

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**

2 (422)

**НАУРЫЗ – СӘУІР 2017 Ж.
МАРТ – АПРЕЛЬ 2017 г.
MARCH – APRIL 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., корр.-мүшесі (Қазақстан)
Бүркітбаев М.М. проф., корр.-мүшесі (Қазақстан)
Джусипбеков У.Ж. проф. корр.-мүшесі (Қазақстан)
Молдахметов М.З. проф., корр.-мүшесі (Қазақстан)
Мансуров З.А. проф. (Қазақстан)
Наурызбаев М.К. проф. (Қазақстан)
Рудик В. проф., академик (Молдова)
Рахимов К.Д. проф. корр.-мүшесі (Қазақстан)
Стрельцов Е. проф. (Белорус)
Тәшімов Л.Т. проф., корр.-мүшесі (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., чл.-корр. (Казахстан)
Буркитбаев М.М. проф., чл.-корр. (Казахстан)
Джусипбеков У.Ж. проф. чл.-корр. (Казахстан)
Мулдахметов М.З. проф., чл.-корр. (Казахстан)
Мансуров З.А. проф. (Казахстан)
Наурызбаев М.К. проф. (Казахстан)
Рудик В. проф., академик (Молдова)
Рахимов К.Д. проф. чл.-корр. (Казахстан)
Стрельцов Е. проф. (Беларусь)
Ташимов Л.Т. проф., чл.-корр. (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

Editor in chief

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

Editorial board:

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., corr. member (Kazakhstan)
Burkitbayev M.M. prof., corr. member (Kazakhstan)
Dzhusipbekov U.Zh. prof., corr. member (Kazakhstan)
Muldakhmetov M.Z. prof., corr. member (Kazakhstan)
Mansurov Z.A. prof. (Kazakhstan)
Nauryzbayev M.K. prof. (Kazakhstan)
Rudik V. prof., academician (Moldova)
Rakhimov K.D. prof., corr. member (Kazakhstan)
Streltsov Ye. prof. (Belarus)
Tashimov L.T. prof., corr. member (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 2, Number 422 (2017), 147 – 156

UDC 542.941.4; 547.546

L.R.Sassykova¹, U.N.Otzhan^{1*}, A.K.Kurmansitova¹, A.A.Serikkanov¹,
Y.A.Aubakirov¹, A.S.Zhumakanova², A.S.Kenzhebekov¹

¹al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan;

²D.V.Sokol'skii Institute of Fuel, Catalysis & Electrochemistry, Almaty, Kazakhstan

*e-mail: u.otzhan@gmail.com

COMPARATIVE HYDROGENATION OF AROMATIC NITROCOMPOUNDS IN LIQUID PHASE

Annotation. The aim of the work is a comparative study of the kinetics of reduction process of aromatic nitro compounds: nitrobenzene, nitrophenols, nitroanilines and p-nitrodiethylaniline to select the composition of the active catalyst and mild synthesis conditions. The hydrogenation of aromatic nitro compounds on Pd and Pd-Pt catalysts on different carriers in the liquid phase was investigated. Comparative hydrogenation of nitro compounds and nitro compounds in a mixture with the corresponding amine, the reaction product was carried out. The ratio of adsorption coefficients confirmed the assumption that the products of hydrogenation - amines, which have stronger tendency to be adsorbed on the catalyst surface than the initial hydrogenated compounds, can cause decrease in the reaction rate and reduce the amount of hydrogen. Comparative hydrogenation of nitro compounds with various structures in ethanol and iso-propanol revealed the decrease of the rate of reduction at transition from nitrobenzene to the nitroaniline, p-nitrodiethylaniline and p-nitrophenol. The applicable catalysts give an opportunity to synthesize amines at low quantities of catalysts under mild conditions (pressure of hydrogen - is not greater than 3.0 MPa, temperature of process - 273-343 K (nitrobenzene, p-nitroaniline, m-nitroaniline, p-nitrophenol, o-nitrophenol, 353-368 K (p-nitrodiethylaniline), to 89-99% of target products.

Keywords: hydrogenation, aromatic nitrocompounds, supported catalysts.

УДК 542.941.4; 547.546

Л.Р.Сасыкова¹, У.Н.Отжан^{1*}, А.К.Курманситова¹, А.А.Серикканов¹,
Е.А.Аубакиров¹, А.С.Жумаканова², А.С.Кенжебеков¹

¹Казахский Национальный Университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан;

² Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В.Сокольского, Алматы, Казахстан

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ГИДРИРОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ

Аннотация. Цель работы - сравнительное изучение кинетики процесса восстановления ароматических нитросоединений: нитробензола, нитрофенолов, нитроанилинов и п- нитродидиэтиланилина для выбора состава активного катализатора и мягких условий синтеза. Исследовано гидрирование ароматических нитросоединений на Pd и Pd-Pt катализаторах, нанесенных на различные носители, в жидкой фазе. Проведено сравнительное гидрирование нитросоединений и нитросоединений в смеси с соответствующим амином-продуктом реакции. Соотношение адсорбционных коэффициентов подтвердило предположение о том, что продукты гидрирования - амины, имеющие более сильную склонность к адсорбции на поверхности катализатора, чем исходные гидрируемые соединения, могут быть причиной уменьшения скорости процесса и снижения количества поглощенного водорода. При сравнительном гидрировании нитросоединений различного строения в этаноле и изо-пропаноле выявлено снижение скорости восстановления при переходе

от нитробензола к нитроанилинам, п-нитродидиэтиланилину и нитрофенолам. Применяемые катализаторы дают возможность синтезировать амины при низких количествах катализаторов в мягких условиях (давление водорода - не выше 3,0 МПа, температура процесса - 273-343 К (нитробензол, п-нитроанилин, м-нитроанилин, п-нитрофенол, о-нитрофенол), 353-368 К (п-нитродидиэтиланилин), до 89-99% целевых продуктов.

Ключевые слова: гидрирование, ароматические нитросоединения, нанесенные катализаторы.

Введение

Высокие реакционные свойства ароматических нитросоединений благодаря наличию нитрогрупп в сопряжении с электронной системой ароматического кольца обуславливает их широкое применение при синтезе огромного ассортимента различных соединений [1-7]. Синтез аминов реакцией гидрирования соответствующих нитросоединений в присутствии катализаторов - наиболее перспективный способ [8-10]. Одна из основных задач катализа и теоретической органической химии - это выяснение влияния химического строения гидрируемых веществ на скорость реакций, например, в случае присоединения к ним какой-либо функциональной группы, водорода, серы, азота или кислорода [11-13]. Поскольку химической реакции в гетерогенном катализе предшествует стадия адсорбции, то огромное количество открытий в области теории катализа связано с изучением структуры молекул и их адсорбцией на поверхности катализатора. Не вызывает сомнений, что существует связь между структурой адсорбированных молекул и химией координационных соединений, химией комплексов переходных металлов, являющимися активными компонентами каталитических систем для тех или иных реакций. Заместители в любой органической молекуле, а в данном случае - в молекуле ароматического нитросоединения, оказывают существенное воздействие как на распределение электронной плотности, так и на адсорбцию соединения на поверхности катализатора. Адсорбционная способность нитросоединения в зависимости от типа заместителя может либо снижаться, либо увеличиваться и по этой причине на поверхности катализатора будут меняться соотношения между реагентами на поверхности катализатора [14].

Реакция восстановления п-нитродидиэтиланилина (п-НДА) имеет большое практическое значение, так как продукт реакции п-аминодидиэтиланилин (п-АДА) (рис.1) после подкисления серной кислотой (при 203 К и рН>3) используется в фото- и кинопромышленности для обработки многослойных светочувствительных материалов (рис.2).

