

АЗЕРБАЙДЖАНСКАЯ РЕСПУБЛИКА

на правах рукописи

**ОКИСЛЕНИЕ С₂-С₃ АЛКЕНИЛАРОМАТИЧЕСКИХ
УГЛЕВОДОРОДОВ И ПИРОКОНДЕНСАТА
ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА**

Специальность: 2314.01-Нефтехимия

Отрасль науки: Химия

Соискатель: **Мусаева Эльнара Сагиб кызы**

АВТОРЕФЕРАТ

Диссертации на соискание ученой степени
доктора философии

Баку 2021

Диссертационная работа выполнена в лаборатории «Алициклические соединения» Института нефтехимических процессов им. Академика Ю.Г.Мамедалиева Национальной Академии Наук Азербайджана

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор,
член-корр. НАНА
Хафиз Муталлим оглы Алимарданов

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор,
член-корр. НАНА

Зейналов Эльдар Багадыр оглы
доктор химических наук, профессор,
Ибрагимова Минавар Джафар кызы
доктор химических наук, профессор,
Багиев Вагиф Лачин оглы

Диссертационный совет ED 1.16 Высшей Аттестационной Комиссии при Президенте Азербайджанской Республики, действующий на базе Института Нефтехимических Процессов НАН Азербайджана

Председатель диссертационного совета:

доктор химических наук, академик
Фарзалиев Вагиф Меджид оглы

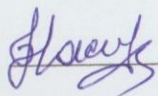
Ученый секретарь диссертационного совета:

доктор химических наук, доцент

Эфендиева Лала Магомед кызы

Председатель научного семинара:

доктор химических наук, доцент



Насиров Физули Акбер оглы



ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы и степень разработки. Введение в состав предельных и непредельных углеводородов различных кислородсодержащих функциональных групп и разработка новых эффективных каталитических систем для осуществления этих процессов является одним из важных направлений современной нефтехимии.

Известно, что для получения кислородсодержащих производных предельных и непредельных углеводородов (эпоксидов, спиртов, кетонов, кислот, эфиров и т.д.) в том числе алициклических, в основном, выбраны два направления превращения субстратов: аэробное окисление в жидкой фазе¹ и электрофильное присоединение кислородных функций к ним с участием таких окислителей, как пероксокислот, пероксидов и гидропероксидов и т.д. Для достижения высокой селективности по тем или иным продуктам выбор эффективной и высокоактивной каталитической системы является основным направлением проведённых исследований.

Реализация совмещённого процесса разложения гидропероксида этилбензола (или кумола) и эпоксидирования пропилена в промышленном масштабе с участием металлов VI-VIII групп открыла новое направление в области кислородной функционализации непредельных углеводородов. Это направление сохраняет свою актуальность и в настоящее время.²

В последние годы наблюдается развитие исследований по функционализации непредельных углеводородов с участием

¹ Sheldon, R.A. Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compounds/ R.A. Sheldon, J.K. Kochi // Academic Press, -New York, -1981, - p. 418. p.456

² Алимарданов, Х.М. Каталитическое окисление циклических соединений в дикарбоновые кислоты. Новые перспективы. /Х.М. Алимарданов, Н.И. Гарибов, М.Ю. Абдулаева, Э.Т.Сулейманова // Процессы нефтехимии и нефтепереработки. -2012, №1, с.37-62.

пероксида водорода, наиболее экологически чистого окислителя, в присутствии гетерогенизированных каталитических систем.

Первое сообщение о применении этих систем в крупнотоннажных промышленных процессах появилось в конце двадцатого столетия, после разработки компанией Enichem (Италия) процесса получения пирокатехина и гидрохинона из фенола с участием микропористых силикатов титана. Для окисления различных углеводородов и их производных в настоящее время предлагаются металл-наночуглеродные системы и мезопористые силикаты.

Однако, использование этих систем при окислении макроциклических непредельных, а также алкенилароматических углеводородов носит эпизодический характер. В этом направлении имеются единичные работы, хотя такие соединения, как фенилоксиран, макроциклические эпоксиды, являются ценными продуктами нефтехимического и тонкого органического синтеза и применяются для получения фармацевтических, душистых, биологически-активных соединений, в производстве эпоксидных смол и пластификаторов, а также топливных компонентов.

Объект и предмет исследования.

Для исследования реакции жидкофазного каталитического окисления в качестве исходных соединений были использованы: циклододецен, стирол, α - и n -метилстиролы, тетрагидроинден и отдельные фракции пироконденсата.

На основе полиоксвольфрамата и нитрата церия приготовлены новые каталитические системы в различных соотношениях и изучена их активность в реакциях эпоксидирования стирола, его метилпроизводных, циклододецена, тетрагидроиндена и фракции 130-190 °С пироконденсата для получения оксигената, предлагаемого в качестве противодымной присадки. Выбор этих углеводородов обусловлен практической полезностью полученных эпоксидов, диолов и альдегидов в качестве полупродуктов и синтонов при

синтезе биологически активных соединений, лекарственных препаратов и душистых веществ, а также оксигената на основе фракции 130-190 °С пироконденсата для получения противодымной присадки.

Цель и задача исследования

Целью диссертационной работы является разработка процесса получения кислородосодержащих соединений, а именно, оксиранов и диолов с ароматическими и макроциклическими фрагментами или ароматических альдегидов; разработка эффективных каталитических систем на основе редкоземельных элементов (РЗЭ) и полиоксовольфрамата для окисления стирола, его метил производных- α - и *n*-метилстирола, а также циклододецена, тетрагидроиндена (ТГИ) и пироконденсата; установление корреляционной зависимости между выходами целевых продуктов и природой катализатора, а также структурой исходных углеводородов и условия проведения реакции.

В задачу диссертационной работы входило следующее:

- ✓ синтез РЗЭ- содержащих гетерогенизированных образцов полиоксовольфрамов, подбор эффективных и активных катализаторов в реакциях эпоксицирования стирола и его метил производных, а также циклододецена;
- ✓ исследование физико-химических характеристик синтезированных катализаторов различными физическими методами (ИКС, ЭПР, СЭМ, РФА и т.д.);
- ✓ установление влияния основных факторов на электрофильное присоединение активного атома кислорода промежуточного пероксокомплекса к двойной связи субстрата и нахождение оптимальных условий селективного окисления алкенилбензолов и циклододецена в эпоксиды и альдегиды, соответственно;
- ✓ исследование кинетических закономерностей и механизма реакции эпоксицирования стирола с участием выбранного катализатора;

- ✓ получение оксигената, окислением фракции пироконденсата, выделенной из продуктов пиролиза углеводородов с целью разработки рекомендации для использования их в качестве топливных компонентов.

Методы исследования.

При проведении диссертационной работы состав и структура синтезированных катализаторов и продуктов реакции изучены с использованием методов ИКС, ЯМР, ЭПР, ГЖХ, СЭМ, ДСК и рентгенофазного анализа. С целью изучения механизма реакции эпоксидирования стирола и его алкенилпроизводных применены кинетические методы исследования.

Основные положения, выносимые на защиту:

- – результаты окисления стирола и его метилпроизводных пероксидом водорода или аддуктом его с мочевиной (гидроперитом) в оксираны и альдегиды, в присутствии модифицированных оксидами РЗЭ полиоксовольфраматов;
- – синтез полиоксовольфраматов, модифицированных редкоземельными элементами и результаты их физико-химических исследований, изучения активности и селективности в процессах получения соответствующих эпоксидов и альдегидов;
- – результаты окисления представителей макро- и полициклических непредельных углеводородов, таких как: циклододецен, тетрагидроинден, в присутствии выбранных церийполиоксовольфраматных катализаторов;
- – результаты исследований зависимости эффективности окисления вышеуказанных углеводородов от их структуры;
- – окисление пироконденсата, выделенного из продуктов процесса пиролиза при найденных оптимальных условиях и результаты испытания полученного оксигената.

Научная новизна исследования: Развито и сформулировано научное направление в химии окислительной избирательной функционализации C₂-C₃ алкенилароматических

углеводородов, заключающееся в получении эпоксидов, диолов и альдегидов в условиях индуцирующих электрофильные реагенты.

С применением различных методов анализа выявлена зависимость между активностью гетерогенизированных катализаторов и природой выбранных носителей. Установлено, что выбранные каталитические системы проявляют высокую каталитическую селективность при электрофильном присоединении кислорода к двойной углерод-углеродной связи, однако высокие выходы оксиранов и альдегидов существенно зависят также от концентрации пероксида водорода и природы растворителя, применяемых при окислении субстратов.

Выбранные каталитические системы проявляют высокую активность также при окислении пироконденсата с получением различных оксигенатов.

