

## ОКИСЛЕНИЕ ПИРОКОНДЕНСАТА И НЕКОТОРЫХ ЕГО НЕПРЕДЕЛЬНЫХ КОМПОНЕНТОВ ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА В ПРИСУТСТВИИ ПОЛИОКСОВОЛЬФРАМАТА, МОДИФИЦИРОВАННОГО КАТИОНАМИ ЦЕРИЯ

© 2024 г. Х. М. Алимарданов<sup>1,\*</sup>, Э. С. Мусаева<sup>1</sup>, Н. И. Гарибов<sup>1</sup>, Н. Р. Дадашова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г. Мамедалиева  
МНО Азербайджана, Баку, Ходжалы 30, AZ 1025 Азербайджан

\*E-mail: hafizalimardanov1@gmail.com

Поступила в редакцию 6 июля 2023 г.

После доработки 15 ноября 2023 г.

Принята к публикации 8 мая 2024 г.

Приведены результаты жидкофазного каталитического окисления фракции пироконденсата, выкипающего при 130–190°C, полученного от этиленовых установок различной мощности пероксидом водорода. В качестве катализатора использованы РЗЭ (церий, лантан) содержащие полиоксвольфраматы, нанесенные на микроструктурированный углеродный материал. Показана возможность использования полученного оксигената как противодымной присадки в составе дизельного топлива. С целью изучения и идентификации состава оксигената рассматриваются результаты окисления индивидуальных непредельных углеводородов, входящих в состав данной фракции (стирола,  $\alpha$ -метилстирола, 4-метилстирола, дициклопентадиена) в условиях, принятых за стандартные (температура 70–80°C, продолжительность 7 ч, мольное соотношение субстрат :  $\text{H}_2\text{O}_2 = 1 : (1-2)$ ). По данным ГХ, ГХ-МС, ИК-спектроскопии и иодометрического анализов, конверсия непредельных углеводородов при окислении фракции достигает 95–99%. Установлено, что основными продуктами реакции окисления стирола и его метилпроизводных являются соответствующие эпокисды, диолы и альдегиды; при окислении дициклопентадиена образуются моно- и диэпокисды, полиолы и продукты окислительной олигомеризации. Оксигенатная фракция испытана в качестве противодымной присадки к дизельному топливу. Добавление ее в количестве 0.25–0.5 мас. % согласно ГОСТ 21393-75 способствует снижению расхода топлива на 1.5–1.7 мас. %, а задымления – 10–15 мас. % относительно исходной базы. Углеводородная фракция, выкипающая при 80–170°C, выделенная после перегонки при атмосферном давлении, состоит преимущественно из ароматических углеводородов  $\text{C}_7$ – $\text{C}_{10}$ . Приведены сравнительные характеристики полученного оксигената с присадками «Цетан-плюс SMT-2» и «Цетан-корректор BBF».

**Ключевые слова:** пироконденсат, пероксид водорода, оксигенат, оксиран, стирол,  $\alpha$ -метилстирол, 4-метилстирол, дициклопентадиен, ароматические альдегиды, церийполиоксвольфрамат

DOI: 10.31857/S0028242124010042, EDN: OIWOZU

Пироконденсат как жидкий продукт процесса пиролиза прямогонного бензина с целью получения этилена состоит в основном из ароматических и конденсированных непредельных углеводородов (УВ) [1–4]. Квалифицированная переработка этого сырья – одно из важных направлений современной нефтехимии.

В частности, жидкие продукты пиролиза, выкипающие при 130–190°C, используются для выделения  $\text{C}_5$ -,  $\text{C}_9$ -, бензол–толуол–ксилольной (БТК) или бензол–толуольной (БТ) фракций.  $\text{C}_5$ - и  $\text{C}_9$ -фрак-

ции применяются в производстве светлых нефтеполимерных смол [1]. Во фракции  $\text{C}_9$  содержится значительное количество алкенилароматических УВ и дициклопентадиена, из которого они выделяются.