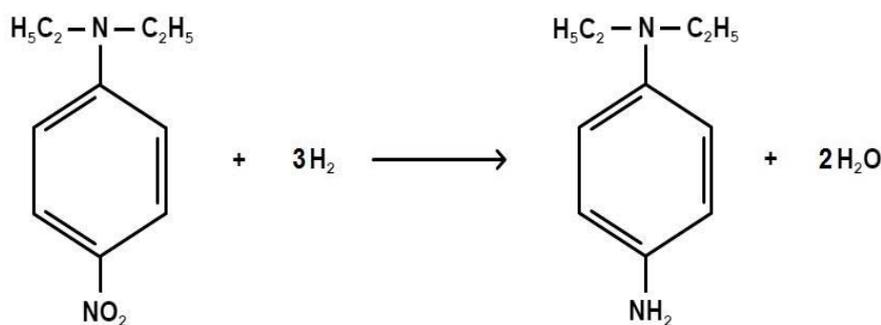


Рисунок 1 - Гидрирование п-НДА до соответствующего амина

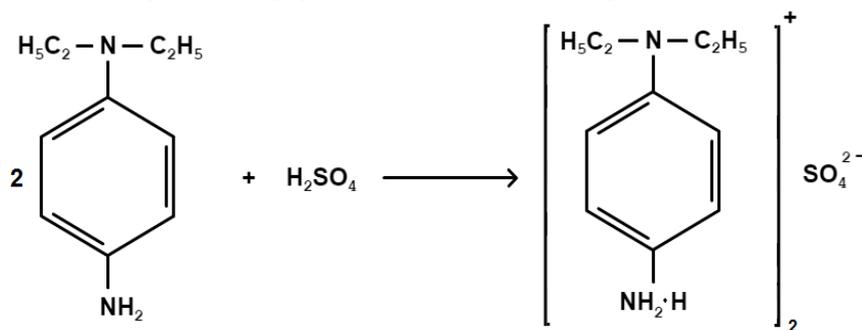


Рисунок 2- Взаимодействие п-НДА с серной кислотой с целью получения ценного продукта для фото- и кинопромышленности

В промышленности гидрирование п-НДА проводится в жестких условиях в метаноле на никелевых скелетных катализаторах, обладающих пирофорностью; реакция характеризуется длительностью и большим расходом катализатора. В литературе имеются единичные разрозненные источники об изучении гидрирования п-НДА, эти исследования не носят систематический характер, поэтому актуальным было осуществление реакции восстановления п-НДА в жидкой фазе с целью подбора высокоактивного непирофорного катализатора и мягких условий синтеза соответствующего амина.

Исследование кинетики и механизмов процессов восстановления ароматических нитросоединений в соответствующие амины, создание высокоэффективных селективных каталитических систем - это одно из актуальных направлений по созданию современных научных технологий. В частности, в настоящей работе было проведено исследование восстановления различных нитросоединений (нитроанилинов, нитрофенолов, нитробензола) в жидкой фазе на нанесенных металлических катализаторах в мягких условиях. Получаемые в результате гидрирования м-фенилендиамин (коричневый краситель для шерсти), п-фенилендиамин (черный краситель для шерсти), аминокфенолы - ценные полупродукты для синтеза кино- и фотоматериалов, красителей и лекарственных средств. Казахстан собственных предприятий для производства аминсоединений не имеет. Поэтому сравнительное изучение гидрирования нитроанилинов, нитрофенолов актуально и с теоретической, и с практической точки зрения для РК. В работе была также поставлена задача изучения влияния продукта реакции на отравление катализатора. Для этого проводилось сравнительное восстановление нитросоединений в смеси с соответствующими аминами (продуктами их восстановления).

Экспериментальная часть

При выполнении эксперимента применяли хроматографически чистые, подготовленные перегонкой в вакууме или перекристаллизацией нитробензол (НБ), пара-, орто-нитрофенолы (п-НФ, о-НФ), мета-нитроанилин (м-НА), пара-нитроанилин (п-НА) и п-нитродизетиланилин (п-НДА). Физико-химические показатели исходных соединений соответствовали справочным. В качестве растворителей использовали дистиллированную воду, спирты C₁-C₅ марки «ХЧ». Реакцию проводили с электролитическим водородом из баллона (99,8%), для газожидкостной хроматографии (ГЖХ) применяли гелий (99,992 %) из баллона.

Жидкофазную гидрогенизацию нитросоединений изучали при атмосферном давлении на установке с каталитическим реактором "утка". Также проводили процесс при повышенном давлении водорода на кинетических установках высокого давления на основе "утки" из стали X18H9T (рис.3) и на основе усовершенствованного автоклава Вишневецкого из титана [15, 16].

Для расчетов брали значения скоростей реакции по первым точкам и к моменту поглощения 1МН₂ водорода.

Селективность процесса вычисляли по формуле :

$$S_m = \frac{\text{Выход первичного амина} \cdot 100\%}{\text{Выход первичного амина} + \text{Выход побочных продуктов}}$$

Качественный и количественный анализ исходных соединений и продуктов реакции проводили методами ТСХ, ГЖХ, диазометрического титрования, вольтамперометрического титрования, осциллополярграфии [17]. Применяли ИК-спектроскопический метод анализа на «Specord JR-75» и «UR-20». В работе также использовали физико-химические методы исследования катализаторов (БЭТ, электронная микроскопия, РФА).

В работе использовали нанесенные на γ -Al₂O₃, уголь (С) различных марок, СаСО₃ (ракушечник) катализаторы на основе Pt и Pd. Катализаторы получали путем нанесения соответствующих соединений на носитель методом пропитки. Для предотвращения гидролиза при использовании PdCl₂ в раствор добавляли раствор NaCl. При синтезе Pd-Pt катализаторов в некоторых случаях применяли 2%-ный раствор Na₂CO₃.

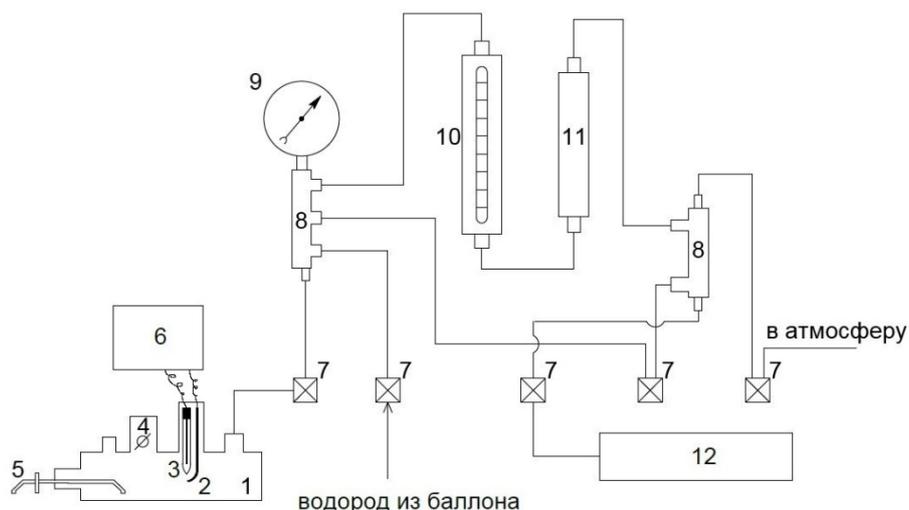


Рисунок 3- Установка для жидкофазной гидрогенизации при повышенном давлении на основе каталитической "утки":
 1- аппарат высокого давления «утка», 2-платиновый электрод, 3-хлорсеребряный электрод сравнения, 4-загрузочное отверстие, 5- кран-пробоотборник, 6-потенциометр, 7-вентили тонкой регулировки, 8- гребенки, 9- образцовый манометр, 10- измерительная бюретка, 11- уравнильная емкость, 12-буферная емкость

Результаты и их обсуждение

В результате исследования гидрирования п-НДА в каталитической "утке" выявлено, что изменение массы навески п-НДА не влияет на скорость реакции, значение начальной скорости реакции не зависит от количества гидрируемого вещества, т.е. порядок реакции по веществу - нулевой. Активность Pd катализаторов, нанесенных на C, выше, чем у образцов катализаторов, нанесенных на Al_2O_3 , что согласуется со снижением основности носителя, которая влияет на степень электронного взаимодействия металл-носитель. По снижению активности приготовленные катализаторы расположились в ряд : $Pd/C > Pd/CaCO_3 > Pd/\gamma-Al_2O_3$.