Теоретическая и практическая значимость исследования:

- Развита теоретическая основа и экспериментально обоснованы возможности проведения реакции жидкофазного окисления стирола и его метилпроизводных в условиях, отвечающих требованиям «зелёной» химии с участием гомогенных и гетерогенизированных на высокодисперсном углеродном материале полиоксвольфраматов Кеггинской структуры, модифицированных редкоземельными металлами (Ce, Tb, Pr) которые могут быть использованы в промышленности для получения различных кислородсодержащих полифункциональных соединений.
- Разработаны новые высокоэффективные катализаторы на основе полиоксвольфрамата и оксидов РЗЭ и предложен селективный способ жидкофазного окисления алкенилароматических и макроциклических непредельных углеводородов в оксираны и альдегиды.
- Синтезированные каталитические системы использованы при окислении фр.130-190°C пироконденсата, выделенной

из жидких продуктов пиролиза, а полученный оксигенат испытан в качестве противодымной присадки в составе дизельного топлива.

- Составлена кинетическая модель окисления стирола, которая является основой при математическом моделировании и оптимизации процесса.

Личный вклад соискателя.

Решение задач поставленных в диссертационной работе, подготовка катализаторов, проверка их активности при окислении субстратов, изучение влияния различных факторов на активность катализатора непосредственно осуществлялись автором. Полученные материалы были обработаны лично автором и представлены в виде докладов и научных статей.

В контексте некоторых полученных результатов вклад автора в экспериментах по физическим методам исследования катализаторов стала преобладающей.

Опубликованные работы.

По теме диссертации опубликовано 23 научных трудов: в том числе 8 статей, 3 материала конференции, 11 тезисов. Получен 1 патент Азербайджана.

Апробация диссертационной работы.

Результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на X Международной конференции «Механизмы каталитических реакций» Светлогорск, Калининградская область, 2016; на XXX Международной научно-технической конференции, посвящённой памяти академика АН РБ Дильюса Лутфуллича Рахманкулова г. Уфа, 2016 г; на IX Бакинской Международной Мамедалиевской Конференции По Нефтехимии 2016; IV International Scientific Conference Of Young Researchers, 2016, Baku; на II Российском конгрессе по катализу «РОСКАТАЛИЗ» Нижний Новгород, Новосибирск 2017г; 5th International School-Conference on Catalysis for Young Scientists “Catalyst Design: From Molecular to Industrial Level” 20-23 May 2018 Moscow, Russia; Международной научно-технической конференции «Нефтехимический синтез и катализ в сложных

конденсированных системах», посвящённой 100-летию юбилею академика Б.К. Зейналова 2017г; Международной научной конференции «Актуальные проблемы современной химии», посвящённой 90-летию Института нефтехимических процессов им. академика Ю.Г. Мамедалиева. 2019 г.

Наименование организации, в которой выполнена диссертационная работа. Диссертационная работа выполнена в Институте Нефтехимических Процессов имени академика Ю.Г. Мамедалиева.

Структура и объем диссертации.

Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, выводов, списка цитируемой научной литературы, включающей 148 наименований. Содержание работы изложено на 150 листах компьютерного текста, содержащего 27 таблиц, 29 рисунков и 8 схем. Представленная диссертация составляет 162138 знаков. Введение включает (11359 символов), глава I (54252 символов), глава II (13838 символов), глава III (57969 символов), глава IV (21842 символов), выводы (2878 символов). Акты испытания приведены в виде приложения.

Во введении диссертации обоснованы выбор темы, актуальность, цель и задачи работы. Даются сведения о научной новизне и практической ценности диссертации.

В первой главе приведён литературный обзор, в котором рассмотрены и критически анализированы материалы в основном за последние 15-20 лет по окислению стирола, его различных производных, а также макроциклических непредельных углеводородов. В заключении обоснован выбор темы диссертации.

Вторая глава посвящена синтезу исходных соединений, описанию метода проведения экспериментов и анализа приготовленных катализаторов, продуктов окисления, а также определению их физико-химических характеристик.

Третья глава содержит результаты исследований по жидкофазному окислению стирола и его метилпроизводных. В отдельном разделе приводятся результаты кинетических

исследований окисления стирола с участием водного раствора пероксида водорода. Составлена кинетическая модель реакции, которая рекомендована для математического моделирования.

В четвертой главе представлены результаты исследований эпоксидирования и окислительного превращения C_9 и C_{12} макроциклических непредельных углеводородов и пироконденсата с участием пероксида водорода и церийполиоксовольфрамата. В отдельном разделе рассмотрено влияние температуры и продолжительности опыта на конверсию тетрагидроиндена и циклододецена, а также на состав продуктов окисления. Рассмотрены влияние структурных факторов на скорость и направление превращения циклододецена и тетрагидроиндена. Найдена корреляционная зависимость между структурой субстратов и направлением их превращения. На основе испытаний полученный оксигенат был рекомендован в качестве противодымной добавки к дизельному топливу.

В отдельном разделе рассмотрены теоретические аспекты полученных результатов по жидкофазному окислению стирола и его метилпроизводных, а также макроциклических непредельных углеводородов.

В выводах изложены общие результаты диссертационной работы и основные достижения проведённых исследований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Катализаторы и методика исследования

В качестве окислителя вышеперечисленных углеводородов применяли водный раствор пероксида водорода (ГОСТ 10292-76) с массовой долей H_2O_2 30-42,5% и уксусный раствор клатрата пероксида водорода с карбамидом (гидроперита).

Каталитические системы синтезированы путем взаимодействия соединений $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ или $(NH_4)_{10}W_{12}O_{41}$ и нитратов РЗЭ в присутствии водного раствора шавелевой кислоты, при температуре 90-95⁰С с последующим выпариванием раствора и нагреванием при 200-250⁰С до

образования РЗЭ-содержащих гетерополисоединений (ГПС). Водная среда способствует образованию конденсированных многоядерных анионов в составе которых полностью отсутствуют гидроксигруппы, а основу составляют М-О-М или М=О фрагменты. Анионные фрагменты гетерополисоединений имеют правильные геометрические формы и состоят из октаэдров $[\text{MO}_6]^{6-}$ и тетраэдров $[\text{MO}_4]^{2-}$. Изо-полианионы имеют пустоты между октаэдрами, куда успешно могут внедряться другие гетероатомы, в частности, катионы редкоземельных металлов Nd, Ce, La, Tb, Pr и тд. Гетероатомы ГПС размещаются в тетраэдрических или октаэдрических полостях аниона, которые образованы атомами кислорода соседних октаэдров.

Катализаторы для окисления и эпоксидирования также готовили кипячением водных растворов $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41}$, нитратов РЗЭ и H_3PO_4 в заданном количестве в течение 5-6 ч. Затем раствор охлаждали до комнатной температуры, фильтровали, выпаривали при 110-120°C и подвергали термообработке при 220-250°C в течение 2-3 ч и получали твердую массу темно-желтого цвета. Катализатор подавали в реакционную смесь в виде суспензий в муравьиной или уксусной кислоте.

Кристаллическая структура синтезированных каталитических систем определена с помощью растрового электронного микроскопа S-3400N с системой микроанализа компании Oxford Instruments Nano Analysis (OINA).

ИК спектры образцов катализаторов и продуктов окисления снимали на ИК фурье спектрометре Alpha в области 400-4000 cm^{-1} или Vertex (Bruker) в области 100-700 cm^{-1} в виде суспензий в вазелиновом масле и таблетки с KBr.

Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре MiniFlex (Rigaku). Анализ с расчётом межплоскостных расстояний, рассчитанных из значений 2θ по дифрактограмме, показал наличие в образце фаз MPO_4 и $\text{M}[\text{PW}_{12}\text{O}_{41}]$, (где М=Ce, Pr, Nd).

Для исследования радикальной природы синтезированных катализаторов применяли метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).

Контроль за расходом H_2O_2 осуществляли методом перманганатометрии, а количество гидропероксида циклододецена определяли методом йодометрии.

Состав и чистоту исходных углеводов, а также продуктов окисления определяли ГЖХ методом анализа на хроматографе Цвет—500 с пламенно ионизационным детектором, колонка 2000×2 мм, фаза полиэтиленгликольсукцинат (ПГСЭ) на хромосорбе (5 мас.%), газ носитель-гелий, Ткол. 160°C , Тисп. 250°C .

Хромато-масс-спектры снимали на приборе GC 7890A-MSD 5975C Agilent Technologies (колонка HP5-MS, температурный режим от 40 до 280°C с программированным нагревом, газ-носитель-гелий).