В литературных источниках окисление фракции пироконденсата рассмотрено недостаточно и носит эпизодический характер. Однако имеется достаточное количество работ по окислению индивидуальных УВ, входящих в его состав [5–11]. В данных работах приведены результаты процесса окисления стирола и его метилпроизводных с учас-

тием кислорода воздуха или пероксида водорода в присутствии гомогенных каталитических систем на основе соединений металлов V–VII групп, проявляющих высокую каталитическую активность и селективность. Однако производительность их невысока. Выделение и повторное использование данных каталитических систем является трудоемким процессом, что приводит к усложнению технологической схемы процесса [12–17].

В описываемых источниках окисление алкилароматических УВ осуществляется в основном кислородом воздуха. При указанных условиях реакция окисления с участием молекулярного кислорода протекает неселективно и сопровождается образованием смолистых соединений. Первичный продукт – эпоксид (оксиран) – частично превращается в соединения с карбонильной и карбоксильной группами, что усложняет выделение целевых продуктов, а также аппаратное оформление процесса [18–21].

Цель данной работы – изучение реакции жидкофазного окисления фракции пироконденсата с температурой кипения 130–190°C, а также индивидуальных непредельных УВ, входящих в ее состав, с участием пероксида водорода как окислителя и катализатора на основе полиоксовольфрамата, модифицированного катионами церия (или лантана), нанесенного на микроструктурированный углеродный материал (МУМ), и возможности использования полученного оксигената в качестве присадки, снижающей дымность при сгорании дизельного топлива.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Катализаторы окисления стирола, его метилпроизводных, дициклопентадиена, а также фракции пироконденсата, с температурой кипения 130–190°C готовили смешиванием и кипячением в течение 2 ч водных растворов  $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41}$ ,  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  [или  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ ] (99.9%, Sigma-Aldrich, Германия), 85%-ного раствора  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и микроструктурированного углеродного материала с последующим выпариванием раствора, сушкой твердого остатка при 100–120°C и термообработкой при 180–200°C в течение 4 ч [11]. Микроструктурированный углеродный материал получен путем перемешивания при 75–76°C избыточного количества  $\text{CCl}_4$  со стружкой металлического алюминия [21]. Реакцию проводили до полного израсходования алюминия в течение 3–4 ч. Полученный углеродный материал выделяли из смеси фильтрацией, осадок промывали  $\text{CCl}_4$ , суши-

ли в токе азота при 180–200°C и подвергали термообработке при 200–250°C до полного прекращения выделения  $\text{HCl}$  и сублимации  $\text{AlCl}_3$ .

Окисление свежеперегранных под вакуумом непредельных УВ [стирола,  $\alpha$ - и 4-метилстирола или дициклопентадиена] (все реактивы Alfa Aesar, степень чистоты 99%) и фракции пироконденсата, выкипающей при 130–190°C, проводили в жидкой фазе при атмосферном давлении в лабораторной установке со стеклянным реактором, снабженным системой для подачи окислителя – 35%-ного водного раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$ . В реактор одновременно загружали субстрат (0.1 моль), катализатор и толуол (20 мл, в качестве растворителя) и перемешиванием при 50°C вводили дозированное количество окислителя (0.2 моль) в течение 50–60 мин. Скорость перемешивания 600–700 об./мин. При окислении стирола, 4-метилстирола и дициклопентадиена с целью снижения скорости оксиолигомеризации субстрата использовали  $\alpha$ -нафтол.

