

РАЗВИТИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ В ОБЛАСТИ ПОЛУЧЕНИЯ И ИСПОЛЬЗОВАНИЯ АЛИЦИКЛИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ И ИХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ

Э.Т. Сулейманова, Х.М. Алимарданов, М.Ф. Аббасов, О.А. Садыгов

Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г. Мамедалиева НАН Азербайджана, г. Баку

Разработка эффективных путей получения, расширения ресурсов и номенклатуры алициклических непредельных углеводородов и их функционализация является одной из важнейших проблем современной нефтехимии. Циклоолефиновые углеводороды, благодаря наличию в молекуле алициклического кольца и кратной связи, обладают рядом специфических свойств и могут быть использованы в производстве таких важных промышленных продуктов, как синтетические каучуки специального назначения, высокоэффективные стабилизаторы, волокна, пластические массы, высокоплотные и высокоэнергетические компоненты реактивных и ракетных топлив, а их кислородсодержащие производные для получения лекарственных препаратов, ароматизирующих, душистых, биологически активных веществ, а также материалов для лакокрасочной и полиграфической промышленности.

В результате многолетних систематических исследований, проведенных в лаборатории «Химия алициклических соединений» ИНХП НАН Азербайджана, получен ряд новых интересных результатов, имеющих теоретическое и практическое значение.

Основная часть публикаций, посвященных каталитическому превращению алициклических непредельных углеводородов, а также их кислородсодержащих производных, систематизирована в ряде обзоров и статей [1-5].

В настоящем сообщении нами обобщены данные, полученные за последние годы по окислительному дегидрированию алициклических углеводородов в циклогексен, циклогексадиен-1,3, стирол, дегидродиспропорционированию и дегидроалкилированию алкилциклогексанов на модифицированных формах цеолитных катализаторов, а также жидкофазному и индуцированному окислению непредельных алициклических и алкенилароматических углеводородов в соответствующие кетоны, спирты, лактоны, двухосновные кислоты, галоидгидрины, аминоспирты и т.д.

Одним из перспективных направлений производства циклических непредельных углеводородов – мономеров и полупродуктов современного нефтехимического синтеза, является одностадийное каталитическое превращение нафтеновых углеводородов, ресурсы которых в нефтях и продуктах их переработки весьма значительны. Исследования в области окислительного дегидрирования пяти- и шестичленных алициклических углеводородов привели к разработке эффективных методов получения соответствующих цикленов и циклодиенов с вовлечением в сферу переработки также ароматических углеводородов [6-8].

Проведенное нами исследование позволило выявить как специфичные, так и общие, с известными для гетерогенно-окислительных процессов, закономерности парциального дегидрирования насыщенных алициклических углеводородов.

Осуществлен комплекс исследований по выявлению общих закономерностей для подбора окислительных систем и сформулированы основные критерии подхода к выбору катализаторов парциального окислительного дегидрирования циклопентановых и циклогексановых углеводородов. На основе найденных закономерностей разработаны основные аспекты конструирования высокоактивных каталитических систем для реакций рассматриваемых

мого типа. Установлено, что активные каталитические системы характеризуются сочетанием центров основного и кислотного типа умеренной силы с высокой степенью дисперсности. Повышение основности и кислотности этих центров способствует преимущественному превращению циклановых углеводородов в направлении деструктивного окисления.

Впервые установлена зависимость между активностью и селективностью каталитических систем на основе железосодержащих узкопористых цеолитов ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=4-10$) и природой промотирующих добавок-оксидов щелочных, щелочно- и редкоземельных элементов при окислительном дегидрировании циклогексановых углеводородов в циклогексены. Направление реакции определяется комплексом свойств промоторов, таких как основность, электронная конфигурация и ионный радиус катионов металлов. Варьированием природы и концентрации вводимых промоторов и условий обработки возможно осуществление целенаправленного регулирования поверхностного состояния катализаторов. Наибольшую активность проявляют образцы, в состав которых, методом ступенчатой пропитки, введены соединения редкоземельных элементов, разупорядоченных по кислороду (Тв) или обладающих незаполненной 5d-орбиталью (Gd). Активность Me-Тв-О-содержащих систем стабилизируется введением небольших количеств оксидов щелочных металлов в их состав.