2. Окислительное превращение C_2 - C_3 алкениларенов метилпроизводных с участием пероксида водорода в присутствии РЗЭ-содержащих полиоксвольфрамовых катализаторов

Анализ работ последних лет показывает, что ГПС на основе поливалентных металлов Co , Mo и W , модифицированных соединениями редкоземельных элементов (РЗЭ), катионы которых обладают магнитными моментами, оказывают существенное влияние на образование свободных радикалов в самой каталитической системе.

Исходя из приведённого литературного материала для выбора эффективного катализатора жидкофазного эпоксидирования стирола и α -метилстирола предварительно проверены фосфорномолибденовая и фосфорновольфрамовая кислоты, образующие полиоксометаллатные кластеры. В ходе работы были приготовлены различные РЗЭ-содержащие образцы полиоксометаллатов и проверены их активность в

вышеуказанной реакции. Для повышения селективности по продуктам окисления и снижения степени полимеризации стирола в опытах использованы н-бутанольный раствор борной кислоты (3.0 мас.% H_3BO_3 в бутан-1-оле) и ингибитор полимеризации α -нафтол. С целью определения зависимости эффективности синтезированных каталитических систем - полиоксомолибдата и полиоксовольфрамата, модифицированных соединениями РЗ металлов в реакциях окисления непредельных углеводородов пероксидом водорода, от их состава и структуры были проведены физико-химические исследования с вовлечением методов ИКС, ЯМР-спектроскопии, ЭПР, электронного микроскопа и рентгенофазного анализа. Результаты опытов, [6, 7, 8, 10, 12-19, 22] показали, что конверсия стирола и выходы оксипродуктов в зависимости от природы РЗЭ модификаторов, полиоксометаллата и источника активного кислорода меняются в широком диапазоне.

3. Влияние различных факторов на конверсию и направление превращения стирола

Исследования показали, что состав оксидата существенно зависит от концентрации и количества выбранного окислителя. Учитывая это на выбранном катализаторе состава $\text{CePO}_4 \cdot \text{PW}_{12}\text{O}_{41} \cdot n \text{H}_2\text{O}$ на мезопористом углеродном материале было изучено влияние концентрации окислителя и мольного соотношения субстрат: окислитель [12-19].

Окисление стирола осуществлялось в двух вариантах: а) водным раствором H_2O_2 и б) аддуктом H_2O_2 с $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (гидроперитом). Первичным продуктом окисления является фенилоксиран. Однако независимо от выбранного окислителя в оксидате содержатся также бензальдегид, фенилацетальдегид, фенилэтан-1,2-диол или его моноацетат и бензойная кислота. Соотношение их зависит от концентрации окислителя и температуры. При минимальном соотношении Ст: $\text{H}_2\text{O}_2=1:0,5-1$

и температуре не превышающей 70°C выход эпоксида на превращённый субстрат составляет 26,4-47,6%. При использовании в качестве окислителя уксуснокислый раствор гидроперита (аддукт H_2O_2 и карбамида) состав оксидата существенно отличается. При одинаковых условиях основными продуктами реакции становятся фенолоксиран и моноацетат фенилэтан-1,2-диола. С увеличением молярного соотношения Ст: H_2O_2 от 1 : 0.5 до 1 : 2 индукционный период окисления стирола уменьшается. Вероятно, избыток пероксида водорода участвует в образовании соответствующего пероксокомплекса из полиоксвольфрамата, который и участвует в переносе активного кислорода H_2O_2 к молекуле субстрата (рис.1).

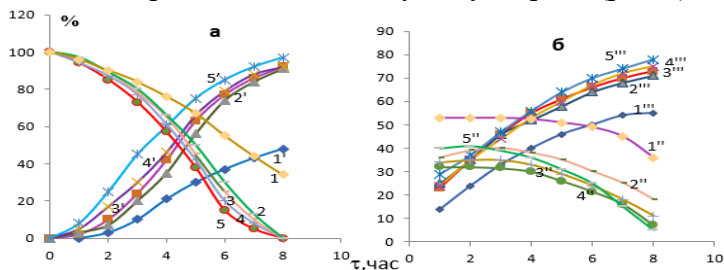


Рис1. Динамика превращения стирола и пероксида водорода (а) и накопления продуктов окисления стирола (б) в зависимости от мольного соотношения Ст: H_2O_2 .

Катализатор $CePO_4 \cdot PW_{12}O_{41} \cdot n H_2O$ /МУМ, $T=70^\circ C$, Мольное соотношение Ст: H_2O_2 - 1,1',1'',1''''-1:0,5; 2,2',2'',2''''-1:1; 3,3',3'',3''''-1:1,2; 4,4',4'',4''''-1:1,5; 5,5',5'',5''''-1:2

1-5-степень превращения H_2O_2 ; 1'-5'-степень превращения стирола; 1''-5''-выход эпоксида ;1'''-5'''-выход альдегидов

Существенное влияние на превращение стирола оказывает температурный режим реакции (рис.2.). При температуре 50°C окисление стирола водным раствором H_2O_2 протекает с большим индукционным периодом. Выход продуктов окисления при этой температуре за 5 часов не превышает 5-7%. Однако, конверсия пероксида водорода достигает 48-52%. Вероятно, при этих условиях, перенос активного кислорода образующимся пероксокомплексом вольфрама не реализуется. Происходит

мономолекулярное разложение данного комплекса с выделением молекулярного кислорода. С повышением температуры в интервале 50-100°C конверсия стирола резко увеличивается и достигает 92.0-98.0%. При этом содержание фенилоксирана в катализате при других одинаковых условиях ($\tau=7$ часов, мольное соотношение Стирол: $H_2O_2=1:2$) уменьшается от 52.5 до 26.0%, а альдегидов и кетонов (фенилуксусного альдегида, бензальдегида и фенилацетофенона) резко увеличивается.

На скорость и состав продуктов окисления стирола существенно влияют также природа использованных растворителей и скорость перемешивания реакционной смеси.

При использовании водного раствора H_2O_2 процесс протекает в условиях межфазного катализа - пероксокомплекс вольфрама образуется в водном растворе, а окисление субстрата - в межфазовом пространстве и в органической фазе. Конверсия стирола с увеличением скорости перемешивания от 100 до 700 об/мин возрастает. Дальнейшее повышение скорости перемешивания раствора от 700 до 1000 об/мин практически не влияет на конверсию субстрата.

С учётом полученных данных скорость перемешивания в реакции окисления поддерживали в пределах 600-700 об/мин.

В качестве растворителя были использованы как индивидуальные соединения, так и бинарные смеси. Наиболее высокая конверсия стирола (62,6%) достигается при использовании бинарной смеси растворителей - толуола и дихлорметана при соотношении 1:1, состав оксидата при этом существенно не меняется.

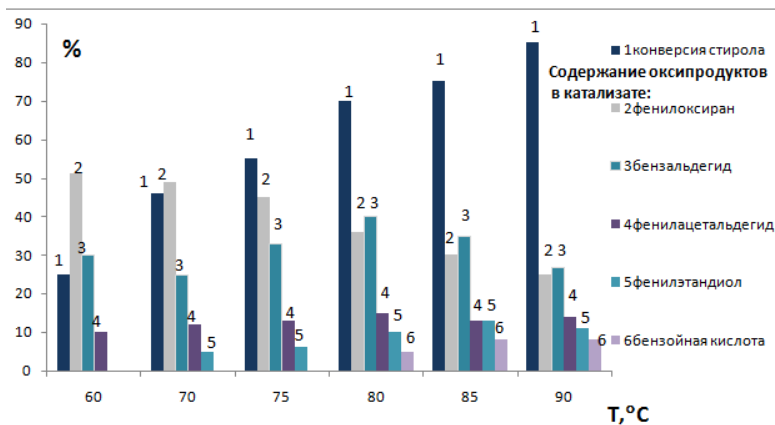
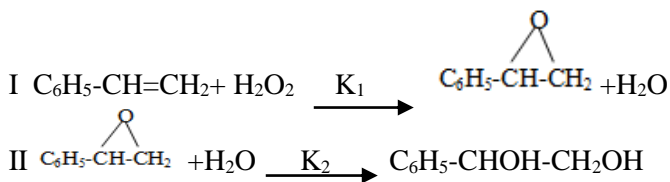


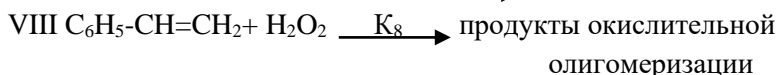
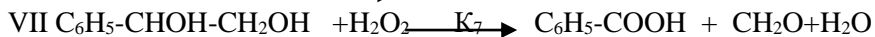
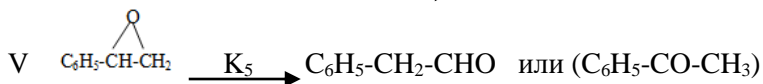
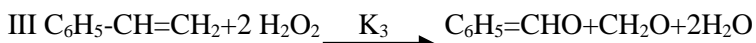
Рис 2. Влияние температуры на окисление стирола 35%-ным водным раствором H_2O_2 и на состав полученного оксидата ($\tau=7$ часов, мольн. соотн. Ст: $\text{H}_2\text{O}_2=1:2$) в присутствии катализатора $\text{CePO}_4 \cdot \text{PW}_{12}\text{O}_{41} \cdot n \text{H}_2\text{O}$

4. Исследование кинетики и механизма окисления стирола пероксидом водорода в присутствии $\text{CePO}_4 \cdot \text{PW}_{12}\text{O}_{41} \cdot n \text{H}_2\text{O}$

Изучены кинетические закономерности и механизм жидкофазного окисления стирола пероксидом водорода в присутствии полиоксвольфрамата, модифицированного катионами церия [19].