Окисление сопровождается повышением температуры до 70–75°C. Продолжительность реакции 6–7 ч. Контроль за расходом  $\text{H}_2\text{O}_2$  осуществляли перманганатометрическим методом. Состав исходной и возвратной фракций пироконденсата, с температурой кипения 130–190°C, определяли по данным газохроматографического анализа на хроматографе Auto-System-XL фирмы Perkin-Elmer (капиллярная колонка 100 м  $\times$  0.25 мм со стационарной фазой метилполифенилсилоксан (5 мас. %), газ-носитель – гелий, скорость программированного нагревания колонки в интервале (5–200)°C с программой 10°C/мин ( $T_{\text{инж}}$  – 250°C,  $T_{\text{дет}}$  – 280°C). Состав продуктов окисления УВ определяли на хроматографе Цвет-500 с ПИД (колонка 2000  $\times$  3 мм, фаза полиэтиленгликольсукцинат (ПЭГС) на хромосорбе – 5 мас. %), газ-носитель – гелий ( $T_{\text{кол}}$  – 160°C,  $T_{\text{исп}}$  – 280°C). Реакционную способность индивидуальных субстратов определяли по сумме продуктов окисления. Газохромато-масс-спектрометрические исследования (ГХ-МС) проводили на приборе GC37890A-MSD 5975C (Agilent Technologies, США) – колонка HP5-MS, температурный режим от 40 до 280°C с программированным нагревом со средней скоростью 5–6°C/мин с учетом выхода молекулярных пик и радикалов, газ-носитель – гелий, ионизация электронами (70 эВ)). ИК-спектры катализаторов и некоторых продуктов окисления регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре Alpha (фирмы Bruker, Германия). ЯМР  $^1\text{H}$ -спектры выделенных продук-

тов окисления регистрировали на 300 МГц Фурье-спектрометре фирмы Bruker. В качестве растворителя использовали  $\text{CDCl}_3$ .

Испытание оксигената в качестве противодымной присадки проведено согласно нормам и методам измерения по ГОСТ 21393-75.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Состав поверхности синтезированных образцов определяли методами ИК-Фурье-спектроскопии и рентгеновской дифракции. Наличие в ИК-спектрах обоих образцов полос поглощения в областях 1081, 1037, 982, 920, 888 и 775  $\text{cm}^{-1}$  показывает образование аниона со структурой Кеггина. Уменьшение интенсивности полосы при 1081  $\text{cm}^{-1}$  и появление новых полос при 1065 и 1037  $\text{cm}^{-1}$  (рис. 1) указывает на наличие связи между фрагментами  $\text{PO}_4$  и  $\text{WO}$ . Введение в состав полиоксвольфрамата (ПОВ) катиона церия (или лантана) приводит к замене одного  $\text{WO}$ -фрагмента, что способствует нарушению симметрии и появлению новых полос поглощения в области 406, 486, 566, 587, 603, 620 и 775  $\text{cm}^{-1}$ , характерных для связи  $\text{O}-\text{Ce}(\text{La})-\text{O}$ . Полосы поглощения при 982, 920, 888 и 871  $\text{cm}^{-1}$  относятся к валентным колебаниям фрагментов  $\text{WO}_4^{4+}$  и  $\text{W}=\text{O}$ .

Перед использованием синтезированной каталитической системы в окислении субстрата ее выдерживали в растворе 35%-ного  $\text{H}_2\text{O}_2$  при соотношении катализатор :  $\text{H}_2\text{O}_2 = 1 : (100-150)$ . Согласно данным [22, 23], образуется смесь различных оксопероксокомплексов золотисто-желтого цвета. Полосы поглощения в ИК-спектрах при 890, 680, 589, 561  $\text{cm}^{-1}$  относятся к валентным колебаниям пероксидной связи  $\text{W}(\text{O}-\text{O})$ . ИК-спектры гетерогенизированных образцов также содержат все вышеуказанные полосы поглощения.