На основании проведенных исследований установлены оптимальные условия реакции окислительного дегидрирования циклогексана и его метил-производных в соответствующие циклоолефины:

-для циклогексана (ЦГА) в присутствии Fe-Nd-О/НNa-клиноптилолита–температура $500-520^\circ\text{C}$, объемная скорость подачи сырья $0.5-1.0 \text{ ч}^{-1}$, мольное соотношение ЦГА: $\text{O}_2=1:0.3-0.5$; конверсия ЦГА составляет 26.4-40.6%, суммарной выход C_6 -циклоолефинов 22.2-29.7 %, селективность по циклогексену 79.9-83.1%;

-для метилциклогексана (МЦГ) в присутствии Fe-Nd-О/НNa-морденита и Fe-Тв-К-О/НNa-морденита – температура $450-500^\circ\text{C}$, объемная скорость подачи сырья $0.5-1.0 \text{ ч}^{-1}$, мольное соотношение МЦГ: $\text{O}_2=1:0.3-0.7$; конверсия МЦГ составляет 35.7-44.9%, а селективность реакции по изомерам метилциклогексана достигает 60.5-70.8%;

-для 1,2-диметилциклогексана (1,2-ДМЦГ) в присутствии Fe-Gd-О/НNa-морденита – температура $390-430^\circ\text{C}$, объемная скорость подачи сырья $0.5-1.0 \text{ ч}^{-1}$, мольное соотношение 1,2-ДМЦГ: $\text{O}_2=1:0.3-0.5$; конверсия 1,2-ДМЦГ составляет 35.6-41.5%, а суммарная избирательность по изомерам 1,2-диметилциклогексана – 65.0-67.5%;

-для 1,3-диметилциклогексана в присутствии Fe-Gd-О/НNa-морденита – температура $390-410^\circ\text{C}$, объемная скорость подачи сырья $0.5-1.5 \text{ ч}^{-1}$, мольное соотношение 1,3ДМЦГ: $\text{O}_2=1:0.5$; конверсия 1,3ДМЦГ составляет 37.4-44.0%, а суммарная избирательность по изомерам 1,3 ДМЦГЕ-64.3-71.2%;

-для 1,4ДМЦГ в присутствии Fe-Gd-О/НNa-морденита – температура $410-430^\circ\text{C}$, объемная скорость подачи сырья $0.5-0.75 \text{ ч}^{-1}$, мольное соотношение 1,4ДМЦГ: $\text{O}_2=1:0.5$; конверсия 1,4-ДМЦГ составляет 36.0-42.6%, а суммарная избирательность по изомерам 1,4-ДМЦГЕ 60.1-68.4%.

Изомерный состав метил- и диметилциклогексенов практически не зависит от активности соответствующих катализаторов и существенно меняется лишь при варьировании температуры.

Проведенные нами исследования показали, что высокая селективность по циклоолефинам достигается при минимально допустимой концентрации молекулярного кислорода в газовой смеси, необходимой для обеспечения равновесия между стадиями восстановления и реокисления поверхности катализатора. При высоких концентрациях кислорода

($C_nH_{2n}:O_2 < 1$) наблюдается повышение степени деструктивного окисления углеводородов. Возрастает также скорость их гетерогенного и гомогенного окисления. В продуктах реакции увеличивается содержание кислородсодержащих производных, идентифицированных методами ГЖХ, ИК- и хромато-масс-спектрологии. С введением в реакционную зону циклогексанона (2-метилциклогексанона) и гидропероксида циклогексена (1-метилциклогексена) в количестве 1-10% мас., установлено, что кислородсодержащие производные алициклических углеводородов являются промежуточными соединениями их превращения по маршрутам деструктивного окисления и образования продуктов уплотнения. Эти соединения или радикалы образуются как на поверхности катализатора, так и в объеме.

Изучен характер активации циклановых углеводородов и впервые установлено, что при окислительном дегидрировании алкилзамещенных производных циклопентана и циклогексана промежуточные алкил-, циклоалкильные карбанионы преимущественно образуются гетеролитическим разрывом С-Н связи в метиленовых группах цикла, находящихся в наиболее отдаленном положении относительно алкильной группы. Образование термодинамически более стабильных изомеров-1-метилциклопентана и 1-метилциклогексена происходит как за счет миграции двойной связи в цикле, так и отрывом протона метильной группы нуклеофильным кислородом поверхности катализатора с последующим перемещением заряда в цикл.