Составлены кинетические уравнения и постадийная кинетическая модель, описывающие основные маршруты протекания реакции. Предполагается совокупность следующих независимых маршрутов окислительного превращения стирола и накопления продуктов реакции:





Наиболее близкая сходимость расчетных и опытных данных достигается при использовании следующих кинетических уравнений степенного вида:

$$r_1 = k_1 [c_1] [c_2] \quad (1) \qquad r_5 = k_5 [c_3] \quad (5)$$

$$r_2 = k_2 [c_3] \quad (2) \qquad r_6 = k_6 [c_2] [c_4] \quad (6)$$

$$r_3 = k_3 [c_1] [c_2]^2 \quad (3) \qquad r_7 = k_7 [c_2] [c_6] \quad (7)$$

$$r_4 = k_4 [c_6] \quad (4) \qquad r_8 = k_8 [c_1] [c_2] \quad (8)$$

где k_1 - k_8 - константы скорости реакции по маршрутам I-VIII, r_1 - r_8 - скорость накопления продуктов реакции по соответствующим стехиометрическим уравнениям, C_1 - C_6 - концентрации соединений, моль/л. Скорость превращения стирола и продуктов окисления, полученных по маршрутам I-VIII рассчитаны с использованием следующих уравнений:

$$\omega_1 = -r_1 - r_3 - r_8 \quad (9) \qquad \omega_4 = r_3 - r_6 + r_7 \quad (12)$$

$$\omega_2 = -r_1 - 2r_3 - r_6 - r_7 \quad (10) \qquad \omega_5 = r_4 + r_5 \quad (13)$$

$$\omega_3 = r_1 - r_2 - r_5 \quad (11) \qquad \omega_6 = r_2 - r_4 - r_7 \quad (14)$$

$$\omega_7 = r_6 \quad (15)$$

$$\omega_8 = r_8 \quad (16)$$

где ω_1 , ω_2 - экспериментально определённые скорости расходования стирола и активного кислорода пероксида водорода, ω_3 - ω_7 - скорости накопления фенилоксирана, бензальдегида, фенилацетальдегида, фенилэтан-1,2-диола, бензойной кислоты и продукта окислительной олигомеризации.

Предполагается, что реакция протекает по последовательной схеме, путем дальнейшего превращения полученных эпоксидов. С целью проверки этой версии, были построены конверсионные кривые превращения стирола (рис.3.)

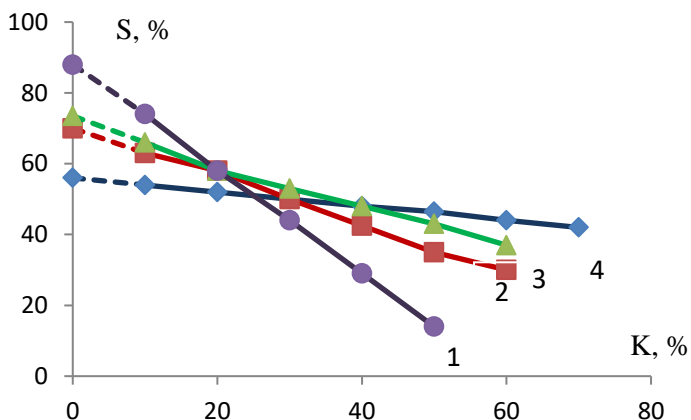


Рис. 3. Зависимость селективности реакции по фенилоксирану от конверсии стирола при разных температурах: 1 -50 °С, 2 -70°С, 3- 75°С, 4- 80°С

В координатах $S \rightarrow K$ (S - селективность по эпоксиду, K - конверсия стирола). Как видно, при $K \rightarrow 0$ эпоксид не является единственным продуктом окисления стирола (найденно путем экстраполяции кривых при различных температурах). Наряду с эпоксидом образуются также фенилацетальдегид, бензальдегид и фенилэтан-1,2-диол. Эти результаты показывают, что в данном случае реакция протекает по параллельно – последовательной схеме превращения стирола и продуктов окисления. Такая схема, вероятно, обусловлена образованием пероксокомплексов вольфрама с различной структурой, отличающейся по активности в данной реакции. Вероятно, образование таких продуктов окисления стирола как бензальдегид, фенилацетальдегид и фенилэтан-1,2-диол только через стадии образования эпоксидного интермедиата можно считать

необоснованным. Эти продукты реакции образуются также непосредственно окислением самого стирола по вышеуказанным маршрутам.

Для расчёта констант скоростей был использован модифицированный метод Рунге-Кутты четвёртого порядка с использованием программы Matlab-6.5. Экспериментальные значения констант определяли графически, используя метод начальных скоростей и уточняли путём минимизации среднеквадратичных отклонений между наблюдаемыми и расчётными данными для уравнений (9)-(16).

При найденных значениях констант для маршрутов I-VIII в случае использования водного раствора H_2O_2 :

$$\begin{aligned}k_1 &= 7 \cdot 10^6 \exp(-53649/RT) \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{час}^{-1} \\k_2 &= 5 \cdot 10^6 \exp(-37579/RT) \text{ час}^{-1} \\k_3 &= 1.2 \cdot 10^8 \exp(-52731/RT) \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{час}^{-1} \\k_4 &= 4 \cdot 10^6 \exp(-36859/RT) \text{ час}^{-1} \\k_5 &= 4.41 \cdot 10^5 \exp(-29846/RT) \text{ час}^{-1} \\k_6 &= 2.0 \cdot 10^6 \exp(-33337/RT) \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{час}^{-1} \\k_7 &= 0.43 \cdot 10^2 \exp(-13034/RT) \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{час}^{-1} \\k_8 &\approx 0\end{aligned}$$

и в случае использования гидроперита :

$$\begin{aligned}k_1 &= 2.1 \cdot 10^6 \exp(-48286/RT) \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{час}^{-1} \\k_2 &= 6.1 \cdot 10^{11} \exp(-16885/RT) \text{ час}^{-1} \\k_3 &= 7.2 \cdot 10^{10} \exp(-15239/RT) \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{час}^{-1} \\k_4 &= 2.1 \cdot 10^{10} \exp(-18784/RT) \text{ час}^{-1} \\k_5 &= 5.3 \cdot 10^{10} \exp(-23669/RT) \text{ час}^{-1} \\k_6 &= 6.2 \cdot 10^{10} \exp(-23669/RT) \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{час}^{-1} \\k_7 &= 2.1 \cdot 10^4 \exp(-25314/RT) \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{час}^{-1} \\k_8 &\approx 0\end{aligned}$$

(R- универсальная газовая постоянная $8.3144 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$)

получено наилучшее описание скорости реакции жидкофазного окисления стирола. Среднеквадратичное отклонение, рассчитанное по уравнениям (9)-(16) и экспериментальным данным по маршрутам I-IV составило 9.2-11.4%, а по маршрутам V- VII 14.6-18.0%. Нулевое значение K_8 указывает, что основными маршрутами превращения стирола являются окисление его в альдегиды и в оксиран по маршрутам (I)-(VII). Другие виды уравнений, приводят к худшему согласию и во всех случаях оказались менее корректными.

На основе полученных результатов составлена кинетическая модель процесса эпоксицирования стирола, которая может быть использована при математическом моделировании.

