

When comparing the influence of the solvent response to the output products of the oxidation reaction it has been shown that the application of acetone as solvent increases the conversion of cyclohexane and n-octane more than 2 times. That is associated with the presence of acetic acid, acting as promoter of the reaction when carrying out the oxidation of acetone.

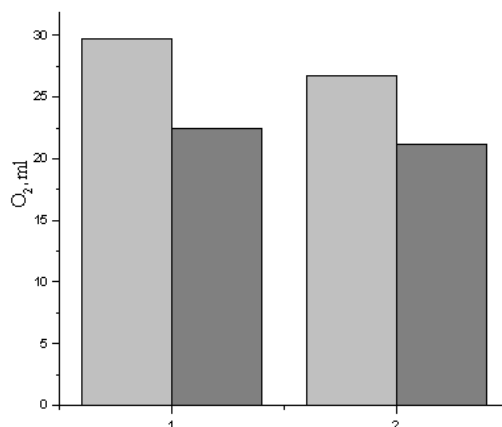
From the literature it is known that the presence in the solvent of acetic acid (which was discovered during studies of the oxidation process) contributes to the suppression of the competitive reaction of recombination of atomic oxygen in molecular, at the cost by increasing the rate of formation of oxidation products of cyclohexane.

The oxidation of cyclohexane optimal values of conversion obtained for 10% Fe-Cr(1:1)-PHMG-MMT catalyst and is 51.4%. The selectivity of the process by ketone ranges is 63,8%-88,6%.



Conditions of the experiments: H₂O₂ = 0.9 ml, Acetonitrile - 5 ml, m_{kat} = 0.03 g, C₆H₁₂ – 0.3 ml, T=40°C, P= 1 atm, 240 min.

Figure 1 - Number of released oxygen during the decomposition of hydrogen peroxide and in the oxidation of cyclohexane on synthesized catalysts in acetonitrile: 1 – 10% Fe-Cr(1:1)-PHMG/MMT; 2 – 10% Mn-Cr(1:1)-PHMG/MMT



Conditions of the experiments: H₂O₂ = 0.9 ml, Acetone - 5 ml, m_{kat} = 0.03 g, C₆H₁₂ – 0.3 ml, T=40°C, P= 1 atm, 240 min.

Figure 2 - Number of released oxygen during the decomposition of hydrogen peroxide and in the oxidation of cyclohexane on synthesized catalysts in acetone:

1 – 10% Fe-Cr(1:1)-PHMG/MMT; 2 – 10% Mn-Cr(1:1)-PHMG/MMT

In the case of n-octane, has a smaller reactivity, were obtained lower values of conversion. The degree of conversion of hydrocarbons in aqueous-acetone medium is higher than in a solution of acetonitrile and reaches of 48.7% for 10% Mn-Cr(1:1)-PHMG-MMT.

Table 1 – Liquid-phase oxidation of cyclohexane on 10% synthesized bimetallic catalysts

The catalysts	The reaction products, %		The conversion, %	S, %
	CON, %	COL, %		
Water-acetonitrile medium				
Mn-Cr-PHMG-MMT	10,5	3,7	14,2	S _{CON} -73,9 S _{COL} -26,1
Fe-Cr-PHMG-MMT	25,2	14,3	39,5	S _{CON} -63,8 S _{COL} -36,2
Water-acetone medium				
Mn-Cr-PHMG-MMT	26,5	3,4	29,9	S _{CON} -88,6 S _{COL} -11,4
Fe-Cr-PHMG-MMT	38,3	13,1	51,4	S _{CON} -74,5 S _{COL} -25,5

It should be noted that the values for the conversion of n-octane on both catalysts have similar values. For the 10% Mn-Cr(1:1)-phmg-MMT catalyst – 48,7%, for 10% Fe-Cr(1:1)-phmg-MMT - 43,0%.