Изучены кинетические закономерности и механизм реакций окислительного дегидрирования метилциклопентана в метилциклопентен, метилциклопентена в метилциклопентадиен, циклогексана в циклогексен, метилциклогексана в изомеры метилциклогексена. Установлено, что образование алициклических непредельных углеводородов происходит как последовательной диссоциацией двух соседних С-Н связей в молекуле циклана, так и диссоциацией одной С-Н связи с последующей стабилизацией карбаниона на катионах металлов (Льюисовские кислотные центры умеренной силы) и диспропорционированием двух промежуточных радикалов [9-10]. Глубокое окисление цикланов протекает по последовательной гетерогенно-гомогенной схеме: крекинг углеводородов на восстановленных центрах катализатора, десорбция образующихся радикалов и газофазное их окисление.

Диоксид углерода при высоких концентрациях и повышенной температуре промотирует реакцию окислительного дегидрирования и способствует возрастанию скорости гетерогенных превращений алициклических углеводородов.

С целью увеличения выхода целевых продуктов и повышения селективности процесса, окислительное дегидрирование циклогексана и метилциклогексана осуществляли в двухсекционном реакторе с отдельной подачей кислорода. В первой секции были использованы Fe-Gd-O/HNa-морденит (Н-эрионит), а во второй Gd-O/HNa-морденит. Сравнение полученных результатов показало, что, несмотря на снижение температуры на 60-100⁰С, выход соответствующих циклоолефинов увеличивается от 24.8-26.2% в односекционном реакторе, до 32.6-33.1% на двухсекционном. Селективность реакции в результате уменьшения степени деструктивного окисления и других побочных реакций увеличивается от 63.3-69.5 до 75.4-78.8%.

Окислительное превращение циклогексена и изомеров метилциклогексена на модифицированных формах цеолитов, аналогично реакции дегидрирования циклогексана и метилциклогексана, протекает по параллельно-последовательной схеме. При определенных условиях удается достичь высокой селективности по диеновым углеводородам. Наибольший выход диенов достигается на Н-клиноптилолите, модифицированного 3% мас. оксидом неодима при 400-460⁰С, объемной скорости подачи сырья 1.2-1.5 ч⁻¹, мольном соотношении ЦГЕ: O₂=1.3-1.8:1; при этих условиях селективность процесса по циклогексадиену-1,3 составляет 58.8-61.3% при конверсии исходного углеводорода 31.7-37.0%.

В отличие от циклогексена изомеры метилциклогексена, и особенно, 4-винилциклогексен, при аналогичных условиях на Nd-O/H-клиноптилолите превращаются по более сложной схеме. В катализате, наряду с вышеперечисленными соединениями, содержится значительное количество продуктов окислительного дегидродиспропорционирования бензол и изомеры ксилола. При этом диспропорционирование протекает перераспределением как атомов водорода, так и атомов углерода. Диеновые углеводороды в катализате обнаружены только в интервале температур 430-500⁰С. Максимальная селективность по изомерам метилциклогексадиена-1,3 достигается при 420-450⁰С в присутствии Fe-Pr-O/H-клиноптилолита, при объемной скорости подачи исходного углеводорода 0.5-1.0 ч⁻¹ и мольном соотношении МЦГЕ:O₂=1:0.2-0.4 – 28.9-34.6%. Однако, эти процессы, за исключением окислительного дегидрирования метилциклопентенов в метилциклопентадиены, малостабильны и труднопроизводимы. С целью получения циклогексадиеновых углеводородов с высокой воспроизводимостью самого процесса окислительное превращение циклогексеновых углеводородов целесообразно проводить по двухстадийной раздельной схеме: окислением их в жидкой фазе в присутствии растворимых соединений молибдена и кобальта при температуре 60-70⁰С, с последующим элиминированием эпокси- и гидроксигрупп с участием оксида алюминия или природного морденита в H-форме при температуре 200-220⁰С.