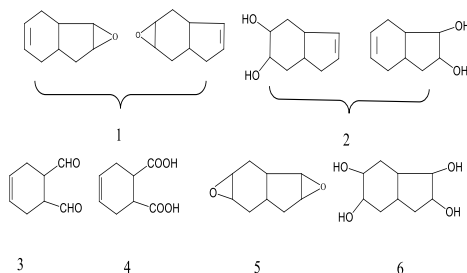
5. Эпоксицирование и окислительное превращение C_9 , C_{12} макроциклических непредельных углеводородов и пироконденсата с участием пероксида водорода и церийполиоксвольфрамата

Согласно литературным материалам и проведенным нами исследованиям в составе пироконденсата, выделенного из жидких продуктов пиролиза, наряду со стиролом и его метилпроизводными имеются и другие непредельные углеводороды. В частности, в составе фр.130-190°C содержится значительное количество индена и димера циклопентадиена. Жидкофазное окисление этих углеводородов пероксидом водорода протекает по сложной схеме, с образованием различных продуктов окисления, в том числе, эпоксидов, альдегидов и полиолов.

В отличие от стирола и его метилпроизводных в молекуле тетрагидроиндена (бицикло-[4.3.0]нона-3.7-диена) наряду с двумя кратными связями, имеются также два третичные углеродные атомы, легко подвергающиеся атаке активного кислорода. Т.е. продукт окисления бицикло-[4.3.0]нона-3.7-диена должен быть довольно сложным. [1, 2, 9, 20, 21].

Нами было изучено влияние различных факторов, которые показали, что конверсия исходного углеводорода и состав полученного оксида существенно зависит от таких факторов как концентрации кислот и пероксида водорода, температуры, продолжительности опыта, количества катализатора и мольного соотношения субстрат: окислитель.

Согласно данным, ГЖХ, хромато-масс и ИК-спектроскопии, а также химическим методам анализа в продуктах окисления тетрагидроиндена нами обнаружены моноэпоксид (1), диол (2), диальдегид (3), а при более жёстких условиях двухосновная кислота (4), диэпоксид (5), тетраол (6) и олигомерные продукты.



Учитывая изложенное, жидкофазное окисление тетрагидроиндена с участием пероксида водорода в присутствии церийсодержащего пероксвольфрамата проводили в условиях неглубокого превращения исходного углеводорода.

В исследуемой области окисление ТГИ в отличие от стирола и его метилпроизводных, в основном, протекает в направлении эпоксидирования и дигидроксилирования. Образование продуктов более глубокого окисления -полиолов, альдегидов и кислот наблюдается при жестких условиях. Так, если в присутствии уксусной кислоты при мольном соотношении ТГИ: CH_3COOH : $\text{H}_2\text{O}_2=1:0,2:2$ при температуре 70°C и продолжительности 3 ч, при конверсии ТГИ 31,7% , селективность по моноэпоксиду составляет 20,5%, то увеличение продолжительности опыта до 7 часов приводит к

снижению количества его в оксидате до 14,5%. Снижение количества моноэпоксида обусловлено гидролизом, что приводит к повышению содержания диола в катализате. При этом, как в случае эпоксициклирования, так и дигидроксилирования (табл.1), реакция преимущественно протекает по кратной связи пятичленного цикла ТГИ. Согласно данным ^1H -ЯМР и ^{13}C -ЯМР анализа интенсивность сигналов от протонов кратной связи циклопентенового фрагмента ТГИ (в ЯМР ^1H $\delta=5.26-5.41$ м.д) после окисления сильно уменьшается. Сигналы протонов - $\text{CH}=\text{CH}$ - циклогексенового фрагмента ($\delta=5.78-5.96$ м.д) практически остаются без изменений. При этом сигналы от протонов эпоксидного цикла ($\delta=3,75-3,95$ м.д) соответствуют эпоксидному фрагменту метилэпоксициклопентана.

Таблица 1.
Влияние концентрации уксусной кислоты и
пероксида водорода на состав продуктов окисления
тетрагидроиндена водным раствором пероксида водорода
(катализатор $\text{CePO}_4 \cdot \text{PW}_{12}\text{O}_{41} \cdot n \text{H}_2\text{O}$ /МУМ-15г/л, $T=70^\circ\text{C}$,
 $\tau=7$ ч, мольн. соотн. ТГИ: $\text{H}_2\text{O}_2=1:2$, $\text{C}_{\text{ТГИ}}=0,05$ моль

Концентрация CH_3COOH , %	Концентрация H_2O_2 , %	Конверсия ТГИ, %	Состав оксидата, %					
			моно-эпоксид	диол	гликоль моноацетат	α -оксикетон	диэпоксид	возвратный ТГИ
95	35	76,4	14,5	50,8	9,4	3,0	2,8	19,5
80	35	75,3	12,8	53,5	9,6	1,9	1,9	20,3
65	35	66,0	10,5	56,9	1,8	-	-	30,8
50	35	41,3	10,5	30,3	6,6	-	-	52,6
30	35	22,4	7,2	19,5	-	-	-	73,3
95	28	71,0	12,7	51,7	6,8	-	4,6	24,2
95	23	54,8	11,2	44,6	4,9	-	-	39,3
95	18	20,3	5,4	18,7	-	-	-	75,9

Согласно ГЖХ анализу фракция 85-87°C /0,5 кПа состоит из двух изомеров, при массовом соотношении а:в=87:13 ([3-оксатрицикло[4.4.0^{1.6}.0^{2.4}]дец-8-ен) (а): (4-оксатрицикло[5.3.0^{1.7}.0^{3.5}]дец-8-ен) (в). Эта фракция имеет следующие характеристики:

Т.кип.85-87°C/0,5 кПа; n_D^{20} 1,5154, d_4^{20} 0,9842. По данным ИК-спектра, ν , см⁻¹:3020 (ν_1 =СН), 2935 (ν_1 ,СН₂), 1640 (ν ,С=С), 1240, 1200, 920, 840 (оксирановый фрагмент) ¹Н ЯМР - спектра, δ , м. д: 5,78-5,96 (2Н,2СН=, циклогексеновый фрагмент), 5,26-5,41м (2Н,2СН=, циклопентеновый фрагмент) 3,75-3,90 м (протоны СН, оксиранового фрагмента)1,60-2,45м (протоны СН и СН₂ пяти- и шестичленного цикла).

Смесь бицикло[4.3.0^{1.6}]нон-7-ен-3,4-диола и бицикло [4.3.0^{1.6}]нон-3-ен-7,8-диола характеризуется следующими данными ИК- спектра 3411-3398 (ν ,ОН), 3050-3040 (ν ,=СН), 1640 (ν ,С=С), 1340, 1380 (δ ,СН), 110-1078 (δ ,ОН). ЯМР¹Н, δ , м.д:6.15м (1Н СН⁷=), 6.41 м (1Н, СН⁸=), 4,8 уш с (ОН),1,48-2.28 м (6Н,3СН₂).

Учитывая вышеизложенное эпоксидование и дигидроксилирование ТГИ пероксидом водорода в присутствии СеРО₄·PW₁₂O₄₁·nH₂O/МУМ было проведено с участием цетилтриметиламмонийбромид (ЦТМБ) (агент межфазного переноса) и триэтиламмонийдигидрофосфата. Результаты проведенных исследований приведены в табл.2.

В отличие от нанесённого катализатора при использовании ненанесённого СеРО₄·PW₁₂O₄₁·nH₂O, ЦТМБ и триэтиламмонийдигидрофосфата при 70°C и продолжительности 4 часа конверсия ТГИ и состав оксидата существенно меняется (табл.3). При этих условиях конверсия ТГИ составляет 57,4%, а выход эпоксида 28,2%. В данном случае выход диола практически не меняется. Однако с увеличением продолжительности до 7 часов выход диола также растёт и достигает 60,2%.

Таблица 2.
Жидкофазное окисление тетрагидроиндена 35%-ным
водным раствором H_2O_2 в присутствии
гетерогенизированного $CePO_4 \cdot PW_{12}O_{41} \cdot nH_2O$ / МУМ,
цетилтриметил-аммонийбромида (агент межфазного
переноса) и триэтиламонийдигидрофосфата (ионной
жидкости).
(мольн. соотн. ТГИ H_2O_2 : ЦТМБ: ИЖ=100:200:1:1, $T=70^\circ C$,
 $C_{CeH_2PO_8} = 0,01$ моль, $C_{ТГИ} = 0,05$ моль):

τ, час	Конверсия ТГИ,%	состав оксидата, моль%					Выход,%	
		моно- эпоксид	диол	гликоль моноацета	диэпоксид	непредель- ные соединени	эпоксида	диола*
1	18,4	67,0	28,2	4,8	-	-	12,3	6,1
2	31,2	54,5	36,6	5,2	2,0	1,7	17,0	13,0
3	40,4	47,3	42,1	4,8	2,0	3,8	19,1	18,9
4	52,3	36,8	49,4	5,7	3,0	5,1	19,2	28,8
5	61,8	26,2	57,0	6,0	3,2	7,6	16,2	38,9
6	71,0	18,3	65,0	4,3	3,8	7,4	13,0	49,2
7	79,2	17,2	72,4	3,7	2,9	5,0	13,6	60,3

* совместно с гликольмоноацетатом

Вероятно при использовании гомогенного церийполиоксовольфрамата, образующийся в водной фазе пероксокомплекс, при помощи ЦТМБ переносится в органическую фазу и активно участвует в реакциях эпексидирования и дигидроксилирования молекул ТГИ.