Высокая каталитическая активность катализаторов на основе Pd по сравнению с Ni катализатором позволила проводить реакцию в более мягких условиях. Проведены укрупненные испытания п-НДА в автоклаве на 2%Pd/C в метаноле при давлениях водорода 0,5-3,0 МПа (Табл.1).

Таблица 1 - Укрупненные испытания по гидрированию п-НДА (31, 5 г) в метаноле

Т, К	P_{H_2} , МПа	$q_{кат.}$, г	Выход амина, %*	Продолжительность реакции, мин.
2%Pd/C				
358	2,5	0,2	86	18,0
358	2,5	0,15	84	12,0
360	2,8	0,15	90,0	14,0
360	3,0	0,2	91,0	14,5
363	3,0	0,15	91,2	14,0
368	2,8	0,2	92,0	14,0
368	2,8	0,15	92,1	13,5
промышленный Ni - Рэнея				
358-372	2,5-3,0	1,0-1,2	83,5-84,1	35,0- 45,0

*- результат 5-ти параллельных опытов

Данные укрупненных испытаний показали высокую эффективность катализаторов на основе Pd по сравнению с промышленным Ni - Рэнея: увеличение выхода целевого продукта, сокращение продолжительности реакции, уменьшение расходов катализатора.

Гидрирование ароматических нитросоединений (НБ, НА, НФ) изучено в автоклаве при широком варьировании условий процесса. Наиболее подходящими катализаторами оказались этанол и изо-пропанол.

Форма кинетических кривых восстановления м-НА показала вероятное сильное отравление части поверхности катализатора продуктом реакции. Для подтверждения этого предположения были проведены опыты по совместному гидрированию м-НА и соответствующего амина - м-фенилендиамина (м-ФДА) - продукта восстановления (рис.4, Табл.2). при восстановлении смеси количество поглощенного водорода значительно теоретически рассчитанного. По-видимому, м-ФДА, адсорбируясь на поверхности катализатора не дает возможности доступа к поверхности водороду и гидрируемому веществу. Соотношение адсорбционных коэффициентов также показывают что м-ФДА имеет более сильную склонность к адсорбции на поверхности катализатора, чем исходное гидрируемое соединение - м-НА. Таким образом, данные исследования подтверждают предположение о том, что уменьшение скорости процесса и снижение количества поглощенного водорода может быть обусловлено влиянием присутствия продукта реакции.

Таблица 2 - Восстановление м-НА и м-НА в смеси с м-ФДА (из расчета на 800 см³ водорода) в эквивалентном количестве при 1,0 МПа, T=303 К. Катализатор- Pd-Cu/ γ -Al₂O₃ (0,05 г)

№ п/п	Объем поглощенного водорода, см ³	Начальная скорость реакции W, см ³ /min.		Соотношение адсорбционных коэффициентов b ₁ /b ₂
		М-НА	мНА+м-ФДА	
1	50	75,0	25,0	0,33
2	100	55,0	20,0	0,36
3	200	35,0	8,0	0,23
4	300	28,0	7,5	0,27
5	400	26,0	6,0	0,23
6	600	20,0	4,0	0,20
7	700	17,0	3,0	0,18

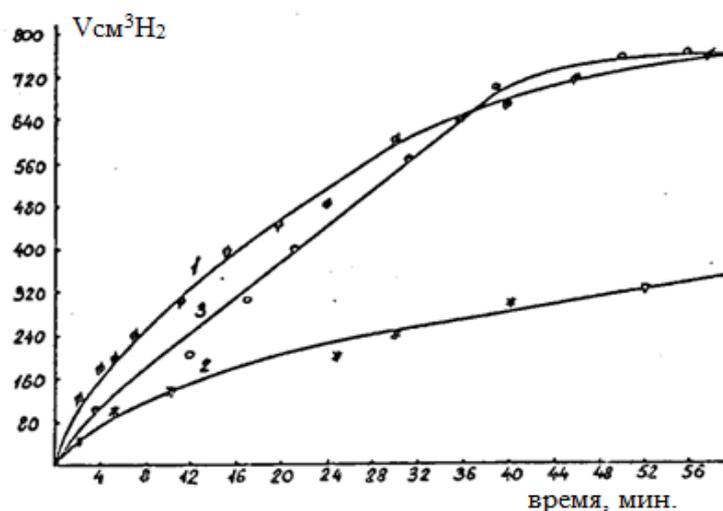


Рисунок 4- Кинетические кривые восстановления п-НА и смеси с п-ФДА в эквивалентном количестве в изо-пропаноле при P_{H₂}=1,0 МПа, T=303 К, A_{3H₂}=800 см³, q=0,1 г.

При исследовании гидрирования п-НФ было также, как и в случае м-НА, изучено влияние продукта реакции – п-аминофенола (п-АФ), вносимого в реакцию в эквивалентном количестве. При добавлении продукта- п-АФ скорость реакции и количество поглощенного водорода снижаются (Табл.3). Такое явление объясняется блокировкой поверхности катализатора продуктом реакции – п-АФ. В этом случае, как и при гидрировании м-НА в смеси с м-ФДА, соотношение величин b₁ и b₂ свидетельствует о более сильной адсорбции п-АФ по сравнению с п-НФ. Вероятно, п-НФ имеет меньше возможностей доступа к поверхности катализатора, так как поверхность катализатора уже в первые секунды реакции занята молекулами п-АФ, которые

быстро и легко адсорбируются на поверхности катализатора. Скорость реакции гидрирования п-НФ значительно снижается в присутствии п-АФ из-за отравления поверхности катализатора продуктом реакции. По величинам констант скорости с учетом адсорбционных коэффициентов видно, что скорость реакции постоянна, и это подтверждает предположение о нулевом порядке восстановления п-НФ по субстрату.

Таблица 3 - Восстановление п-НФ и п-НФ (из расчета на 400 см³ водорода) в смеси с п-АФ в эквивалентном количестве при 0,5МПа, Т=60⁰С Катализатор- Pd-Cu/ γ-Al₂O₃ (0,05 г)

№ п/п	Объем водорода, поглощенного из газовой фазы, см ³	Начальная скорость реакции W, см ³ /min.		Соотношение адсорбционных коэффициентов b ₁ /b ₂
		п-НФ	п-НФ+п-АФ	
1	100	85,0	20,0	0,23
2	150	72,0	16,0	0,22
3	180	65,0	13,5	0,21
4	250	56,0	12,0	0,21
5	300	34,0	7,7	0,22

Данные, полученные в работе, позволяют предположить механизм восстановления исследованных нитросоединений. При гидрировании о- и п-НФ, предположительно, вначале образуется соответствующее гидроксиламинопроизводное, которое сразу же превращается в хинонимин. Поскольку данный процесс протекает в очень короткий период времени, то эту частицу сложно регистрировать методом ГЖХ. После этого хиноидная группа очень быстро превращается в соответствующий аминифенол. Последняя реакция протекает значительно легче, чем превращение NO₂- группы в NH₂-группу.

В изученных условиях гидрирования, п-НА, вероятно, восстанавливается по следующей схеме:



При сравнительном гидрировании нитросоединений различного строения в этаноле и изопропанолу выявлено снижение скорости восстановления при переходе от НБ к НА, п-НДА и НФ. Исследованные нитросоединения по снижению начальной скорости гидрирования образуют ряд: НБ > п-НА > м-НА > п-НДА (п-НФ) >> о-НФ.