Интересные результаты получены при дегидрировании 4-винилциклогексена в окислительном режиме. Установлено, что в интервале температуры 380-430⁰С дегидрирование сопровождается диспропорционированием атомов водорода. В катализате содержится некоторое количество этилциклогексена, винилциклогексана и этилиденциклогексана. С повышением температуры в интервале температуры 430-470⁰С скорость их накопления приближается к нулю, однако, увеличивается скорость дегидрирования исходного углеводорода в этилбензол и стирол. Соотношение этилбензол: стирол в катализате практически остается неизменным с превалированием первого. Это свидетельствует в пользу образования стирола через стадии дегидрирования исходного 4-винилциклогексена в этилбензол. Наибольшая селективность реакции получена на узкопористых цеолитах, модифицированных оксидами железа, РЗЭ и калия (~78%) при температуре 400-470⁰С и мольном соотношении циклоолефин: O₂=1:0.3. Введение в систему диоксида углерода в мольном соотношении O₂:CO₂=1:100-200 способствует повышению выхода целевых продуктов до 82.5-83.3% [11].

Известно, что диспропорционирование и алкилирование углеводородов, в частности алкилпроизводных бензола, широко применяется в процессах нефтехимического синтеза. Вовлечение циклопарафиновых углеводородов в подобные процессы с участием различных акцепторов водорода открывает новые возможности для разработки более рациональных, одностадийных методов, альтернативных существующим методам получения таких многотоннажных продуктов, как бензол, изомеры ксилола, этилбензол, стирол и т.д.

Установлено, что декатионированные формы цеолитов типа морденит и пентасил, модифицированные методом ступенчатой пропитки соединениями галлия, гадолиния или неодима, после термообработки проявляют высокую активность и селективность в реакции окислительного дегидродиспропорционирования алкилпроизводных циклогексана в бензол и изомеры ксилола. В частности, метилциклогексан в присутствии кислорода воздуха превращается как в направлениях дегидрирования и дегидродиспропорционирования, так и деструктивного и глубокого окисления. При замене 90-95% кислорода на диоксид углерода в присутствии водяного пара (МЦГ: H₂O=1:0.1) скорость дегидрирования и дегидродиспропорционирования возрастает. Наиболее высокие выходы бензола и изомеров ксилола достигаются на катализаторе Ga-Gd-O/HNa-морденит или Ga-Gd-O/HNa ЦВМ в

присутствии окислительной смеси $\text{CO}_2 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ при следующих условиях: температура реакции – $540\text{-}550^\circ\text{C}$, объемная скорость подачи сырья $1.0\text{-}1.5 \text{ ч}^{-1}$, мольное соотношение окислителей $\text{CO}_2:\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}=9\text{-}15:0.5\text{-}1:0.02\text{-}0.05$. При этих условиях выход бензола и изомеров ксилола составляет $32.6\text{-}41.0\%$ [12-14].

Впервые нами в широком температурном интервале была исследована реакция дегидроалкилирования метилциклогексана метанолом и этанолом на модифицированных формах морденита и пентасила. В интервале температуры $500\text{-}530^\circ\text{C}$ изомеры ксилола образуются двумя параллельными маршрутами - дегидроалкилированием и дегидродиспропорционированием метилциклогексана. С повышением температуры до 570°C степень дегидроалкилирования МЦГ меняется незначительно, а степень дегидродиспропорционирования резко возрастает. Введение в состав катализатора до 3.0% мас фосфора способствует увеличению его дегидроалкилирующей активности от $11.5\text{-}20.5$ до $19.5\text{-}34.5\%$ [15-17].

Предложена кинетическая модель, удовлетворительно описывающая при $480\text{-}570^\circ\text{C}$ дегидроалкилирование метилциклогексана метанолом в присутствии $\text{HNa}\text{-ЦВМ}$, модифицированного фосфором, оксидами галлия и железа, являющейся основой для его математического моделирования и оптимизации. Согласно предлагаемому механизму, дегидроалкилирование метилциклогексана метанолом происходит через промежуточное дегидрирование углеводорода и спирта с последующим взаимодействием образующихся непредельных соединений с адсорбированным формальдегидом на поверхности катализатора.

При найденных оптимальных условиях (температура $530\text{-}570^\circ\text{C}$, мольное соотношение МЦГ: $\text{CH}_3\text{OH}=2:1$, $V=0.5 \text{ ч}^{-1}$) на выбранных цеолитных катализаторах (Ga-Gd-P/HNaM и Ga-Gd-P-O/HNa-ЦВМ) проведено дегидроалкилирование фракций $100\text{-}110$ и $110\text{-}140^\circ\text{C}$ прямогонного бензина метанолом и показана возможность повышения выхода полиалкилароматических углеводородов, в том числе, изомеров ксилола от 7.4 до 13.7% .