Table 2 - Liquid – phase oxidation of n-octane on the 10% synthesized bimetallic catalysts

The catalysts	Продукты реакции, %		The conversion, %	S, %
	Σ ketones	Σ alcohols		
acetonitrile+water				
1Mn-Cr-ПГМГ-MMT	23,3	3,1	26,4	$S_{\Sigma \text{ketones}} - 88,3$
Fe-Cr-ПГМГ-MMT	27,3	10,8	38,1	$S_{\Sigma \text{ketones}} - 71,7$
acetone +water				
Mn-Cr-ПГМГ-MMT	12,9	35,8	48,7	$S_{\Sigma \text{alcohols}} - 73,5$
Fe-Cr-ПГМГ-MMT	15,4	27,6	43,0	$S_{\Sigma \text{alcohols}} - 64,1$

The results obtained by the oxidation of cyclohexane and n-octane showed that the use of a mixture of acetone with water leads to increased conversion of substrates to oxygen-containing compounds. In the presence of the solvent the activity of PHMG-modified bimetallic catalysts increases.

Thus, a mixture of acetone with water is a promising solvent for the implementation of the oxidation of cyclohexane and n-octane with hydrogen peroxide under mild conditions, in the presence of which can be achieved with high values of conversion of the substrate.

Conclusions

Thus, supported on montmorillonite PHMG-modified catalysts of iron, chromium and manganese were synthesized with a content of active phase in the amount of 10%. The catalytic properties of PHMG-modified catalysts in the decomposition reactions of hydrogen peroxide and liquid-phase oxidation of cyclohexane and n-octane at 40°C and atmospheric pressure were studied.

It is shown that the developed catalytic systems are promising for the production of oxygenated compounds (alcohols and ketones).

By varying the nature of the solvent (acetonitril+water and acetone+water) improving the conversion of hydrocarbons and selectivity of the process was achieved. When used as solvent of water-acetone mixture, the highest conversion (51,4%) was obtained in the presence of PHMG-stabilized iron-chromium catalyst supported on montmorillonite. The degree of conversion of n-octane - 48.7%.

The work was performed under the research grant "Development of processes of gaz and petrochemistry products production based on oxidation reactions" (0330/GF4).

REFERENCES

- [1] V. Mahdavi, H. R. Hasheminasab. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **2015**, 51, 53-62 (in Eng.).
- [2] A.Singh, A. Agarwala, K. Kamaraj, D. Bandyopadhyay. *Inorganica Chimica Acta*, **2011**, 372, 295-303 (in Eng.).
- [3] M. G. Mahmoodlu, N. Hartog, S. M. Hassanizadeha, A. Raoof. *Chemosphere*, **2013**, 91, 1534-1538 (in Eng.).
- [4] P. M. Machado, L. M. Lube, M.D. Tiradentes. *Applied Catalysis A: General*, **2015**, 507, 119-129 (in Eng.).
- [5] Y.Hu, J. Wang, R. Zhao, Y. Liu, R. Liu, Y. Li. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, **2009**, 17, 407-411 (in Eng.).
- [6] M. Rezaei, A. N. Chermahini, H. A. Dabbagh. *Chemical Engineering Journal*, **2017**, 314, 515-525 (in Eng.).
- [7] S. M. Hosseini, H. Hosseini-Monfared, V. Abbasi, M.R. Khoshroo. *Inorganic Chemistry Communications*, **2016**, 67, 72-79 (in Eng.).
- [8] X. Liu, M. Conte, M. Sanka. *Applied catalysis A: General*, **2015**, 504, 373-380 (in Eng.).
- [9] P. Khirsariya, R. K. Mewada. *International Journal of Engineering Development and Research*, **2014**, 2, 4, 2014, 3911-3914 (in Eng.).