Таблица 4- Результаты укрупненных лабораторных испытаний п-НА, о-НФ, п-НФ

№ п/п	Гидрируемое нитросоединение, получаемый продукт (катализатор)	Выход, г*(%)	Расход катализатора, г	Температура опыта, К	Давление водорода, МПа	Продолжительность реакции, мин.
1	п-НФ, п-АФ (Pd/γ-Al ₂ O ₃)	114,0 (97,5%)	0,6	323-343	1,0-4,0	12-40
2	п-НФ, п-АФ (Pd-Pt/C)	105,1 (90%)	0,48	303-333	2,0-3,0	10-34
3	п-НФ, п-АФ (Pd/γ-Al ₂ O ₃)	116,9 (98,5%)	0,55	323-343	1,0-4,0	14-38
4	о-НФ, о-АФ (Pd/γ-Al ₂ O ₃)	112,0 (96%)	0,6	323-343	1,0-4,0	30-44
5	о-НФ, о-АФ (Pd-Cu/γ-Al ₂ O ₃)	116,0 (98%)	0,6	323-343	4,0-5,0	35-52
6	п-НА, п-ФДА (Pd/γ-Al ₂ O ₃)	110,8 (95,2)	0,5	303-333	2,0-3,0	10-29
7	п-НА, п-ФДА (Pd-Pt/γ-Al ₂ O ₃)	115,0 (98,7%)	0,5	323-343	1,0-4,0	12-22

*-Выход (г)-сумма 5-ти параллельных опытов

Значительное снижение скорости гидрогенизации ароматических нитросоединений при переходе в этом ряду от нитробензола к нитроанилину и далее к ароматическим нитрофенолам, вероятно, происходит из-за снижения адсорбционной способности *o*- и *p*-НФ, наиболее заметно это в случае с *o*-НФ. Вероятно, присутствие в молекуле заместителей ОН- группы (НФ) и NH₂- группы (НА) снижает скорость восстановления нитросоединений. По данным [18-20], аминогруппы-электронодоноры в молекуле повышают электронную плотность в нитрогруппах, и этот эффект проявляется более сильно в *p*-положении, по сравнению с *m*-положением.

Проведены укрупненные лабораторные испытания по синтезу *p*-ФДА, *o*- и *p*-АФ при оптимальных условиях процесса на самых эффективных и селективных катализаторах. Для испытаний гидрировали 50 г вещества в 200 мл растворителя (Таблица 7). Расход катализатора в этих исследованиях составлял 0,02-0,03% активного металла (Pd или Pd-Cu или Pd-Pt). Характеристики полученных продуктов (Ткип., Т пл., плотн.) соответствовали справочным.

Результаты таблицы 4 показывают, что при использовании сравнительно небольших количеств катализаторов (0,48-0,6 г катализатора при гидрировании 50 г ароматического нитросоединения) возможно получить высокие выходы аминов - 90-98,7%. При этом время процесса на биметаллических катализаторах при гидрировании веществ в идентичных условиях было ниже, чем в случае применения только монометаллического Pd-содержащего катализатора. При сравнении гидрирования укрупненных партий соединений выявлено, что процесс восстановления *p*-НА протекает быстрее, чем для *p*-НФ и, тем более, *o*-НФ. Следует отметить, что и при укрупненных испытаниях при использовании катализатора, нанесенного на уголь (Pd-Pt/C), было отмечено появление в пробах продукта также и 5-7% *o*-аминоциклогексанола. По этой причине выход целевого продукта - *p*-АФ был ниже ожидаемого (90%).

Синтезированные катализаторы изучены комплексом физико-химических методов. Установлено, что площадь поверхности синтезированных катализаторов, нанесенных на С, почти в 2 раза больше, чем поверхности катализаторов, нанесенных на γ -Al₂O₃. Поры катализаторов с носителем γ -Al₂O₃ имеют форму цилиндров, радиус которых в пределах 20-22 Å. Данные РФЭС показали, что палладий на угле полностью восстановлен до нуль-валентного состояния, тогда как на γ -Al₂O₃ палладий полностью не восстановлен. Энергия связи электронов Pd⁰ 3d_{5/2} Pd/ С составляет 336,5 эв, что соответствует Pd²⁺.

В табл.5 приведены некоторые характеристики образцов катализаторов.

Таблица 5 - Характеристики катализаторов по данным физико-химических исследований

№ п/п	Катализатор	S м ² /г	d частиц, нм	a, нм
1	Pd/ γ -Al ₂ O ₃	165,0	5-18	линии γ -Al ₂ O ₃
2	Pd/C	350,0	12-25	
3	Pd-Pt/ γ -Al ₂ O ₃	209,0	5-18	линии γ -Al ₂ O ₃
4	Pd-Pt/C	380,0	12-25	
5	Pd-Pt/ γ -Al ₂ O ₃	162,0	5-18	линии γ -Al ₂ O ₃
6	Pd-Cu/C	400,0	12-25	
7	Pd-Cu/ γ -Al ₂ O ₃	160,0	5-18	линии γ -Al ₂ O ₃

Методом сканирующей электронной микроскопии исследованы носитель Al₂O₃ и нанесенные на него катализаторы (рис.5). Общеизвестно, что при нанесении металлов на носитель структура носителя может меняться, и это изменение не зависит от того, есть ли на поверхности носителя один или два, три активных соединения, существует ли взаимодействия между предшественниками активной фазы или нет. Данные ЭМ показали, что структура носителя Al₂O₃ представляет собой игло-подобные кристаллические образования в пределах 250-280 Å.

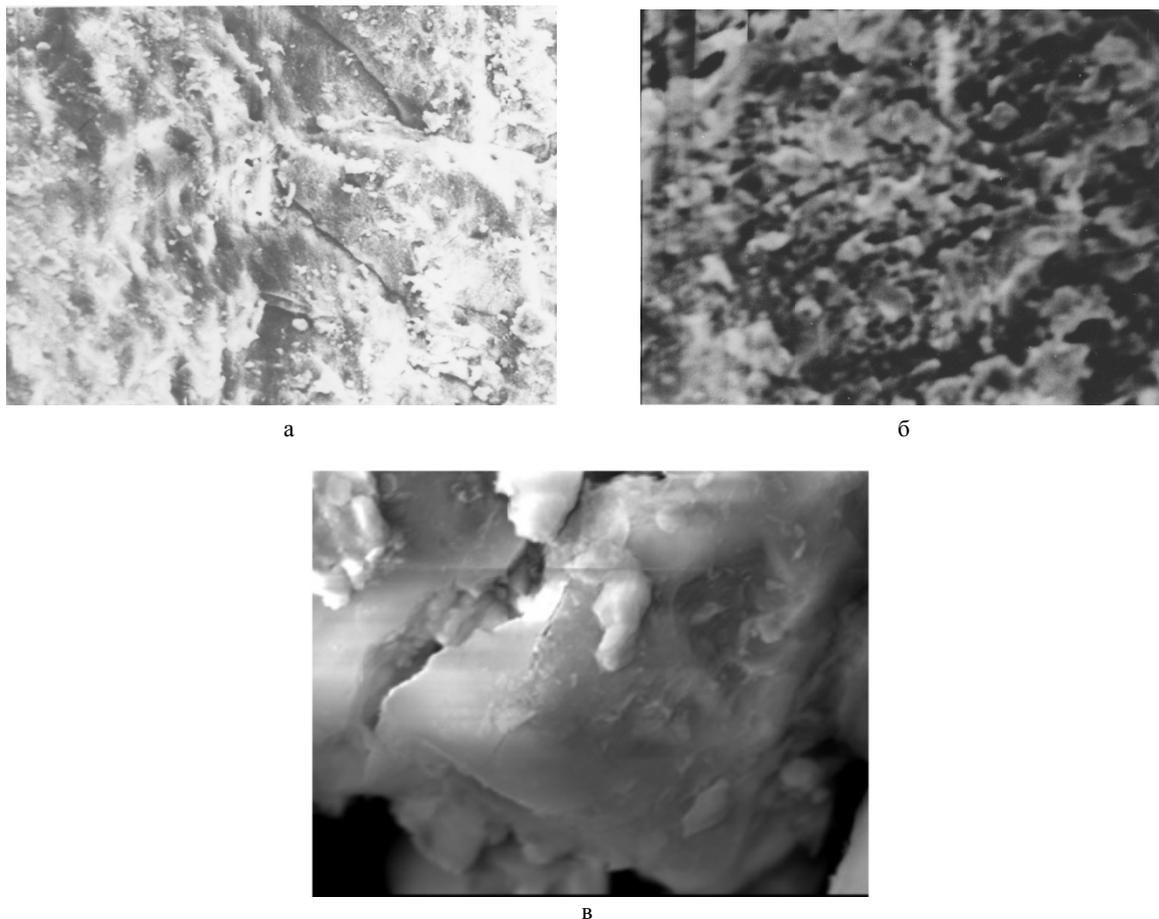


Рисунок 5 - ЭМ-снимки катализаторов: а- γ - Al_2O_3 , б- $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; в- 2% $\text{Pd-Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Данные ТПД водорода показывают, что для двух-компонентных металлических катализаторов на носителях число форм сорбированного водорода, характерное для каждого из компонентов активной фазы, не изменяется, но соотношения между формами водорода изменяются с варьированием состава катализатора. Выявлено, что водород с Pd-Pt -катализаторов, нанесенных на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, десорбируется в форме растворенного и прочно адсорбированного.