Одним из важнейших направлений каталитического превращения циклановых и цикленовых углеводородов является их окисление в соответствующие алициклические кетоны, спирты, эпоксиды, двухосновные кислоты и их производные. В этом аспекте нами было проведено систематическое исследование в области жидкофазного окисления моно- и полициклических непредельных углеводородов. Развито новое направление в жидкофазном окислении – индуцированное окисление циклоолефинов, алкил- и алкенилпроизводных ароматических углеводородов, способствующих получению гликолей, галоидгидринов, двухосновных кислот, а также других полезных соединений и решению ряда экологических важных вопросов, возникающих при синтезе этих соединений.

Жидкофазное окисление и эпоксидирование циклоолефинов проводилось гидропероксидами этил- и изопропилбензолов, молекулярным кислородом, пероксидом водорода в присутствии разработанных нами комплексных каталитических систем на основе соединений молибдена, вольфрама и хрома при температуре $70\text{-}100^\circ\text{C}$. Изучен характер изменения активности каталитических комплексов в реакции эпоксидирования, одностадийных процессов дигидроксилирования и получения карбонильных соединений в зависимости от электроноакцепторных свойств катионов металлов с вакантными d-электронными орбиталями и их лигандного окружения. Установлено, что наиболее оптимальное сочетание активности и селективности катализаторов достигается при использовании в качестве исходных соединений в реакции эпоксидирования и гидроксирования бромидов и хлоридов молибденила (III) и (IV) в этиловом спирте и галогенидов хрома (IV) при окислении циклоолефинов. Невысокая энергия диссоциации связи металлгалоген и наличие MeO -группы способствует образованию промежуточных пероксидных и гидропероксидных комплексов, непосредственно участвующих в π -комплексобразовании с нуклеофильными молекулами цикленов [18-20].

Исследована относительная реакционная способность циклогексена, индивидуальных изомеров метилциклогексена, 4-винилциклогексена, бицикло-[2,2,1]-гептена-2 и его метилпроизводного в реакции эпоксицирования и одностадийного каталитического дигидроксилирования и установлено, что выход целевых продуктов убывает в ряду: бицикло-[2,2,1] гептен-2 > 5-метилбицикло-[2,2,1]-гептен-2 > циклогексен > 3-метилциклогексен > 1-метилциклогексен > 4-винилциклогексен. Сырой оксидат при 80-120⁰С пропускали над оксидом алюминия или природного морденита и далее подвергали при температуре 200-220⁰С дегидратации с получением соответствующих циклодиеновых углеводородов. Выход циклогексадиена-1,3 и его метилпроизводных составляет 48.0-55.0%. Окисление непредельных углеводородов в кетоны в присутствии соединений металлов VI⁰ подгруппы протекает через промежуточную стадию образования соответствующих оксиранов с последующей их изомеризацией. При использовании в качестве каталитической системы CrO₂Cl₂+CH₃COOH окисление непредельных углеводородов протекает в одну стадию с выходом соответствующих кетонов 79-52%. Процесс был осуществлен и по двухстадийной схеме, с отдельной реализацией каждой стадии: эпоксицированием непредельных углеводородов в присутствии молибденовой или вольфрамовой сини и изомеризацией полученных оксиранов в проточной системе над гетерогенными катализаторами (синтетический и природный морденит, природные алюмосиликаты), или же в стационарном реакторе в присутствии гомогенных катализаторов (галогенидов металлов I, II, VI группы).

В проточной системе проведено систематическое исследование реакции присоединения альдегидов (C₂-C₅), алифатических (C₃-C₅), моно- и бициклических кетонов (C₅-C₁₂ и C₇-C₈ соответственно) к альфа-(C₅-C₁₀), цикло- (C₅-C₁₂) и бицикло-(C₇-C₈) олефинам по радикальному механизму. Установлено, что с удлинением и разветвлением алкильного радикала в молекулах исходных кетонов и альдегидов, независимо от природы использованных инициаторов, выход кетонов C₈-C₁₂ уменьшается в случае алифатических кетонов от 81.6% до 40.8%, а альдегидов от 89.1 до 45.9%. При алкилировании алициклических кетонов циклическими непредельными углеводородами, в зависимости от природы заместителей и положения их относительно кратной связи в цикле, выход целевых продуктов уменьшается в ряду: норборнен > 5-метилнорборнен > 5-этилнорборнен > циклогексен > 3-метилциклогексен > 1-метилциклогексен > циклопентен > циклододецен. Такая же закономерность наблюдается в случае расширения цикла у исходных кетонов в ряду: циклопентанон > циклогексанон > циклододеканон > норкамфора [21-23].