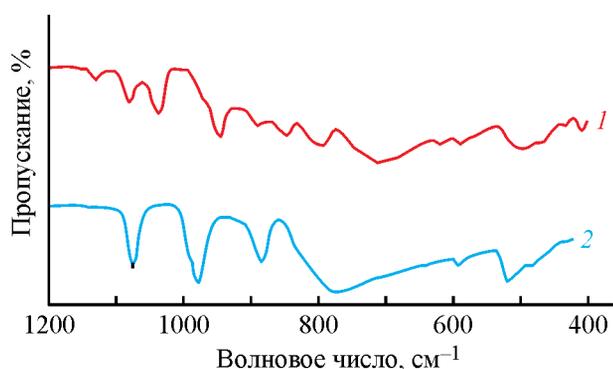
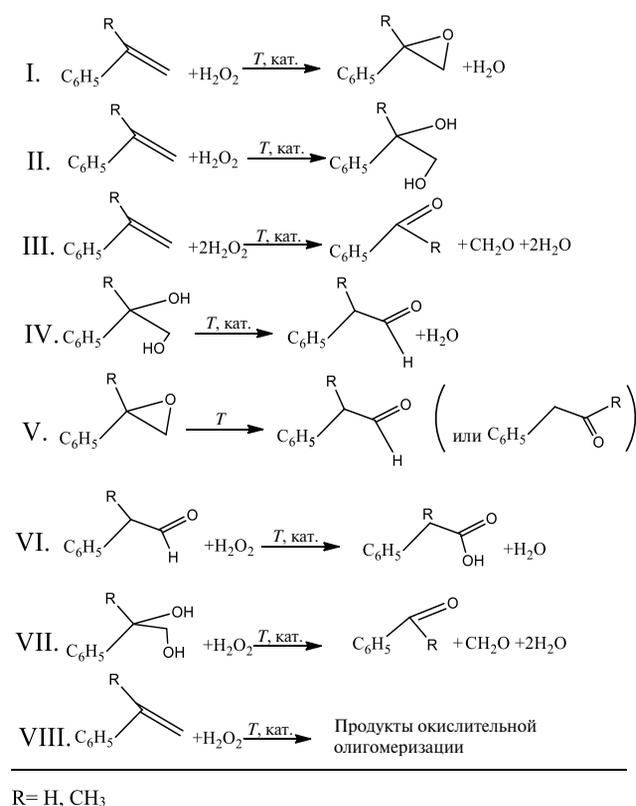


Рис. 1. ИК-Фурье спектры синтезированных Се- (1) и La- (2) содержащих образцов полиоксософворвольфрамата (ПОВ).

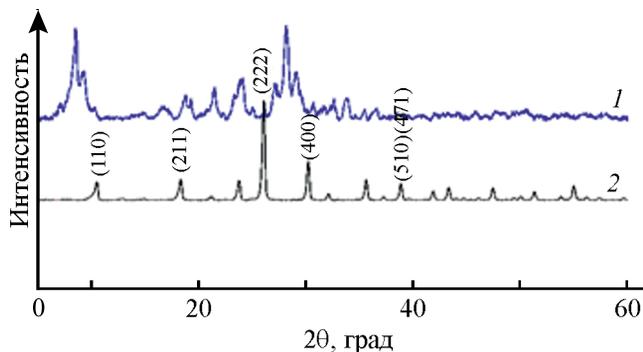
Изменение морфологии кристаллической структуры синтезированного образца при обработке  $\text{H}_2\text{O}_2$  определено также с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) и рентгенофазного анализа (РФА).

По данным СЭМ, размер частиц исходного и обработанного катализатора меняется в пределах 1–3 мкм. На рис. 2 представлены дифрактограммы синтезированных Се- и La-содержащих образцов ПОВ, согласно которым введение катионов РЗЭ приводит к изменению дифрактограммы исходного ПОВ. Анализ межплоскостных расстояний, рассчитанных из значений  $2\theta$  по дифрактограмме, показал наличие в образце фаз  $\text{CePO}_4$  и  $\text{Ce}[\text{PW}_{12}\text{O}_{41}]$  (рис. 3).

При окислении стирола пероксидом водорода основными продуктами реакции (по данным хроматографии и ГХ-МС) являются фенолоксиран, бензальдегид, фенилацетальдегид, фенилэтан-1,2-диол, ацетофенон, бензойная кислота и продукты окислительной олигомеризации, образующиеся по маршрутам [11]:



Примечание. В данной схеме маршруты I, III, VI–VIII ответственны за окисление стирола и его метилпроизводных с участием  $\text{H}_2\text{O}_2$ , маршрут II – за окислительное дигидроксилирование их с участием  $\text{H}_2\text{O}_2$ , IV – за дегидратацию диола, а маршрут V – за изомеризацию оксиранов в альдегиды.