Таблица 3.

Жидкофазное окисление тетрагидроиндена 35%-ным водным раствором H_2O_2 в присутствии $\text{CePO}_4 \cdot \text{PW}_{12}\text{O}_{41} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, цетилтриметиламмонийбромида (агент межфазного переноса) и триэтиламонийдигидро-фосфата (ионной жидкости), (мольн. соотн. ТГИ: H_2O_2 : ЦТМБ: ИЖ= 100:200:1:1, $T=70^\circ\text{C}$, $C_{\text{СнЗСООН}}=0,01$ моль, $C_{\text{ТГИ}}=0,05$ моль)

t, час	Конверсия ТГИ, %	состав оксидата, моль%					Выход, %	
		моно-эпоксид	диол	гликоль моноацетат	диэпоксид	непределённые соединения	эпоксида	диола
1	23,0	71,4	24,7	3,9	-	-	16,4	6,6
2	34,7	70,3	26,0	2,2	1,5	-	24,4	9,8
3	48,3	57,6	32,2	4,1	2,8	3,3	27,8	17,5
4	57,4	49,2	42,1	4,1	2,1	2,5	28,2	26,5
5	65,2	35,0	53,6	5,2	3,6	2,6	22,8	38,3
6	76,0	27,0	62,4	5,1	3,4	2,1	16,8	51,3
7	83,8	25,2	67,0	4,8	0,8	2,2	21,1	60,2

6. Эпоксидирование и дигидроксилирование циклододецена пероксидом водорода в присутствии церийполиоксофосфорновольфрамата

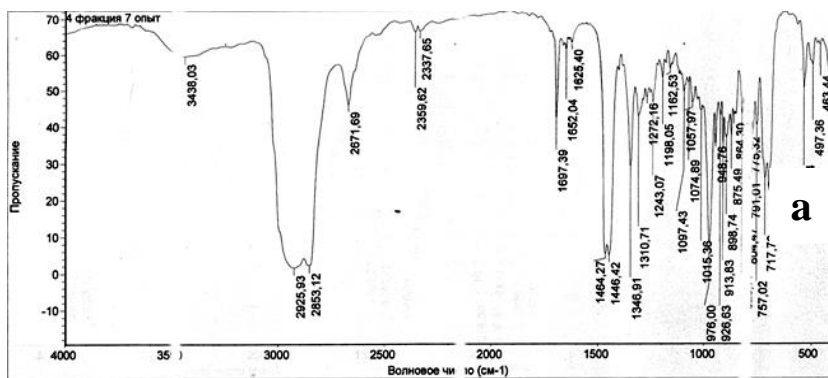
В настоящем разделе приводятся результаты эпоксидирования циклододецена (ЦДД) пероксидом водорода в присутствии $\text{CePO}_4 \cdot \text{PW}_{12}\text{O}_{41} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ /МУМ [5, 11, 23].

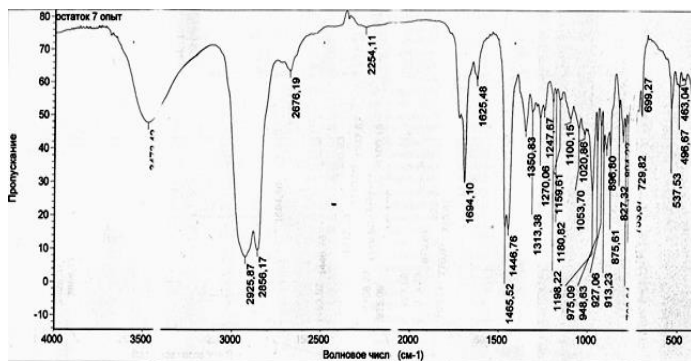
Окисление данного макроциклического углеводорода осуществляли при найденных ранее условиях для ТГИ.

Исследование проводили в термостатированном стеклянном микрореакторе, снабжённом термометром, капельной воронкой и обратным холодильником, при интенсивном перемешивании реакционной смеси (700 об/мин)

магнитной мешалкой. В реактор одновременно загружали вычисленное количество циклододецена, толуола в качестве растворителя и катализатора, уксусной кислоты для достижения необходимого значения рН-среды. После достижения необходимой температуры (50-100°C) при интенсивном перемешивании по каплям добавляли 35%-ный водный раствор H_2O_2 или уксуснокислый раствор гидроперита.

Анализ продуктов, проведённый методом ИК-спектроскопии (рис.4.) показали, что окисление циклододецена протекает, главным образом, в направлениях эпоксициклирования и дигидроксилирования. Для нахождения оптимальных условий выхода эпоксициклододекана изучалось влияние температуры, продолжительности опыта, количества катализатора и мольного соотношения субстрат: окислитель.

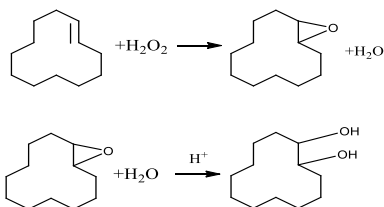




б

Рисунок 4. ИК-спектры оксида циклододецена: в органической фазе (а) после удаления растворителя; и остатка (б), выделенного экстракцией из водной фазы

Направление реакции по маршрутам:



зависит от кислотности водной фазы и температуры реакции (табл.4.). Как видно из данных таблицы направление реакции по вышеуказанным маршрутам определяется значением pH среды. При $\text{pH} > 4$ активность каталитической системы существенно уменьшается и возрастает доля непродуктивного термокаталитического разложения пероксида водорода.

Образование 13-оксабицикло[10.1.0^{1,12}]тридекана с высоким выходом (75,2-78,3%) на превращенный ЦДД достигается при температуре 85-90°C, продолжительности 6-7 часов и pH водной фазы 2,5-3. Снижение значения pH до 1,5-2 и

повышение температуры до 90-100°C приводит к увеличению выхода циклододекан-1,2-диола (табл.4.).

Таблица 4.
Влияние ряда факторов на селективность образования эпоксициклододекана (13-оксабицикло[10.1.10^{1,12}]-тридекана) и циклододекан-1,2-диола) при окислении циклододецена 35%-ным водным раствором H₂O₂ (мольн.соотн. ЦДД: H₂O₂:CH₃COOH=1:2:0,2)

Т,°С	τ, час	рН-водной фазы	количество кат. г/л.	конверсия,%		селективность,%	
				ЦДД	H ₂ O ₂	по эпоксиду	по диолу
50	7	2.5	15	42.3	79.4	89.7	10.3
60	7	2.5	15	44.0	81.8	88.8	11.2
70	7	2.5	15	57.2	89.0	82.2	17.8
80	7	2.5	15	69.8	95.0	57.4	42.6
90	7	2.5	15	77.2	96.1	50.2	49.8
70*	7	1.5	15	81.8	97.4	24.8	75.2
70*	7	1.8	15	80.4	92.3	26.5	73.5
70	7	2.0	15	79.6	94.8	31.1	68.9
70	7	3.0	15	68.0	91.7	70.4	29.6
70	7	4.0	15	64.2	89.6	78.3	21.7
70	3	3.0	15	44.6	58.2	73.0	27.0
70	5	3.0	15	58.4	69.0	75.2	24.8
70	8	3.0	15	74.0	94.9	69.0	31.0
70	7	3.0	10	67.5	76.3	49.0	51.0
70	7	3.0	5	54.5	68.2	44.7	55.3
70	7	3.0	20	74.7	92.0	71.7	29.3

* в присутствии муравьиной кислоты.

7. Жидкофазное окисление фракции 130-190°C пироконденсата пероксидом водорода в присутствии церийсодержащего полиоксвольфрамата

Известно, что одним из основных процессов современной нефтехимии является целенаправленная переработка жидких продуктов пиролиза. В частности, на основе лёгких и тяжёлых фракций пироконденсата разработаны промышленные процессы получения высокооктановых компонентов бензина, индивидуальных продуктов -изопрена, циклопентена, циклопентадиена (или его димера), стирола и т.д. Применяются такие процессы, как гидрогенизационная очистка и экстрактивная перегонка с участием N-метилпирролидона, диметилацетамида.

При гидрогенизационной очистке этих фракций диеновые углеводороды превращаются в моноолефины, которые при эксплуатации бензина образуют смолистые соединения.