Непрерывный процесс получения кетонов отработан на лабораторной и укрупненной установке ОПЗ ИНХП НАН Азербайджана. По результатам проведенных опытных пробегов составлены исходные данные и рекомендации на проектирование и строительство опытно-промышленной установки.

Органолептическими исследованиями в ведущих парфюмерных центрах бывшего Союза и стран СНГ душистых свойств синтезированных соединений установлена возможность применения некоторых из них в составе парфюмерных композиций различного назначения.

Разработан эффективный и одностадийный способ получения C₂-C₇ алкил-, моно- и бициклоалкилзамещенных б-валеро- и ε-капролактонов жидкофазным окислением вышеуказанных алициклических кетонов пероксидом водорода или комплексом пероксида водорода с карбамидом по реакции Байера-Виллигера. Установлено, что выход лактонов зависит от количества, концентрации и природы применяемых кислот и составляет в среде

муравьиной кислоты – 81.0-85.6%, монохлоруксусной кислоты 82-84.8%, алкилбензолсульфо-
кислоты – 74-76%, уксусного ангидрида – 76-78%, серной кислоты 85-87.8% [14-26].

В поисках эффективных методов получения алкил- и циклоалкилзамещенных лактонов и уменьшения количества применяемой кислоты исследовалась реакция жидко-
фазного окисления кетонов в присутствии гомогенных каталитических систем $\text{MoOBr}_3(\text{MoCl}_5) + \text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}_2 - \text{CO}(\text{NH}_2)_2$. Найдены условия максимального выхода алкил-6-валеролактонов – температура 50-70⁰С, продолжительность – 6-8 ч, количество катализатора $(2.5-5) \cdot 10^{-4}$ г-ион Mo^{5+} /л, молярное соотношение кетон: $\text{CH}_3\text{COOH} = 1 : 0.2$. При этих условиях степень превращения активного кислорода составляет 87-100%, а селективность по лактону 80-85%. Расход используемой кислоты по сравнению с некаталитическим окислением уменьшается в 8-12 раз [27].

По результатам органолептических, токсикологических исследований и пищевой ценности установлено, что C_{10} - C_{12} дельта-лактоны представляют собой ценные компоненты ароматизаторов сливочного масла в производстве маргарина.

На основе выработанной на ОПЗ ИНХП НАН Азербайджана опытно-промышленной партии дельта-додекалактона и полученного на его основе ароматизатора на Санкт-Петербургском МЖК была выпущена и реализована высококачественная продукция. Некоторые из синтезированных валеро- и капролактонов оценены в качестве синтетических душистых веществ и рекомендованы к широкому производству и применению в составе различных парфюмерных композиций, а также отдушек для бытовой химии.

На основе синтезированных лактонов методом внутримолекулярного ацилирования получены некоторые непредельные кетоны – аналоги природного душистого вещества жасмона [28].

К интересным результатам научного и практического значения привели исследования в области индуцированного окисления алициклических, ароматических и алкенилароматических углеводородов. Установлено, что индуцированное бромирование циклоолефинов и аренов металлбромидами в присутствии H_2O_2 или NaOCl протекает по радикально-ионному механизму с участием брома в момент его образования и бромноватистой кислоты.

Разработанный способ позволяет функционализировать алициклические и ароматические углеводороды с непредельными фрагментами и синтезировать полифункциональные соединения с заданной структурой [29-32].

Установлено, что в относительно мягких условиях индуцированного галоидирования реализуется как электрофильное присоединение галогена или галогеноватистой кислоты к алкенильному радикалу, так и замещение атомов водорода ядра.