Выводы

Таким образом, осуществлено восстановление ароматических нитросоединений: нитробензола, *p*-нитродиэтиланилина, *p*- и *m*-нитроанилинов, *p*- и *o*-нитрофенолов на Pd и Pd-Pt катализаторах, нанесенных на различные носители, в жидкой фазе. Изучено сравнительное гидрирование нитросоединений и нитросоединений в смеси с соответствующим аминпродуктом реакции. Форма кинетических кривых восстановления *m*-НА и *p*-НФ показала сильное отравление части поверхности катализатора продуктом реакции. Соотношение адсорбционных коэффициентов показало, что продукты гидрирования - амины - имеет более сильную склонность к адсорбции на поверхности катализатора, чем исходные гидрируемые соединения. Экспериментальные данные подтвердили предположение о том, что уменьшение скорости процесса и снижение количества поглощенного водорода может быть обусловлено влиянием присутствия продукта реакции. При сравнительном гидрировании нитросоединений различного строения в этаноле и изо-пропаноле, выявлено снижение скорости восстановления при переходе от *НБ* к *НА*, *п-НДА* и *НФ*. Исследованные нитросоединения по снижению начальной скорости гидрирования образуют ряд: *НБ* > *п-НА* > *м-НА* > *п-НДА* (*п-НФ*) \gg *о-НФ*. Синтезированные катализаторы позволяют получать амины в мягких условиях (давление водорода - не выше 3, 0 МПа, температура процесса - 273-343 К (*НБ*, *п-НА*, *м-НА*, *п-НФ*, *о-НФ*, 353-368 К (*п-НДА*)), низких количествах катализаторов до 89-99% целевых продуктов.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Rojas H., Borda G., Reyes P., Brijaldo M., Valencia J. Liquid-phase hydrogenation of m-dinitrobenzene over platinum catalysts // *J. Chil. Chem. Soc.*, 56, № 3 (2011), pages.: 793-798.
DOI.http://dx.doi.org/10.4067/S0717-97072011000300016
- [2] Kovacic P., Somanathan R. Nitroaromatic compounds: Environmental toxicity, carcinogenicity, mutagenicity, therapy and mechanism // *J. Appl. Tox.*-2014.-34 (8).-P.810-824.
DOI.http://dx.doi.org/10.1002/jat.2980.
- [3] Sangeetha P., Shanthi K., Rama Rao K.S., Viswanathan B., Selvam P. Hydrogenation of nitrobenzene over palladium-supported catalysts-Effect of support // *Applied Catalysis A: General.*-2009.-353 (2).-P.160-165. DOI.10.1016/j.apcata.2008.10.044.
- [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] Бижанов Ф.Б., Сасыкова Л.Р., 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.
- [6] Abdullaev M.G., Gebekova Z.G. Hydrogenation of aromatic nitro compounds on palladium-containing anion-exchange resins // *Pet.Chem.*- 2016.-56.-P.146.
DOI.10.1134/S096554411602002X.
- [7] Obratsova, I.I., Eremenko, N.K., Simenyuk, G.Y. Bimetallic catalysts for the hydrogenation of aromatic nitro compounds // *Solid Fuel Chem.*-2012.-46.-P.364.
DOI.10.3103/S0361521912060109.
- [8] Turakova M., Salmi T., Eranen K., Warna J., Murzin D., Kralik M. Liquid phase hydrogenation of nitrobenzene // *Applied Catalysis A: General.*-2015.- 499.-66-76.
DOI.10.1016/j.apcata.2015.04.002.
- [9] Bertolacini R.J. Valence state of platinum-alumina catalysts // *Nature.*-1961.-V.92.-P.1179-1180.
- [10] 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.
- [11] Orozco J.M., Webb G., The adsorption and hydrogenation of benzene and toluene on alumina and silica- supported palladium and platinum catalysts // *J.Applied Catalysis.*- 1983.-1.- 67. doi:10.1016/0166-9834(83)80189-4.
- [12] Шмоница В.П. Влияние некоторых заместителей на каталитическое восстановление нитрогруппы на скелетном никеле и платиновой черни // *Каталитическое восстановление и гидрирование в жидкой фазе.*-Иваново.-1970.-С.8-17.
- [13] *Advances in Catalysis and Related Subjects.*Volume XVI.Edited by D.D.Eley Herman Pines Paul B Weisz, New York and London, 1966.-P.18-32.
- [14] Ашмор П. Катализ и ингибирование химических реакций. Пер. с англ.А.А.Слинкина, Москва: Мир, 1966.- С.151-237.
- [15] 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.С.-64-72.
- [16] Frolova O.A., Massenova A.T., Sasykova 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.*- 2014.-12(2).-P.625-634.
- [17] Сасыкова Л.Р., Касенова Д.Ш., Масенова А.Т., Бижанов Ф.Б. Хроматографический анализ нитросоединений и продуктов их восстановления // *Журн.прикл.хим.* 1998.Т.71.Вып.8. С.1401-1403.
- [18] Remick A. Electronic submission in organic chemistry, M., Inostr.liter., 1950, 550p.
- [19] Guben-Veyl. Methods of organic chemistry.-V.2.M.:Khimiya.-1967.-1032 p.
- [20] Stradyn J.P., Polarography of organic nitrocompounds, Riga, Acad Latv.SSR, 68(1961).

REFERENCES

- [1] Rojas H., Borda G., Reyes P., Brijaldo M., Valencia J., *J. Chil. Chem. Soc.*, **2011**, 56, 793-798. DOI.10.4067/S0717-97072011000300016. (In Eng.)
- [2] Kovacic P., Somanathan R., *J. Appl. Tox.*, 2014, 34 (8), 810-824.
DOI.http://dx.doi.org/10.1002/jat.2980. (In Eng.)
- [3] Sangeetha P., Shanthi K., Rama Rao K.S., Viswanathan B., Selvam P., *Applied Catalysis A: General.*, 2009, 353, P.160-165. DOI.10.1016/j.apcata.2008.10.044. (In Eng.)
- [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] Bizhanov Ph.B., Sasykova L.R., Masenova A.T., *News of National Academy of RK*, **1995**, 1, 50-54.(In Russ.)
- [6] Abdullaev, M.G. &Gebekova, Z.G., *Pet. Chem.*, **2016**, 56, 146.
DOI.10.1134/S096554411602002X. (In Eng.)
- [7] Obratsova I.I., Eremenko N.K., Simenyuk G.Y., *Solid Fuel Chem.*, **2012**, 46, 364.
DOI.10.3103/S0361521912060109. (In Eng.)
- [8] Turakova M., Salmi T., Eranen K., Warna J., Murzin D.Yu., Kralik M., *Appl.Catal. A*, **2015**, 499, 66-76. (In Eng.)