- [10] Ch. K. Modi, P. M. Trivedi. *Arabian Journal of Chemistry*, **2017**, 10, 1452-1459 (in Eng.).
- [11] Md. Eaqub Ali, Md. Motiar Rahman, Shaheen M. Sarkar. *Journal of Nanomaterials*, **2014**, 2014, 1-23 (in Eng.).
- [12] A. Sivaramakrishna, P. Suman, E.V. Goud, S. Janardan, C. Sravani, C.S. Yadav, H.S. Clayton. *Res. Rev. Mater. Sci. Chem.*, **2015**, 1, 75-103 (in Eng.).
- [13] Telma F.S. Silva, M. Fátima Guedes da Silva, Gopal S. Mishra, Luísa M.D.R.S. Martins, Armando J.L. Pombeiro. *Journal of Organometallic Chemistry*, **2011**, 696, 1310-1318 (in Eng.).
- [14] M.N. Cele, H.B. Friedrich, M.D. Bala. *Molecular Catalysis*, **2017**, 427, 39-44 (in Eng.).
- [15] E. Kadwa, H. B. Friedrich, M.D. Bala. *Inorganica Chimica Acta*, **2017**, 463, 112-117 (in Eng.).
- [16] M. N.Cele, H. B.Friedrich, Muhammad D.Bala. *Catalysis Communications*, **2014**, 57, 99-102 (in Eng.).
- [17] P. Khirsariya, R. K. Mewada. *International Journal of Engineering Development and Research*, **2014**, 2, 3911-3914 (in Eng.).
- [18] G. Huang, Y.-An Guo, H. Zhou, Shu-Kai Zhao, S.-Y. Liu, Ai-P. Wang, J.-F. Wei. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2007**, 273, 144-148 (in Eng.).
- [19] G. Huang, Y.An. Guo. *Chinese Journal of Catalysis*, **2005**, 26, 765-768 (in Eng.).
- [20] J. Tong, Z. Li, C. Xia. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2005**, 231, 197-203 (in Eng.).

ӘОЖ: 542.943.7:546.215

¹А.К. Жармагамбетова, ¹А.С. Ауезханова, ¹С.Н. Ахметова, ²Г.И. Джардималиева

¹Д.В. Сокольский атындағы Жанармай, катализ және электрохимия институты, АҚ, Алматы қ., Қазақстан;
²Ресей ғылым академиясының Химиялық физика мәселелері институты, Черноголовка, Ресей

ЖҰМСАҚ ЖАҒДАЙДА ЦИКЛОГЕКСАН МЕН Н-ОКТАНДЫ КЕТОНДАР МЕН СПИРТТЕРГЕ ДЕЙІН ТОТЫҚТЫРУ

Аннотация. Жұмсақ жағдайда сутек асқын тотығымен циклогексан мен н-октанды сұйық-фазалық тотықтыру үрдісі үшін құрамында темір, хром, марганец, ПГМГ бар Таған кен орнынан алынған монтмориллонитқа (ММТ) бекітілген катализаторлар синтезделген. Тасымалдағыштың беттік қабаты суда еритін полимер полигексаметиленгуанидпен (ПГМГ) модифицирленген. Катализаторларды дайындау әдістемесі қалпына келтіру мен қыздыру сатыларының болмайтындығын көрсетті. Спектрофотометр мәліметтері тасымалдағышпен модифицирленген полимердің беттік қабатына белсенді фазаның бекітілгендігін растады.

Алдын-ала дайындалған бекітілген полимер-металды комплекстерге сутек асқын тотығының ыдырау үрдісі жүзеге асырылады. Синтезделген катализаторлар жұмсақ жағдайда H_2O_2 ыдырау реакциясында белсенділік көрсетті. Циклогексан мен н-октанды сутек асқын тотығымен сұйық-фазалық тотықтыру 40°C температура мен атмосфералық қысымда жүргізілді. Дайындалған ПГМГ-модифицирленген биометалды катализаторларда көмірсутектерін тотықтыру бойынша алынған мәліметтерін талдау көмірсітектердің айналу деңгейінің жоғары мәні 10% Fe-Cr (1:1)-ПГМГ-ММТ катализаторында байқалатындығы көрсетілді.

Еріткіш табиғатын (ацетонитрил+су мен ацетон+су) өзгерту кезінде көмірсутектердің конверсиясы мен үрдіс селективтілігі жоғарылады. Еріткіш ретінде сулы-ацетон қоспасын пайдалану кезінде циклогексанның конверсиясы 10% Fe-Cr(1:1)-ПГМГ-ММТ катализаторында максималды мәнге ие болды және 51,4% құрайды. н-Октан айналу деңгейі – 48,7% құрайды.

Тірек сөздер: полимер-модифицирленген катализаторлар, сутек асқын тотығы, тотығу, циклогексан, монтмориллонит.