**Рис. 2.** Дифрактограммы Ce- (1) и La- (2)-ПОВ-содержащих каталитических систем. Элементный состав катализатора, мас. %: С – 24.58; Се – 3.55; Р – 1.57; W – 56.0; О – 18.3; в атомн. %: С – 53.0; Се – 0.77; Р – 1.56; W – 9.4; О – 35.3.

Полосы поглощения при 1027, 1097 и 3418  $\text{см}^{-1}$  в ИК-спектрах оксидата характеризуют валентные колебания, С–О- и Н–О-связей спирта, а при 828, 898 и 1232  $\text{см}^{-1}$  соответствуют эпокси-группе. Наблюдаются также полосы поглощения при 636, 730, 756  $\text{см}^{-1}$ , относящиеся к деформационным колебаниям С–Н-связи бензольного кольца. Кроме того, имеется полоса при 1620  $\text{см}^{-1}$ , характерная для С=C-связи бензольного кольца; полоса поглощения при 1703  $\text{см}^{-1}$  соответствует С=О-связи кислоты, а при 1724  $\text{см}^{-1}$  – С=О-связи альдегида. При окислении стирола, 4-метилстирола, дициклопентадиена с целью уменьшения скорости оксиолигомеризации углеводородов использовали  $\alpha$ -нафтол (0.005 мас. %).

Результаты реакции жидкофазного окисления стирола с различным мольным соотношением субстрата и окислителя приведены в табл. 1.

При конверсии стирола 25.0–46.6% селективность по фенилоксирану достигает 25.2–46.3%, а

при конверсии 68.7–96% селективность по бензальдегиду и фенилацетальдегиду составляет 45.1–48.3% соответственно.

В случае окисления  $\alpha$ -метилстирола первичным продуктом окисления является 1-метил-1-фенилоксиран, который далее превращается в 2-фенилпропаналь и 1-метил-1-фенилэтан-1,2-диол. В катализате также имеется некоторое количество продукта перегруппировки 1-метил-1-фенилоксирана-фенилацетон. В отличие от стирола, при окислении  $\alpha$ -метилстирола продукты окислительной олигомеризации практически не наблюдаются.

Состав оксидата при окислении  $\alpha$ -метилстирола в зависимости от продолжительности процесса представлен в табл. 2.

По данным анализа методом ГХ-ПИД, выделенная из оксидата фракция 100–101 $^{\circ}$ С/1.33 кПа ( $d_4^{20} = 1.008$ ,  $n_D^{20} = 1.5092$ ) состоит из 2-фенилпропаналя (95.0%) и 1-фенилпропанона (5.0%) и имеет приятный запах гиацинта. При оптимальных условиях конверсия  $\alpha$ -метилстирола составляет 48.4–53.2%, а селективность по 2-фенилпропаналю (гидротроповый альдегид) – 52.7–66.7%. Максимальный выход этих соединений достигается при температуре 70–80 $^{\circ}$ С, продолжительности реакции 7 ч и мольном соотношении  $\alpha$ -МСт :  $\text{H}_2\text{O}_2 = 1 : 2$ .

Основные продукты реакции окисления 4-метилстирола: 4-метилфенилоксиран, 4-метилбензальдегид (*n*-толуиловый альдегид), 4-метилацетофенон, 4-метилфенилацетальдегид (*n*-толилацетальдегид), а также 4-метилбензойная кислота (*n*-толуиловая кислота). Образование продукта олигомеризации 4-метилстирола происходит при более жестких условиях (80–90 $^{\circ}$ С) и не превышает 8.0–11.0%. Максимальный выход 4-метилбензальдегида (29.2–49.0%) достигается при 70–80 $^{\circ}$ С.