- [9] Bertolacini R.J., Valence state of platinum-alumina catalysts, *Nature*, **1961**, 92, 1179-1180. (In Eng.)
- [10] Yasuda Y., Kameoka T., Sato T. et., Sulfur tolerant Pd-Pt/Al₂O₃-B₂O₃ catalyst for aromatic hydrogenation, *Appl. Catalysis, A*, **1999**, 185, 199-201. (In Eng.)
- [11] Orozco J.M., Webb G., *J. Applied Catalysis*, **1983**, 1, 67. doi:10.1016/0166-9834(83)80189-4. (In Eng.)
- [12] Shmonina V.P., Kataliticheskoye vosstanovleniye i gidrirovaniye v zhidkoy faze, *Ivanovo*, **1970**, 8-17. (In Russ.)
- [13] Advances in Catalysis and Related Subjects. Volume XVI. Edited by D.D. Eley Herman Pines Paul B Weisz, New York and London, **1966**, 18-32. (In Eng.)
- [14] Ashmor P. Kataliz i ingibirovaniye khimicheskikh reaktsiy. Per. s angl. A.A. Slinkina, Moskva: Mir, **1966**, 151-237. (In Russ.)
- [15] Sasykova L.R., Kalykhberdyev M.K., Basheva Zh.T., Massenova A.T., Zhumabai N.A., Rakhmetova K.S., *News of National Academy of RK, series of Chemistry and Technology*, **2016**, 1, 64-72. (In Russ.)
- [16] Frolova O. A., Massenova A.T., Sasykova L.R., Basheva Zh.T., Baytazin E., Ussenov A., *Int. J. Chem. Sci.*, 12(2), **2014**, 625-634. (In Eng.)
- [17] Sasykova L.R., Kasenova D.Sh., Masenova A.T., Bizhanov F.B., *Russ. J. Appl. Chem.*, **71**, 1401-1403 (1998). (In Russ.)
- [18] Remick A., Electronic submission in organic chemistry, M., *Inostr. liter.*, **1950**, 550p. (In Russ.)
- [19] Guben-Veyl, *Methods of organic chemistry*, V.2, M., Khimiya, **1967**, 1032 p. (In Russ.)
- [20] Stradyn J.P., *Polarography of organic nitrocompounds*, Riga, Acad Latv. SSR, **1961**, 68. (In Russ.)

УДК 542.941.4; 547.546

Л.Р.Сасыкова¹, У.Н.Отжан^{1*}, А.К.Курманситова¹, А.Ә.Серікқанов¹,
Е.А.Әубәкіров¹, А.С.Жумаканова², А.С.Кенжебеков¹

¹әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы қ., Қазақстан;

²Д.В. Сокольский атындағы жанармай, катализ және электрохимия институты АҚ, Алматы қ., Қазақстан

АРОМАТТЫ НИТРОҚОСЫЛЫСТАРДЫ СҰЙЫҚ КҮЙДЕ САЛЫСТЫРМАЛЫ ГИДРЛЕУ

Аннотация. Жұмыс мақсаты - белсенді катализатор құрамы мен синтездің жеңіл жағдайларын табу үшін ароматты нитроқосылыстарды (нитробензол, нитрофенол, нитроанилин және п-нитродиэтиланилин) тотықтыру кинетикасын салыстырмалы зерттеу. Әртүрлі тасымалдаушыларға отырғызылған Pd және Pd-Pt катализаторларымен ароматты нитроқосылыстарының сұйық күйдегі гидрленуі зерттелген. Реакция өнімі болатын амин мен нитроқосылыс қоспасының және дара нитроқосылыстың салыстырмалы гидрленуі жүргізілген. Адсорбциондық коэффициенттерінің қатынасы, бастапқы гидрленуші қосылыстарға қарағанда катализатор бетіне адсорбциалануға икемдірек болатын гидрлеу өнімі – аминдер, процесс жылдамдығы мен сіңірілген сутегі мөлшерінің азаюына себепші болар деген болжамды дәлелдеді. Әртүрлі құрылыстағы нитроқосылыстарын этанолда және изопропанолда салыстырмалы гидрлеу кезінде нитробензолдан нитроанилинға, п-нитродиэтиланилинге және нитрофенолға өту кезеңінде тотықсыздану жылдамдығының азаюы байқалды. Қолданылған катализаторлар жеңіл жағдайда (сутегі қысымы - 3, 0 Мпа көп емес, процесс температурасы - 273-343 К (нитробензол, п-нитроанилин, м-нитроанилин, п-нитрофенол, о-нитрофенол), 353-368 К (п-нитродиэтиланилин) катализаторлардың аз мөлшерінде 89-99%-ға дейінгі мақсатты өнім – аминдерді синтездеуге мүмкіндік береді.

Тірек сөздер: гидрлеу, ароматты нитроқосылыстар, қапталған катализаторлар.

МАЗМУНЫ

Утельбаев В.Т., Токтасын Р., Мишель О. де Соуза, Мырзаханов М. Ru - Co отырғызылған қабаттанған құрылымды саз балшықты катализаторларда Бутан-бутилен фракциясын зерттеу.....	5
Бурашева Г.Ш., Айша Х.А., Умбетова А.К., Халменова З.Б., Нуртазина А.Н. Satureja amani өсімдігінің липофильді құрамдары.....	12
Рахимберлинова Ж.Б., Такибаева А.Т., Мустафина Г.А., Кабиева С.К., Дудкина А.А. Көмірдің гидроксилденген туындылардың синтезі.....	18
Чопабаева Н.Н. Молибден иондарын Лигнин негізіндегі ионалмастырғыштармен сорбциялау.....	22
Оспанова А.Қ., Везенцев А.И., Попов М.В., Максатова А.М., Жумат А., Савденбекова Б.Е., Абишева Ж., Карл Ө. Диатомит негізінде каталитикалық және сорбционды қасиетке ие кеуекті құрылымдар алу.....	29
Азат С., Сартова Ж.Е., Мансуров З.А., Whitby R.L.D. Күріш қауызының күлін кремний диоксиді нанобөлшектері өндірісінің альтернативті көзі ретінде қолдану.....	38
Темиргалиева Т.С., Нажипқызы М., Нұрғайын А., Рахметуллина А., Динистанова Б., Мансуров З.А. Көпқабатты көміртекті нанотүтікшелерді CVD әдісімен синтездеу және оларды функционализациялау.....	44
Жақытова А.Н., Свицерский А.К., Евсеева Е.Ю., Сейтханова А.К., Мулдахметов М.З. Жылу агрегаттарын футерлеуге тиімді отқа төзімді магнезиалсиликаты.....	51
Баязитова М.М., Байгазиева Г.И., Меледина Т.В. Қазақстанда аудандастырылған тритикале астығын уыттау процесінде азотты заттардың өзгеруі.....	57
Дюсебаева М.А., Ахмедова Ш. С. 2-морфолиноэтанолдың және оның туындыларының синтезі.....	63
Рахимберлинова Ж.Б., Такибаева А.Т., Мустафина Г.А., Кабиева С.К., Карилхан А.К. Күйдірілген жыныстың беттік ауданын электрохимиялық активтендіру және гумин қышқылдарының хлортуындыларын енгізу.....	68
Сарбаева Г.Т., Баешов Ә.Б., Матенова М.М., Сарбаева Қ.Т., Абдувалиева У.А., Тулешова Э.Ж. Өндірістік айнымалы токпен поляризацияланған таллий электродтарының тұз қышқылы ерітіндісіндегі еруі.....	73
Такибаева А.Т., Ибраев М.К., Рахимберлинова Ж.Б., Кабиева С.К., Балпанова Н.Ж., Акимбекова Б. β-пропион қышқылының винилоксиэтиламидтерінің синтезі мен құрылысының зерттеуі.....	79
Пустовалов И.А., Мансуров З.А., Тулепов М.И., Алиев Е.Т., Аleshкова С.В., Байсейтов Д., Габдрашева Ш.Е., Елемесова Ж.К., Руики Шен. Аммоний нитраты негізіндегі өнеркәсіптік жарылғыш құрамдардың сәйкестендірудің қазіргі мәселелері.....	83
Восмеригов А. В., Туктин Б. Т., Восмеригова Л. Н., Нурғалиев Н. Н., Коробицына Л. Л. Модифицирленген цеолитқұрамды катализаторда газтәріздес көмірсутектердің өзгеріске ұшырауы.....	91
Бектұрғанова А.Ж., Сағынтаева Ж.И., Рүстембеков К.Т., Қасенова Ш.Б., Қасенов Б.Қ., Стоев М. Жаңа La ₂ MnTeO ₇ (M – Mg, Ca, Sr, Ba) никелит-теллурииттердің синтезі және оларды рентгенографиялық тұрғыдан зерттеу.....	99
Ахметкәрімова Ж.С., Молдахметов З.М., Молдахметов Ж.Х., Байкенов М.И., Дюсекенов А.М., Богжанова Ж.К. Әр түрлі факторлардың біріншілік тас көмір шайырының гидрогенизация үрдісіне әсері.....	103
Ахметкәрімова Ж.С., Молдахметов З.М., Мейрамов М.Г., Ордабаева А.Т., Молдахметов Ж.Х., Байкенов М.И., Дюсекенов А.М. Композитті катализаторлар қатысында антраценнің гидрлеуі.....	110
Қасенов Б.Қ., Сағынтаева Ж.И., Қасенова Ш.Б., Қуанышбеков Е.Е., Исабаева М.А. LnMe ¹ FeCrMnO _{6,5} және LnMe ^{II} _{0,5} FeCrMnO _{6,5} (Ln – La, Nd; Me ^I – Li, Na, K; Me ^{II} – Mg, Ca, Sr, Ba) құрамды ферро-хромо-манганиттердің стандартты термодинамикалық функцияларын бағалау.....	118
Қасенов Б.Қ., Қасенова Ш.Б., Сағынтаева Ж.И., Туртубаева М.О., Қуанышбеков Е.Е., Исабаева М.А. Жаңа NdMe ^{II} ₂ ZnMnO ₆ (Me ^{II} – Mg, Ca, Sr, Ba) Цинкат-манганиттер, оларды рентгенографиялық және ик-спектроскопиялық тұрғыдан зерттеу.....	125
Пірәлиев Қ.Ж., Ысқақова Т.Қ., Малмакова А.Е., Сейлханов Т.М. 3-(3-Изопропоксипропил)-7-[2-(3-метоксифенил)этил]-3,7-диазабиперидин[3.3.1]нонан-9-он және оның туындыларының синтезі.....	131
Сасықова Л.Р., Отжан У.Н., Курманситова А.К., Серікқанов А.Ә., Жумаканова А.С., Кенжебеков А.С. Қазақстандағы химияны оқыту. Жоғары оқу орындарының ғылыми орталықтармен байланысы - еліміздің сәтті кадрларын даярлау негізі.....	141
Сасықова Л.Р., Отжан У.Н., Курманситова А.К., Серікқанов А.Ә., Әубәкіров Е.А., Жумаканова А.С., Кенжебеков А.С. Ароматты нитроқосылыстарды сұйық күйде салыстырмалы гидрлеу.....	147
Сасықова Л.Р., Әубәкіров Е.А., Сабитова И.Ж., Налибаева А.М., Жігербаева Г.Н., Ташмұхамбетова Ж.Х. Автокөліктен шығарылатын газдарды залалсыздандыру үшін бағалы және бағалы емес металдар негізінде тиімді катализаторларды синтездеу.....	157
Туктин Б.Т., Нұрғалиев Н.Н., Бағашарова Б.М., Сулейменова М.Т., Тургумбаева Р.Х. Крекинг газдарын модифицирленген цеолитқұрамды катализаторларда өңдеу.....	166