Таким образом, разработанные процессы и способы получения алициклических соединений с заданной структурой и свойствами имеют важное самостоятельное значение и могут быть заложены в основу целого ряда схем комплексной переработки и реализации производства продукции нефтехимии различного назначения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- | | |
|---|---|
| 1. Мехтиев С.Д., Мусаев М.Р., Сулейманова Э.Т./Азерб. хим. журн. 1979. № 4. С.68 | 3. Алимарданов Х.М. /Процессы нефтехимии и нефтепереработки. 2007. №1. С.6 |
| 2. Алимарданов Х.М., Садыгов О.А., Сулейманова Э.Т. и др./Процессы нефтехимии и нефтепереработки. 2004.№3. С.16 | 4. Алимарданов Х.М., Сулейманова Э.Т., Мехтиев В.С. и др./ Нефтехимия.1991. Т.31.№5. С.703. |

5. Аббасов. М.Ф., Алимарданов Х.М., Сулейманова Э.Т. /ЖПХ. 1997. Т.70. вып.4. С.648.
6. Алимарданов Х.М., Сулейманова Э.Т., Шахтагинская А.Т. и др./Нефтехимия.1991.Т.31. №3. 342
7. Алимарданов Х.М., Сулейманова Э.Т., Ахундов А.А. и др./Нефтехимия. 1991. Т.31. №6.С.814.
8. Алимарданов Х.М., Сулейманова Э.Т., Шахтагинская А.Т. и др./Кинетика и катализ. 1992. Т.33. №4. С.885
9. Ахундов А.А., Алимарданов Х.М., Сулейманова Э.Т. /Кинетика и катализ. 1989.Т. 30. № 2 С.441.
10. Ахундов А.А., Алимарданов Х.М., Шабанова Ч.М. /ЖПХ. 1994. Т.67. №6. С.992.
11. Алимарданов Х.М., Абдуллаев А.Ф./Нефтехимия. 1995. Т.35. №6.С576.
12. Алимарданов Х.М. /Кинетика и катализ.1994.Т. 35.№ 6. С. 841
13. Алимарданов Х.М., Абасов С.И., Абдуллаев А.Ф. и др. /Нефтехимия. 2001. Т.41. № 6. С.467.
14. Alimardanov Kh.M., Abdullaev A.F. /Georgia Chem. Journal. 2001. V.1. №1. P.45
15. Алимарданов Х.М., Велиева Ф.М., Таирова Л.А./ЖПХ. 2002. Т.75. вып.8.С.1282.
16. Алимарданов Х.М., Таирова Л.А., Абасов С.И. /Нефтехимия. 2003. Т.43. №6. С.443
17. Alimardanov H., Veliyeva F., Tairova L. /Pros. 13th International Congress on Catalysis.2004.Paris.P 4. A.c.1354644. СССР. 1985
18. A.c.1354644. СССР. 1985
19. A.c.1338329. СССР. 1985.
20. Алимарданов Х.М., Аббасов М.Ф., Велиева Ф.М. и др. /Нефтехимия. 2004. Т.44. №3. С.196
21. Мехтиев С.Д., Сулейманова Э.Т., Алимарданов Х.М. и др./Вопросы нефтехимии. Труды ИНХП. вып.17. Баку. Элм.1991. С.12
22. Suleymanova E.T., Alimardanov H.M., Abbasov M.F. /Proc.4th Wartburg Aroma Symposium. Eisenach. 1994. P.325.
23. Suleymanova E.T., Alimardanov H.M. Abbasov M.F. /Proc.6th Wartburg Aroma Symposium. Eisenach. 2001. P.207
24. Сулейманова Э.Т., Аббасов М.Ф., Гусейнова С.Н. и др. /Масложировая промышленность.1987.№3.С.13
25. Сулейманова Э.Т., Аббасов М.Ф. /Башкирский химический журнал. 1995. №6. С.14.
26. Аббасов М.Ф./Азерб.хим. журнал. 1998. №1. С.88
27. Алимарданов Х.М., Аббасов М.Ф., Сулейманова Э.Т. и др. /Процессы нефтехимии и нефтепереработки. 2002. №3. С.71
28. Алимарданов Х.М., Аббасов М.Ф., Сулейманова Э.Т. и др. /Доклады НАН Азербайджана. 2004. Т.LX. №1-2. С.116
29. Садыгов О.А., Алимарданов Х.М., Чалабиев Ч.А./ ЖОрХ. 2005. Т.41. Вып.11. С.1665.
30. Садыгов О.А., Алимарданов Х.М. /ЖОрХ.2007.Т.43.Вып.11 С.1664
31. Садыгов О.А., Алимарданов Х.М., Чалабиев Ч.А./ ЖПХ. 2006. Т.79. Вып.6. С.959
32. Велиев М.Г., Садыгов О.А., Алимарданов Х.М. /ЖОрХ. 2007. Т.43. Вып.11. С. 1609.