**Таблица 1.** Влияние мольного соотношения стирол :  $\text{H}_2\text{O}_2$  на состав оксидата при использовании 35%-ного водного раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Катализатор –  $\text{CePO}_4 \cdot \text{CePW}_{12}\text{O}_{41} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ /МУМ – 3 г/л; 70 $^{\circ}$ С; 7 ч; растворитель – толуол; ингибитор –  $\alpha$ -нафтол

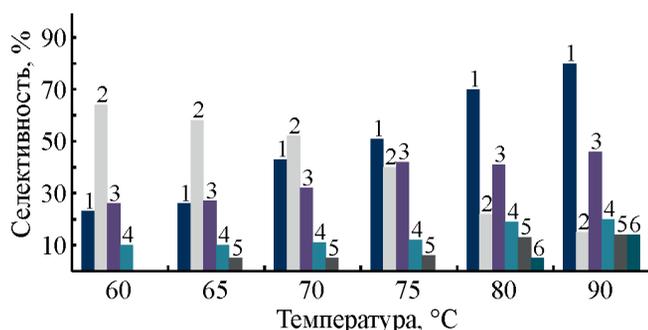
Мольное соотношение стирол : $\text{H}_2\text{O}_2$	Конверсия стирола, %	Состав оксидата, мас. %					
		C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>	C <sub>6</sub>
1:0.5	25	46	16	19	12	1	6
1:1.0	47	25	27	14	12	8	14
1:1.2	52	22	28	12	12	9	17
1:1.5	69	18	32	13	8	13	16
1:2.0	96	15	33	16	6	12	18

*Примечание.* C<sub>1</sub> – фенилоксиран; C<sub>2</sub> – бензальдегид; C<sub>3</sub> – фенилацетальдегид + ацетофенон; C<sub>4</sub> – фенилэтан-1,2-диол; C<sub>5</sub> – бензойная кислота; C<sub>6</sub> – олигомерные продукты; МУМ – микроструктурированный углеродный материал.

**Таблица 2.** Результаты каталитического окисления  $\alpha$ -метилстирола ( $\alpha$ -МСт) пероксидом водорода в присутствии церий-полиоксофосфорвольфрамата.  
Условия реакции: 70°C, мольное соотношение  $\alpha$ -МСт :  $H_2O_2$  = 1 : 2, 35%-ного  $H_2O_2$ , катализатор 10 г/л, растворитель толуол : пропан-2-ол = 1 : 1

Продолжительность, ч	Конверсия, %		Выход, %			
	$\alpha$ -МСт	$H_2O_2$	эпоксида	2-фенилпропаналя	фенилметилэтандиола	фенилацетона
3	12	16	5	8	–	–
5	32	33	14	13	3	2
7	48	53	16	25	4	3
10	57	60	14	33	4	5
5*	35	36	12	16	3	4
7*	53	55	9	35	3	5
10*	60	64	9	43	2	6

\* *Примечание.* В этих опытах катализаторы предварительно обработаны пероксидом водорода.



**Рис. 3.** Зависимость конверсии 4-метилстирола и селективности по продуктам окисления (в %) от температуры реакции (мольное соотношение 4-метилстирол :  $H_2O_2$  = 1 : 2,  $\tau$  = 7 ч). 1 – конверсия 4-метилстирола; 2 – селективность по метилфенилоксирану; 3 – селективность по 4-метилбензальдегиду; 4 – селективность по 4-метилфенилацетальдегиду; 5 – селективность по метилфенилэтандиолу; 6 – селективность по 4-метилбензойной кислоте.

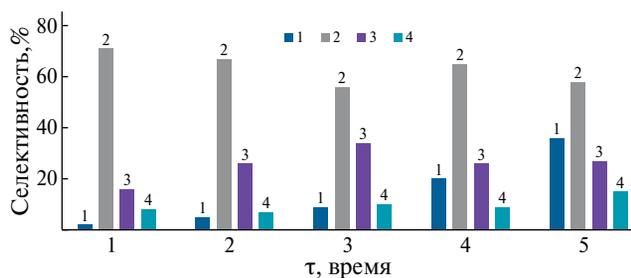
Следует отметить тот факт, что наличие в оксидате 4-метилфенилэтандиола, 4-метилацетофенона и 4-метилфенилацетальдегида показывает, что окисление 4-метилстирола, стирола и  $\alpha$ -метилстирола протекает по единой схеме, главным образом через стадии образования оксирана, его гидролиза и изомеризации.