СОДЕРЖАНИЕ

Утельбаев В.Т., Токтасын Р., Мишеле О. де Соуза, Мырзаханов М. Изучение Бутан-бутиленовой фракции на Ru-Co нанесенных пилларированных глинистых катализаторах.....	5
Нуртазина А.Н., Халменова З.Б., Умбетова А.К., Бурашева Г.Ш., Айша Х.А. Липофильные компоненты saturajaamani.....	12
Рахимберлинова Ж.Б., Такибаева А.Т., Мустафина Г.А., Кабиева С.К., Дудкина А.А. Синтез гидроксированных производных углей.....	18
Чопабаева Н.Н. Сорбция ионов молибдена ионитами на основе Лигнина.....	22
Оспанова А.К., Везенцев А.И., Попов М.В., Максатова А.М., Жумат А., Савденбекова Б.Е., Абишева Ж., Карл О. Получение пористой платформы на основе диатомита с каталитическими и сорбционными свойствами.....	29
Азат С., Сартова Ж.Е., Мансуров З.А., Whitby R.L.D. Использование золы рисовой шелухи в качестве альтернативного источника в производстве наночастиц диоксида кремния.....	38
Темиргалиева Т.С., Нажипкызы М., Нургайын А., Рахметуллина А., Динистанова Б., Мансуров З.А. Синтез многостенных углеродных нанотрубок методом CVD и их функционализация.....	44
Жакупова А.Н., Свицерский А.К., Евсеева Е.Ю., Сейтханова А.К., Мулдахметов М.З. Износоустойчивый магнезиальносиликатный огнеупор для футеровки тепловых агрегатов.....	51
Баязитова М.М., Байгазиева Г.И., Меледина Т.В. Изменение азотистых веществ в процессе солодоращения зерна тритикале, районированных в республике Казахстан.....	57
Дюсебаева И.А., Ахмедова Ш.С. Синтез 2-морфолиноэтанола и его производных.....	63
Рахимберлинова Ж.Б., Такибаева А.Т., Мустафина Г.А., Кабиева С.К., Карилхан А.К. Электрохимическая активация поверхности горелой породы и прививка хлорпроизводных гуминовых кислот.....	68
Сарбаева Г.Т., Баешов А.Б., Матенова М.М., Сарбаева К.Т., Абдувалиева У.А., Тулешова Э.Ж. Растворение таллиевых электродов в солянокислом растворе при поляризации промышленным переменным током.....	73
Такибаева А.Т., Ибраев М.К., Рахимберлинова Ж.Б., Кабиева С.К., Балпанова Н.Ж., Акимбекова Б. Синтез и изучения строения винилоксиэтиламидов β -пропиононовой кислоты.....	79
Пустовалов И.А., Мансуров З.А., Тулепов М.И., Алиев Е.Т., Алешкова С.В., Байсеитов Д.А., Габдрашева Ш.Е., Елемесова Ж.К., Руки Шен. Современные проблемы идентификации промышленных взрывчатых составов на основе нитрата аммония.....	83
Восмериков А. В., Туктин Б. Т., Восмерикова Л. Н., Нургалеев Н. Н., Коробицына Л. Л. Превращение газообразных углеводородов на модифицированных цеолитсодержащих катализаторах.....	91
Бектурганова А.Ж., Сагинтаева Ж.И., Рустембеков К.Т., Касенова Ш.Б., Касенов Б.К., Стоев М. Синтез и рентгенографическое исследование новых никелито-теллуридов $La_2MnNiTeO_7$ (M – Mg, Ca, Sr, Ba).....	99
Ахметкаримова Ж.С., Мулдахметов З.М., Мулдахметов Ж.Х., Байкенов М.И., Дюсеменов А.М., Богжанова Ж.К. Влияние различных факторов на процесс гидрогенизации фракции первичной каменноугольной смолы.....	103
Ахметкаримова Ж.С., Мулдахметов З.М., Мейрамов М.Г., Ордабаева А.Т., Мулдахметов Ж.Х., Байкенов М.И., Дюсеменов А.М. Гидрирование антрацена в присутствии композитных катализаторов.....	110
Касенов Б.К., Сагинтаева Ж.И., Касенова Ш.Б., Куанышбеков Е.Е., Исабаева М.А. Оценка стандартных термодинамических функций ферро-хромоманганитов составов $LnMe^I FeCrMnO_{6,5}$ и $LnMe^{II}_{0,5} FeCrMnO_{6,5}$ (Ln – La, Nd; Me^I – Li, Na, K; Me^{II} – Mg, Ca, Sr, Ba).....	118
Касенов Б.К., Касенова Ш.Б., Сагинтаева Ж.И., Туртубаева М.О., Куанышбеков Е.Е., Исабаева М.А. Новые цинкато-манганиты $NdMe^{II}_2 ZnMnO_6$ (Me^{II} – Mg, Ca, Sr, Ba) и их рентгенографическое и спектроскопическое исследование.....	125
Пралиев К.Д., Исакова Т.К., Малмакова А.Е., Сейлханов Т.М. Синтез 3-(3-изопропоксипропил)-7-[2-(3-метоксифенил)-этил]-3,7-дизабицикло[3.3.1]нонан-9-она и его производных.....	131
Сасыкова Л.Р., Отжан У.Н., Курманситова А.К., Серикканов А.А., Жумаканова А.С., Кенжебеков А.С. Обучение химии в Казахстане. Связь вузов с научными центрами страны - основа успешной подготовки кадров.....	141
Сасыкова Л.Р., Отжан У.Н., Курманситова А.К., Серикканов А.А., Аубакиров Е.А., Жумаканова А.С., Кенжебеков А.С. Сравнительное гидрирование ароматических нитросоединений в жидкой фазе.....	147
Сасыкова Л.Р., Аубакиров Е.А., Сабитова И.Ж., Налибаева А.М., Жигербаева Г.Н., Таимухамбетова Ж.Х. Синтез эффективных катализаторов на основе благородных и неблагородных металлов для обезвреживания выхлопных газов автотранспорта.....	157
Туктин Б.Т., Нургалеев Н.Н., Багашарова Б.М., Сулейменова М.Т., Тургумбаева Р.Х. Переработка газов крекинга на модифицированных цеолитсодержащих катализаторах.....	166