УДК 542.943.7:546.215

¹А.К. Жармагамбетова, ¹А.С. Ауезханова, ¹С.Н.Ахметова, ²Г.И. Джардималиева

¹АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского», Алматы, Казахстан;
²Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

ОКИСЛЕНИЕ ЦИКЛОГЕКСАНА И Н-ОКТАНА ДО КЕТОНОВ И СПИРТОВ В МЯГКИХ УСЛОВИЯХ

Аннотация. Синтезированы ПГМГ-содержащие катализаторы железа, хрома и марганца, нанесенные на монтмориллонит Таганского месторождения (ММТ), для процесса жидкофазного окисления циклогексана и н-октана пероксидом водорода в мягких условиях. Поверхность носителя модифицировали водорастворимым полимером – полигексаметиленгуанидином (ПГМГ). Методика приготовления катализаторов

исключает стадии восстановления и прокаливания. Данные спектrophотометрии подтвердили закрепление активной фазы на поверхности модифицированного полимером носителя.

Предварительно осуществлялся процесс разложения пероксида водорода на разработанных нанесенных полимер-металлических комплексах. Синтезированные катализаторы проявили активность в реакции разложения H_2O_2 в мягких условиях. Жидкофазное окисление циклогексана и н-октана пероксидом водорода проводили при температуре реакции $40^\circ C$ и атмосферном давлении. Анализ данных по окислению углеводородов на разработанных ПГМГ-модифицированных биметаллических катализаторах показал, что наибольшая степень превращения углеводородов наблюдается на 10%Fe-Cr(1:1)-ПГМГ-ММТ катализаторе.

При варьировании природы растворителя (ацетонтирил+вода и ацетон+вода) было достигнуто повышение конверсии углеводородов и селективности процесса. При использовании в качестве растворителя водно-ацетоновой смеси конверсия циклогексана в циклогексанол (ЦОЛ) и циклогексанон (ЦОН) на 10%Fe-Cr(1:1)-ПГМГ-ММТ достигает максимального значения и составляет 51,4%. Степень превращения н-октана - 48,7%.

Ключевые слова: полимер-модифицированные катализаторы, пероксид водорода, окисление, циклогексан, монтмориллонит.

Сведения об авторах:

Жармагамбетова Алима Кайнекеевна - доктор химических наук, профессор, заведующая лабораторией, АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского». Адрес работы: 050010, Алматы, Кунаева 142, тел. 8(727)2916972, zhalima@mail.ru;

Ауезханова Асемгуль Сейтхановна - кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник, АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского». Адрес работы: 050010, Алматы, ул. Кунаева 142, тел. 8(727)2916972, a.assemgul@mail.ru;

Ахметова Сандугаш Нурболовна - ведущий инженер, АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского». Адрес работы: 050010, Алматы, ул. Кунаева 142, тел. 8(727)2916972, merlot2014@mail.ru;

Джардималиева Гульжиан Искаковна - д.х.н., зав. лабораторией металлополимеров Института проблем химической физики РАН, Черногловка, Россия.