Следует отметить, что состав отдельных фракции пироконденсата существенно зависит от исходного сырья пиролизного процесса. В таблице 5. приведён состав фракции 130-190 °C пироконденсата, полученного от пиролиза прямогонного бензина и возвратной углеводородной фракции после окисления.

Непредельные углеводороды в реальных условиях в составе дизельного топлива под действием конструкционных материалов вступают в реакцию окисления с растворённым в нем кислородом, что приводит к увеличению количества смол.

Учитывая, что непредельные углеводороды легко подвергаются окислению, нами была поставлена задача предварительного окисления отдельных фракций пироконденсата, минуя стадии выделения непредельных углеводородов из его состава и определение практической полезности полученного оксидата [3, 4, 20].

Так как в составе фракции 130-190°C пироконденсата содержатся непредельные углеводороды, которые являются

предметом наших исследований (стирол и его метилпроизводные, инден, димер циклопентадиена), содержание которых достигает 27-28%, для последующего исследования была выбрана именно эта фракция. Как видно из таб. 5, основными непредельными углеводородами данной фракции являются (%): стирол (11,7), α -метилстирол (6,2), димер циклопентадиена (4,0), изомеры винилтолуола (3,2), инден (2,8). (Йодное число фракции 48.0)

Таблица 5.
Состав исходной смеси фр.130-190°C пироконденсата и
возвратной углеводородной фракции после окисления

Состав исходного сырья	% масс	Состав возвратного углеводорода	% масс
бензол	3,0	бензол	4,0
толуол	12,6	толуол	16,8
этилбензол	4,6	этилбензол	6,1
изомеры ксилола	16,4	изомеры ксилола	21,9
стирол	11,7	изомеры	
изомеры		триметилбензола	12,0
триметилбензола	9,0	α -метилстирол	0,1
α -метилстирол	6,2	дициклопентадиен	0,4
дициклопентадиен	4,0	индан	6,9
изомеры винилтолуола	3,2	инден	0,2
индан	5,2	ароматические	
инден	2,8	углеводороды C ₁₀	11,2
ароматические		неиндентифицированные	
углеводороды C ₁₀	8,4	соединения	20,4
неиндентифицированные			
соединения	12,9		

Окисление данной фракции проводили в термостатированном стеклянном реакторе, снабжённом термометром, капельной воронкой и обратным холодильником при интенсивном перемешивании реакционной смеси (700 об/мин). В реактор одновременно загружали расчётное

количество фракции 130-190°C, катализатора и уксусной кислоты, для достижения необходимого значения рН-водной среды. После достижения температуры реакционной смеси 90-100°C по каплям добавляли 35%-ный водный раствор H_2O_2 в течение 1 часа. Перемешивание реакционной среды продолжали в течение 6-8 часов. Органический слой отделяли от водного. Водный слой дважды экстрагировали смесью толуола и пропанола-2. Экстракт и органический слой объединяли и подвергали атмосферной разгонке.

Состав исходной и непрореагированной смеси представлен в табл. 5. Йодное число возвратной углеводородной смеси составляет 2.0.

Конверсия непредельных углеводородов при вышеуказанных условиях достигает 97,4%.

Согласно ГЖХ и ИКС- анализу полученного оксидата, основными кислородсодержащими продуктами являются оксираны, моноацетаты соответствующих диолов и ароматические альдегиды.

Полученный оксигенат был испытан в качестве противодымной добавки к дизельному топливу. Установлено, что добавка оксигената в количестве 0,25-1,0 масс% способствует существенному снижению дымности при горении дизельного топлива. Акт испытания оксигената представлен в диссертационной работе.

ВЫВОДЫ.

1. Впервые разработан метод жидкофазного окисления стирола, α -метил- и *n*-метилстиролов в соответствующие альдегиды и эпоксиды в присутствии каталитической системы $SePO_4 \cdot PW_{12}O_{41} \cdot nH_2O / MUM$, приготовленной на основе аммоний-додекавольфрамата, нитрата церия (III), H_3PO_4 и мезопористого углеродного материала [6-8, 23].
2. Изучено влияние различных факторов (температуры, продолжительности реакции, мольного соотношения реагентов, природы окислителя и количества катализатора) на конверсию

стирола, его метилпроизводных и состав оксидата. Установлено, что превращение стирола и его метилпроизводных протекает в двух направлениях:

-эпоксидирование по кратной связи без изменения структуры исходного субстрата.

-изомеризация оксиранового цикла с образованием соответствующих альдегидов. При конверсии стирола 25,0-44,3% селективность по фенилоксирану достигает 46,3-52,6%, а при конверсии 68,7-96% суммарная селективность по бензальдегиду и фенилацетальдегиду составляет 55-60%.

При оптимальных условиях конверсия α -метилстирола составляет 68,5-76,2%, а селективность по 2-фенилпропаналью (гидротроповый альдегид)- 81,9-85,3% [12-19].

3. Изучены кинетические закономерности и механизм жидкофазного окисления стирола пероксидом водорода в присутствии $\text{CePO}_4 \cdot \text{PW}_{12}\text{O}_{41} \cdot n\text{H}_2\text{O} / \text{МУМ}$. На основании совокупности полученных экспериментальных и расчетных данных, проведённых с использованием модифицированного метода Рунге-Кутта четвёртого порядка и программы Matlab-6.5, составлена кинетическая модель процесса и вычислены значения кинетических независимых маршрутов [19].

4. В присутствии церийфосфатполиоксвольфраматной системы исследовано каталитическое окисление тетрагидроиндена пероксидом водорода при температуре 50-80°C, и установлено, что в отличие от стирола и его метилпроизводных основными продуктами реакции являются соответствующие моноэпоксиды и диолы. При использовании гидроперита при 50-60°C и продолжительности опыта 3-4 часа конверсия ТГИ составляет 62,4-65,7%, а выход моноэпоксидов 72-75,5% на превращённый ТГИ. Установлено, что моноэпоксид ТГИ состоит из двух изомеров: 3-оксатрицикло-[4.4.0^{1.6}.0^{2.4}] и 4-оксатрицикло [5.3.0^{1.7} 0^{3.5}]дец-8-ена при мольном соотношении 4:1. С увеличением температуры с 60 до 80°C и продолжительности до 8 часов, количество моноэпоксидов уменьшается, а диолов увеличивается [9, 20, 21].

5. Изучено каталитическое окисление макроциклического непредельного углеводорода циклододецена пероксидом водорода в соответствующий моноэпоксид. Максимальный выход 13-оксибицикло[10.1.0 1^{·12}.]тридекана 75,2-78,3% на покрашенный ЦДД достигается при температуре 85-90°C, продолжительности 6-7 часов и рН водной фазы 2,5-3. Снижение значения рН до 1,5-2 и повышении температуры до 90-100°C приводит к увеличению выхода циклододекан-1,2 - диола от 21,7 до 75,2% [5, 11, 23].

6. Изучен процесс каталитического окисления фр.130-190°C пироконденсата (содержание непредельных углеводородов 27.9%) пероксидом водорода и установлены условия получения оксигената определённого состава.

Оксигенатная фракция, выделенная из полученного катализата проверена в качестве противодымной добавки к дизельному топливу. Установлено, что добавление полученного оксигената в количестве 0,25-1,0% к дизельному топливу существенно снижает его дымообразование при использовании [3, 4, 20].

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНО В РАБОТАХ:

1. Qəribov, N. İ., Alimardanov, H.M., Musayeva, E.S. Heteropoly compounds of tungsten and molybdenum modified containing rare-earth elements as active catalysts of oxydation unsaturated alicyclic C₆-C₁₂ hydrocarbons in the presence of hydrogen dioxide// X Международная конференция «Механизмы каталитических реакций»- Светлогорск, Калининградская область, Россия, 2-6- октября, -2016,- с. 206
2. Алимарданов, Х.М., Садыгов, О.А., Гарибов, Н.И., Дадашова, Н.Р., Мусаева, Э.С., Алмарданова, М.Б. Эпоксидирование тетрацикло [6.2.1.1^{3.6}0^{2.7}]додец-4-ена и его алкилпроизводных пероксидом водорода в присутствии полиоксопероксометаллатных катализаторов. // Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии реактив-2016 XXX Международная научно-техническая конференция, посвященная памяти академика АН РБ Дильюса Лутфуллича Рахманкулова, - Уфа: -14-16 ноября,- 2016,- с.39-40
3. Алимарданов, Х.М., Гарибов, Н.И., Мусаева, Э.С. Жидкофазное окисление пироконденсата фракции 120-150°С пероксидом водорода с участием ГПС модифицированными катионами церия и гадолиния // IX Бакинская Международная Мамедалиевская конференция по нефтехимии, -Баку: 4 – 5 октября, - 2016,- с. 79
4. Дадашова, Н.Р., Алимарданов, Х.М., Мусаева, Э.С, Гарибов, Н.И., Рзаева, Н.А., Джафарова, Р.А. Жидкофазное окисление C₇-C₉-циклоолефинов пероксидом водорода с участием РЗЭ-содержащих полиоксомолибденовых систем // IX Бакинская Международная Мамедалиевская конференция по нефтехимии, -Баку :4 – 5 октября, - 2016, -с. 80
5. Алимарданов, Х.М., Гарибов, Н.И., Мусаева, Э.С., Гусейнова, М.Е. Кулиев, А.Д. Эпоксидирование циклододецена пероксидом водорода в присутствии РЗЭ -содержащих гетрополисоединений // Сборник трудов