CONTENTS

<i>Utelbaev B.T., Toktassyn R., Michele O. de Souza, Myrzahanov M.</i> Study of the butane-butylene fraction on modified Ru-Co supported clay catalysts.....	5
<i>Nurtazina A.N., Halmenova Z.B., Umbetova A.K., Buresheva G.Sh., Aisa H.A.</i> Lipophilic components of satureja amani.....	12
<i>Rakhimberlinova Zh.B., Takibayeva A.T., Mustafina G.A., Kabieva S.K., Dudkina A.A.</i> Synthesis of derivatives of coal hydroxylated.....	18
<i>Chopabayeva N.N.</i> Sorption of molybdenum ions by Lignin ion-exchangers.....	22
<i>Ospanova A.K., Vezentsev A.I., Popov M.V., Maksatova A.M., Zhumat A., Savdenbekova B.E., Abisheva Zh., Karl O.</i> Obtaining of porous platform on the basis of diatomite with catalytic and sorption properties.....	29
<i>Azat S., Sartova Zh.Ye., Mansurov Z.A., Whitby R.L.D.</i> Utilization of rice husk ash as an alternative source for the production silica nanoparticles.....	38
<i>Temirgaliyeva T.S., Nazhipkyzy M., Nurgain A., Rahmetullina A., Dinistanova B., Mansurov Z.A.</i> Synthesis of multiwalled carbon nanotubes by CVD and their functionalization.....	44
<i>Zhakupova A.N., Sviderskiy A.K., Yevseyeva Y., Seitkhanova A.K., Muldakhmetov M.Z.</i> Magnetolectricity wear resistant refractory for lining thermal units.....	51
<i>Bayazitova M.M., Baigazyieva G.I., Meledina T.V.</i> Changing of the nitrogenous substances of triticale grain, zoned in republic of Kazakhstan.....	57
<i>Dyusebaeva M.A., Akhmedova Sh.S.</i> Synthesis of 2-morpholinoethanol and its derivatives.....	63
<i>Rakhimberlinova Zh.B., Takibayeva A.T., Mustafina G.A., Kabieva S.K., Karilkhan A.K.</i> Electrochemical activation of the surface burnt rocks and inoculation of chlorderivative humic acids.....	68
<i>Sarbayeva G.T., Bayeshov A.B., Matenova M.M., Sarbayeva K.T., Abduvaliyeva U.A., Tuleshova E.Zh.</i> Dissolution of thallium electrodes in hydrochloric acid solution at polarization industrial alternating current.....	73
<i>Takibayeva A.T., Ibraev M.K., Rakhimberlinova Zh.B., Kabieva S.K., Balpanova N.Zh., Akimbekova B.</i> Synthesis and study of structure of vinyloxyethylamides of the β -propionic acid.....	79
<i>Pustovalov I.A., Mansurov Z.A., Tulepov M.I., Aliev Y.T., Aleshkova S.V., Baiseitov D.A., Gabdrasheva S.H.E., Yelemessova ZH.K., Shen Ruiqi.</i> Modern problems of identification of industrial explosive composition based on ammonium nitrate.....	83
<i>Vosmerikov A.V., Tuktin B.T., Vosmerikova L. N., Nurgaliyev N.N., Korobitecyna L.L.</i> Conversion of gaseous hydrocarbons over modified zeolite catalyst.....	91
<i>Bekturganova A.Z., Sagintaeva Zh.I., Rustembekov K.T., Kasenova Sh.B., Kasenov B.K., Stoev M.</i> New $\text{La}_2\text{MnTeO}_7$ (M – Mg, Ca, Sr, Ba) synthesis and their x-ray studies.....	99
<i>Akhmetkarimova Zh.S., Muldakhmetov Z.M., Muldakhmetov Zh.H., Baikenov M.I., Dyusekenov A.M., Bogzhanova Zh.K.</i> Various factors influencing the process hydrogenation of primary coal tar fractions.....	103
<i>Akhmetkarimova Zh.S., Muldakhmetov Z.M., Meyramov M.G., Ordabaeva A.T., Muldakhmetov Zh.H., Baikenov M.I., Dyusekenov A.M.</i> Hydrogenation of anthracene in the presence composite catalysts.....	110
<i>Kasenov B.K., Sagintaeva Zh.I., Kasenova Sh.B., Kuanyshbekov E.E., Isabaeva M.A.</i> Evaluation standard thermodynamic functions ferro-chrome-manganite $\text{LnMe}^{\text{I}}\text{FeCrMnO}_{6,5}$ and $\text{LnMe}^{\text{II}}_{0,5}\text{FeCrMnO}_{6,5}$ (Ln – La, Nd; Me^{I} – Li, Na, K; Me^{II} – Mg, Ca, Sr, Ba).....	118
<i>Kasenov B.K., Kasenova Sh.b., Sagintaeva Zh.I., Turtubaeva M.O., Kuanyshbekov E.E., Isabaeva M.A.</i> New zincate-manganites $\text{NdMe}^{\text{II}}_2\text{ZnMnO}_6$ (Me^{II} – Mg, Ca, Sr, Ba) and their x-ray and ir- spectroscopy studies.....	125
<i>Praliyev K.Dh., Iskakova T.K., Malmakova A.Ye., Seilkhanov T.M.</i> Synthesis of 3-(3-isopropoxipropyl)-7-[2-(3-methoxyphenyl)ethyl]-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonan-9-one and its derivatives.....	131
<i>Sassykova L.R., Otzhan U.N., Kurmansitova A.K., Serikkanov A.A., Zhumakanova A.S., Kenzhebekov A.S.</i> Chemistry training in Kazakhstan. Connection of universities with scientific centers - the basis of successful personnel training.....	141
<i>Sassykova L.R., Otzhan U.N., Kurmansitova A.K., Serikkanov A.A., Aubakirov Y.A., Zhumakanova A.S., Kenzhebekov A.S.</i> Comparative hydrogenation of aromatic nitrocompounds in liquid phase.....	147
<i>Sassykova L.R., Aubakirov Y.A., Sabitova I.Zh., Nalibayeva A.M., Zhigerbaeva G.N., Tashmukhambetova Zh.Kh.</i> Synthesis of effective catalysts on the base of noble and base metals for neutralization of vehicle exhaust gases.....	157
<i>Tuktin B.T., Nurgaliyev N.N., Bagasharova B.M., Suleimenova M.T., Turgumbayeva R.Kh.</i> The processing of cracking gases over the modified zeolite catalysts.....	166

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, Д. С. Аленов*
Верстка на компьютере *А. М. Кульгинбаевой*

Подписано в печать 15.04.2017.
Формат 60x88¹/₈. Бумага офсетная. Печать – ризограф.
11 п.л. Тираж 300. Заказ 2.

Национальная академия наук РК
050010, Алматы, ул. Шевченко, 28, т. 272-13-18, 272-13-19