МАЗМҰНЫ

<i>Кайралиева Т., Айдарова С.Б., Миллер Р.</i> Тамшылар мен көпіршіктер сұлбасын талдау арқылы беттік керілуді өлшеу әдісімен беттік-активті заттардың адсорбциялық параметрлерін анықтау	5
<i>Ахметқалиева М.Ш., Сасықова Л.Р., Әубәкіров Е.А., Жұмақанова А.С., Сендивелан С.</i> «Полковничий» аралындағы ашықкаштанды топырақ құрамынан мырыш және қорғасын мөлшерін зерттеу.....	11
<i>Жәкірова Н.Қ., Сасықова Л.Р., Әубәкіров Е.А., Қадірбеков Қ.А., Жұмақанова А.С., Сендивелан С.</i> Гетерополиқышкылдар негізіндегі крекинг катализаторы.....	16
<i>Абилова Ж.А., Байсеитова А.М., Жеңіс Ж. Bergeia Crassifolia</i> химиялық құрамын зерттеу.....	24
<i>Бишимбаева Г.Қ., Трофимов Б.А., Прозорова Г.Ф., Жұмабаева Д.С., Малькина А.Г., Коржова С.А., Налибаева А.М., Қыдырбаева Ұ.О.</i> Мұнайды күкіртсіздендіруде алынған ілеспелі күкірт негізінде күкірт-полимерлі композиттердің синтезінің өзіндік технологиясы	31
<i>Бишимбаева Г.Қ., Прозорова Г.Ф., Налибаева А.М., Сәкибаева С.А., Турбекова Г.З., Коржова С.А., Қыдырбаева Ұ.О.</i> Мұнай-газ өңдеуінің ілеспелі күкірт негізінде алынған полимерлі күкірттің резецке өндірісінде қолдану мүмкіндіктері.....	39
<i>Дарменбаева А.С., Жармағамбетова А.К., Ауезханова А.С., Джумекеева А.И., Эль-сайд Негим.</i> Полиакриламидпен тұрақтанған отырғызылған Pd-Ag катализаторын синтездеу және каталитикалық қасиеттері	46
<i>Шоманова Ж.К., Сафаров Р.З., Ауезханова А., Жумаканова А.С., Носенко Ю.Г., Тлеулесов А.К., Ларичкин В.В.</i> Феррокорытпа өндірісінің қалдықтардан құрастырылған композиттік катализаторларды циклогексан тотығуы процесі негізінде зерттеу.....	55
<i>Кенжалиев Б.К., Койжанова А.К., Седельникова Г.В., Суркова Т.Ю., Камалов Э.М., Ерденова М.Б., Магомедов Д.Р.</i> Алтын өндіру фабрикаларының флотация қалдықтарынан алтынды бөліп алу	62
<i>Шамбилова Г. Қ., Абдықадыров Б. К., Ажғалиев М. Н., Аманов Н.К.</i> Полимер- N-метилморфолин-N-оксид жүйесінің фазалық тепе-теңдігі мен морфологиялық ерекшеліктері.....	70
<i>Жармағамбетова А.К., Ауезханова А.С., Ахметова С.Н., Джардималиева Г.И.</i> Жұмсақ жағдайда циклогексан мен Н-октанды кетондар мен спирттерге дейін тотықтыру	75
<i>Василина Г.К., Мойса Р.М., Абильдин Т.С., Есемалиева А.С., Қуанышова С.Д.</i> Табиғи цеолиттердің құрылымының олардың қышқылдық қасиеттеріне әсері.....	81
<i>Жұмаділлаева С.А., Баешов Ә.Б., Алтынбекова М.О., Абжалов Б.С., Зайков Ю.П.</i> Қымыздық қышқылының гидразинолиз реакциясын сульфохышқылды катионит қатысында зерттеу.....	87
<i>Дюсебаева М.А., Жаймухамбетова Л.Н., Жеңіс Ж., Айша Х.</i> 5-(2,4-дихлорфенил)-1,3,4-оксадиазол-2-тиолдың синтезі және түрлендірулері	92
<i>Дормешкин О.Б., Кенжибаева Г.С., Шалатаев С.Ш., Жантасов Қ.Т., Шапалов Ш.Қ., Жантасова Д.М.</i> Глифосатты алу мақсатымен фосфорды шығарып алу үшін фосфор шламын гидравликалық жіктелім үрдісін зерттеу	97
<i>Силачёв И.Ю.</i> СССР-Қ реакторын пайдалана отырып, компараторлық қнат арқылы фосфат шикізатында және оны қайта өңдеу өнімдерінде сирекжерлік металдар мөлшерін анықтау.....	103
<i>Дормешкин О.Б., Шалатаев С.Ш., Жантасов Қ.Т., Шапалов Ш.Қ., Жантасова Д.М., Алтыбаев Ж.М.</i> Глифосат алу өндірісінің хал-жағдайымен шикізат ресурстары.....	115