международной ежегодной научно -практической конференции «Актуальные Проблемы Современной Химии И Биологии» посвященной 93 –ей годовщине рождения Национального Лидера Гейдар Алиева , -Баку: -12-13 мая,- I т, -с. 124-128

6. Алимарданов, Х.М., Гарибов, Н.И., Мусаева, Э.С. Гетерополисоединения вольфрама и молибдена модифицированные катионами редкоземельных металлов, как активные катализаторы окисления C_6-C_{12} непредельных алициклических углеводородов пероксидом водорода. // IV International Scientific Conference Of Young Researchers 1 St Book, -Baku, 2016, -p. 237-238
7. Alimardanov, Kh.M., Qeribov, N.I., Musayeva, E.S., Dadashova, N.R., Djafarova, R.A.. Polyoxocomplexes containing rare earth elements (Gd, Nd, Ce, La) as effective catalysts of oxidation reaction of unsaturated hydrocarbons in the presence of hydrogen peroxide // Международная научно-техническая конференция «Нефтехимический синтез и катализ в сложных конденсированных системах», посвященная 100-летию юбилею академика Б.К. Зейналова, -Баку: -29-30 июня, - 2017, - с.157
8. Алимарданов, Х. М., Наджафова, М.А., Мусаева, Э.С., Гарибов, Н.И., Касумов, Р.Дж. Влияние природы модифицирующих добавок оксидов РЗЭ на свойства молибден- и вольфрамсодержащих гетрополисоединений // II Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ», - Нижний Новгород, Новосибирск: - 22-26 мая, - 2017,- с.621
9. Алимарданов, Х.М. Эпоксидирование тетрациклододецен-овых углеводородов $H_2O_2 \cdot CO(NH_2)_2$ в присутствии гетерополисоединений, содержащих катионы редкоземельных металлов / Х.М. Алимарданов, О. А. Садыгов, Н. Р. Дадашова, Э.С. Мусаева, Н.И. Гарибов, М. Б. Алмарданова. // Журнал общей химии, Санкт-Петербург:- 2017.- т. 87,-вып. 2,- с.208-214

10. Алимарданов, Х.М., Наджафова, М.А., Гарибов, Н.И., Мусаева, Э.С. Радиальная природа тербийполиоксидвольфрамовых систем в присутствии H_3PO_4 и $H_2C_2O_4$ кислот // Международная научно-техническая конференция «Нефтехимический синтез и катализ в сложных конденсированных системах», посвященная 100-летию академика Б.К. Зейналова, -Баку: -29-30 июня, - 2017,- с.184
11. Алимарданов, Х.М., Наджафова, М.А., Гарибов, Н.И., Мусаева, Э.С. Празеодим полиоксидвольфраматы в качестве катализатора эпоксирирования додецена пероксидом водорода // Республиканская научная конференция, посвященная 110-летию академика Муртузы Нагиева, -Баку: -2018,-с.205
12. Алимарданов, Х.М., Наджафова, М.А., Гарибов, Н.И., Мусаева, Э.С. Эпоксирирование стирола пероксидом водорода в присутствии Tb- и Pr-содержащих полиоксидвольфраматы // Сборник трудов Международной ежегодной научно -практической конференции «Актуальные Проблемы Современной Химии И Биологии» посвященной 95 –ей годовщине рождения национального лидера Гейдар Алиева, -Баку: - 04-05мая, -2018,-с. 325-328
13. Алимарданов, Х.М. Исследование радиальной природы тербийполиоксидвольфраматы, катализатора эпоксирирования стирола / Х.М. Алимарданов, Н.И. Гарибов, М.А. Наджафова, Э.С. Мусаева. // Москва: Нефтепереработка и нефтехимия, - 2018,- № 4,-с. 25-30
14. Гарибов, Н.И., Алимарданов Х.М., Наджафова, М.А., Мусаева.Э.С. Эпоксирирование стирола пероксидом водорода в присутствии Tb- и Pr-содержащих полиоксидвольфраматы // XII Международная конференция молодых ученых по нефтехимии, -Звенигород: - 04-05мая,- 2018,- с.435-439

15. Алимарданов, Х.М., Гарибов, Н.И., Наджафова, М.А., Мусаева, Э.С. Эпоксидирование стирола пероксидом водорода в присутствии РЗЭ-содержащих гетерополи-соединений / Международная научно-практическая конференция, посвященная 110-летию академика В.С. Алиева «Инновативные перспективы развития нефтепереработки и нефтехимии», -Баку: - 9 – 10 октября, - 2018,- с.63
16. Алимарданов, Х.М. Ть- и Pr-содержащие полиоксвольфраматы в качестве катализаторов эпоксидирования стирола пероксидом водорода / Х.М. Алимарданов, Н.И. Гарибов, М.А. Наджафова, Э.С. Мусаева. //«Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний», Москва, -2019,-стр 9-23
17. Мусаева, Э.С. Окисление α -метилстирола пероксидом водорода в присутствии церийсодержащего полиоксвольфрамата. // Казань: Молодой учёный, -2019,-.№ 49 (287), с.11-17
18. Алимарданов, Х.М., Наджафова, М.А., Н.И. Гарибов, Мусаева, Э.С., Дадашова Н. Р. Жидкофазное окисление стирола и его метилпроизводных в присутствии РЗЭ-содержащих фосфорно-вольфрамовых катализаторов // Международная научная конференция «Актуальные проблемы современной химии», посвященная 90-летию института нефтехимических процессов им. академика Ю.Г.Мамедалиева. , -Баку :- 2-4 октябрь,-2019, -с. 368- 369
19. Алимарданов, Х.М. Кинетические закономерности жидкофазного окисления стирола пероксидом водорода в присутствии полиоксвольфрамата модифицированного катионами церия / Х.М.Алимарданов, Ф.М. Велиева, Э.С. Мусаева. // Санкт-Петербург: Журнал прикладной химии, - 2020,-т.93,-вып. 5, -с.722-734
20. Мусаева, Э.С. Каталитическое жидкофазное окисление фракции 130-190°С пироконденсата пероксидом водорода с участием церийсодержащего полиоксвольфрамата //

Сумгаит: НАУЧНЫЕ ИЗВЕСТИЯ, - 2020,- ,т 20,- № 3,- с.29-31

21. Мусаева, Э.С. Окисление тетрагидроиндена пероксидом водорода в присутствии церийполиоксовольфрамата // Баку: Процессы нефтехимии и нефтепереработки, -2020г,- т.21, - №3,- с.362-371
22. Мусаева, Э.С. Окисление n-метилстирола (n-винилтолуола) пероксидом водорода в присутствии церийсодержащих образцов полиоксовольфрамата // USA,- New York: American Scientific Journal, 2020, №(35),p. 41-45
23. Əlimərdanov H. M., Tsikloolefinlərin epoksidinin alınma üsulu, İxtira İ20200028, Azərbaycan Respublikası / Əlimərdanov H. M., Qəribov N. İ., Abbasov M.F., Sadiqov Ö.Ə., Musayeva E.S., Ələsgərova M.B. Dövlət reyestrində qeyd olunub: 15.07.2020

Защита диссертации состоится « 27 » января 2022 года, в 14⁰⁰ часов на заседании Диссертационного Совета ED 1.16 действующего на базе Института Нефтехимических Процессов НАН Азербайджана

Адрес: AZ 1025, г. Баку, пр. Ходжалы, 30

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института Нефтехимических Процессов им. акад. Ю.Г. Мамедалиева НАН Азербайджана.

Электронная версия диссертации и автореферата размещена на официальном сайте Института Нефтехимических Процессов НАН Азербайджана

Автореферат разослан по соответствующим адресам « 24 »
декабря 2021 года

Подписано в печать: 23.12.2021

Формат бумаги: А5

Объём: 38931

Тираж: 70 экземпляров