СОДЕРЖАНИЕ

<i>Кайралиева Т., Айдарова С., Миллер Р.</i> Адсорбционные параметры ПАВ (поверхностно-активного вещества), установленные измерением данных поверхностного натяжения методом анализа профиля капель и пузырьков.....	5
<i>Ахметкалиева М.Ш., Сасыкова Л.Р., Аубакиров Е.А., Жумаканова А.С., Сендивелан С.</i> Исследование содержания цинка и свинца в светло-каштановых почвах на территории острова «Полковничий» (Казахстан).....	11
<i>Жакирова Н.К., Сасыкова Л.Р., Аубакиров Е.А., Кадирбеков К.А., Жумаканова А.С., Сендивелан С.</i> Катализаторы крекинга на основе гетерополикислот	16
<i>Абилова Ж.А., Байсеитова А.М., Женис Ж.</i> Исследование химического состава <i>Bergenia Crassifolia</i>	24
<i>Бишимбаева Г.К., Трофимов Б.А., Прозорова Г.Ф., Жумабаева Д.С., Малькина А.Г., Коржова С.А., Налибаева А.М., Кыдырбаева У.О.</i> Оригинальная технология синтеза серополимерных композитов на основе попутной серы обессеривания нефти.....	31
<i>Бишимбаева Г.К., Прозорова Г.Ф., Налибаева А.М., Сакибаева С.А., Туребекова Г.З., Коржова С.А., Кыдырбаева У.О.</i> Возможности использования модифицированной полимерной серы на основе попутной нефтегазовой серы в производстве каучука.....	39
<i>Дарменбаева А.С., Жармагамбетова А.К., Ауезханова А.С., Джумекеева А.И., Негим Эль-сайд.</i> Синтез и каталитические свойства нанесенных Pd-Ag катализаторов, стабилизированных полиакриламидом.....	46
<i>Шоманова Ж.К., Сафаров Р.З., Ауезханова А., Жумаканова А.С., Носенко Ю.Г., Тлеулесов А.К., Ларичкин В.В.</i> Изучение композитных катализаторов содержащих шлам ферросплавного производства в процессе окисления циклогексана.....	55
<i>Кенжалиев Б.К., Койжанова А.К., Седельникова Г.В., Суркова Т.Ю., Камалов Э.М., Ерденова М.Б., Магомедов Д.Р.</i> Доизвлечение золота из отвалных хвостов флотации золотоизвлекательных фабрик.....	62
<i>Шамбилова Г.К., Абдыкадыров Б.К., Ажгалиев М.Н., Аманов Н.К.</i> Фазовое равновесие и морфологические особенности систем полимер - N-метилморфолин-N-оксид	70
<i>Жармагамбетова А.К., Ауезханова А.С., Ахметова С.Н., Джардималиева Г.И.</i> Окисление циклогексана и N-октана до кетонов и спиртов в мягких условиях.....	75
<i>Василина Г.К., Мойса Р.М., Абильдин Т.С., Есемалиева А.С., Куаньшова С.Д.</i> Влияние структуры природных цеолитов на их кислотные характеристики.....	81
<i>Джумадуллаева С.А., Баешов А.Б., Алтынбекова М.О., Абжалов Б.С., Зайков Ю.П.</i> Исследование реакции гидразинолиза щавелевой кислоты в присутствии сульфокислотного катионита	87
<i>Дюсебаева М.А., Жаймухамбетова Л.Н., Женис Ж., Айша Х.</i> Синтез и превращение 5-(2,4-дихлорфенил)-1,3,4-оксадиазол-2-тиола	92
<i>Дормешкин О.Б., Кенжибаева Г.С., Шалатаев С.Ш., Жантасов К.Т., Шапалов Ш.К., Жантасова Д.М.</i> Исследование процесса гидравлической классификации фосфорного шлама с целью извлечения фосфора для производства глифосата	97
<i>Силачѳв И. Ю.</i> Определение содержания редкоземельных металлов в фосфатном сырье и продуктах его переработки компараторным ИНАА с использованием реактора ВВР-К	103
<i>Дормешкин О.Б., Шалатаев С.Ш., Жантасов К.Т., Шапалов Ш.К., Жантасова Д.М., Алтыбаев Ж.М.</i> Состояние производства и сырьевые ресурсы для получения глифосата.....	115

CONTENTS

<i>Kairaliyeva T., Aidarova S., Miller R.</i> Surfactant adsorption parameters determined from surface tension data as measured by drop and bubble profile analysis tensiometry.....	5
<i>Akhmetkaliyeva M.Sh., Sassykova L.R., Aubakirov Y.A., Zhumakanova A.S., Sendilvelan S.</i> Research of the content of zinc and lead in the light-chestnut soils on the territory of islands "Polkovnichii" (Kazakhstan).....	11
<i>Zhakirova N.K., Sassykova L.R., Aubakirov Y.A., Kadirbekov K.A., Zhumakanova A.S., Sendilvelan S.</i> Catalysts of cracking on the basis of heteropolyacids.....	16
<i>Abilova Zh.A., Baiseitova A.M., Jenis J.</i> Investigation of chemical constituents OF <i>Bergenia Crassifolia</i>	24
<i>Bishimbayeva G.K., Trofimov B.A., Prozorova G.F., Zhumabayeva D.S., Malkina A.G., Korzhova S.A., Nalibayeva A.M., Kydyrbayeva U.O.</i> Original technology of synthesis polymer sulfur composites on the base of by-product sulfur of the petroleum desulfurization.....	31
<i>Bishimbayeva G.K., Prozorova G.F., Nalibayeva A.M., Sakibaeva S.A., Turebekova G.Z., Korzhova S.A., Kydyrbayeva U.O.</i> Potential of use the modified polymeric sulfur based on the by- product petroleum sulfur in the rubber production.....	39
<i>Darmenbayeva A.S., Zharmagambetova A.K., Auyezkhanova A.S., Jumekeyeva A.I., Negim El-Sayed.</i> Synthesis and catalytic properties of supported polyacrylamide-stabilized Pd-Ag catalysts.....	46
<i>Shomanova Zh.K., Safarov R.Z., Auezhanova A., Zhumakanova A.S., Nosenko Yu.G., Tleulesov A.K., Larichkin V.V.</i> Study of composite catalysts containing sludge of ferroalloy production in the process of cyclohexane oxidation.....	55
<i>Kenzhaliev B.K., Koizhanova A.K., Sedelnikova G.V., Surkova T.Yu., Kamalov E.M., Erdenova M.B., Magomedov D.R.</i> Extraction of gold from flotation tails of gold-processing plant.....	62
<i>Shambilova G.K., Abdykadyrov B.K., Azhgaliev M.N., Amanov N.K.</i> Phase equilibrium and morphological features of polymer-N-methylmorpholine-N-oxide systems.....	70
<i>Zharmagambetova A.K., Auyezkhanova A.S., Akhmetova S.N., Jardimalieva G.I.</i> Oxidation of cyclohexane and n-octane to ketones and alcohols under mild conditions.....	75
<i>Vassilina G.K., Moisa R.M., Abildin T.S., Yessemaliyeva A.S., Kuanyshova S.D.</i> Effect of the structure of natural zeolites on their acidic characteristics.....	81
<i>Dzhumadullayeva S.A., Bayeshov A.B., Altynbekova M.O., Abzhalov B.S., Zaykov Y.P.</i> Reaction of hydrazinolysis of oxalic acids at presence of sulfonic acid cation exchanger	87
<i>Dyusebaeva M.A., Zhaimukhambetova L.N., Jenis J., Aisa H.</i> Synthesis and modification of 5-(2,4-dichlorophenyl)-1,3,4-oxadiazole-2-thiol.....	92
<i>Dormeshkin O.B., Kenzhibayeva G.S., Shalataev S.S., Zhantasov K.T., Shapalov Sh.K., Zhantasova D.M.</i> Investigation of the process of hydraulic classification of phosphorus slime to obtain the phosphorus for the production of glyphosates.....	97
<i>Silachyov I. Yu.</i> Phosphate raw material and its processing products analysis for rare earths by comparator INAA using reactor WWR-K.....	103
<i>Dormeshkin O.B., Shalataev S.S., Zhantasov K.T., Shapalov Sh.K., Zhantasova D.M., Altybayev Zh.M.</i> State of production and raw material resources for glyphosate obtaining.....	115

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/>

ISSN 2518-1491 (Online), ISSN 2224-5286 (Print)

Редакторы: *М. С. Ахметова, Т. А. Апендиев*
Верстка на компьютере *А.М. Кульгинбаевой*

Подписано в печать 03.12.2017.

Формат 60x881/8. Бумага офсетная. Печать – ризограф.

7,8 п.л. Тираж 300. Заказ 6.