Большую роль при окислении 4-метилстирола играет температурный режим процесса. На рис. 3 представлены результаты влияния температуры на окисление субстрата пероксидом водорода и на состав оксидата.

Окисление дициклопентадиена (ДЦПД) при найденных для стирола и его метилпроизводных условиях с участием  $C_1$ – $C_2$ -карбоновых кислот

приводит к сложной смеси экзо- и эндоизомеров кислородсодержащих функциональных производных его (эпоксидов, многоатомных спиртов, эпоксиспиртов, оксикетонов и т.д.). Процесс сопровождается олигомеризацией продуктов окисления. Установлено, что каталитическое окисление ДЦПД без участия кислот не протекает. Учитывая это, дальнейшие исследования проводили при условиях, обеспечивающих невысокую степень превращения субстрата (50°C; продолжительность реакции – 4 ч; мольное соотношение ДЦПД :  $H_2O_2$  = 1 : 1.5; pH среды 1–5) (рис. 4 и 5).

Продуктами реакции являются соответствующие моно- и диэпоксиды, спирты и их моноацетаты (моноформиаты), содержание которых в зависимости от варьирования различных факторов меняется в широком диапазоне. Согласно данным ЯМР  $^1H$ , моноэпоксирирование и окислительное дигидроксилирование ДЦПД протекает преимущественно по двойной связи пятичленного фрагмента. Сопоставление ЯМР  $^1H$ -спектров исходного УВ и выделенного из смеси соответствующего моноэпоксида ( $T_{кип} = 104.5$ – $105^\circ C/2.4$  кПа,  $n_D^{20} = 1.5136$ ,  $d_4^{20} = 1.0998$ ) показывает, что сигналы протонов двойной связи циклопентенового фрагмента ( $\delta = 5.35$  м.д.) по сравнению сигналами протонов двойной связи бициклопентенового фрагмента ( $\delta = 5.87$  м.д.) сильно уменьшаются и выходят в виде дублета, что соответствует эндо- и экзорасположению протонов при кратной связи ( $\delta = 5.307$  м.д. и  $\delta = 5.54$  м.д. соответственно). На хроматограмме моноэпоксид ДЦПД выходит в виде двух изомеров: 3,4-эпокситрицикло[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]децена-8 (87–90 мас. %) и 8,9-эпокситрицикло[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]децена-3 (10–13 мас. %). С повышением температуры в



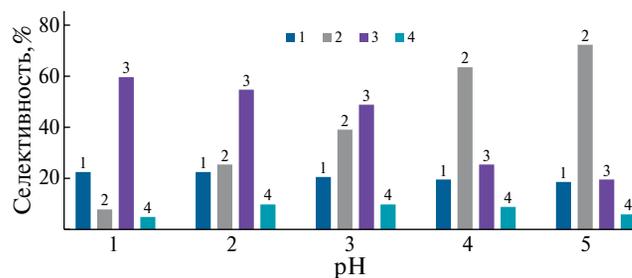
**Рис. 4.** Зависимость конверсии ДЦПД и селективности по продуктам окисления от продолжительности реакции ( $T = 50^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{pH} 3.8$ , мольное соотношение ДЦПД :  $\text{H}_2\text{O}_2 = 1 : 2$ ).

1 – конверсия ДЦПД, 2 – селективность по эпоксидам, 3 – селективность по спиртам, 4 – селективность по продуктам окислительной олигомеризации ДЦПД.

интервале  $50\text{--}80^{\circ}\text{C}$  оксирановые фрагменты моно- и диэпоксидов легко раскрываются, происходит их одновременное гидроксילирование и олигомеризация.

При найденных условиях окисления для индивидуальных непредельных УВ была приведена реакция жидкофазного окисления фракции пироконденсата, выкипающей при  $130\text{--}190^{\circ}\text{C}$ . Состав оксигената определяли на основе данных ГЖХ и ГХ-МС, полученных для вышеуказанных индивидуальных углеводородов.

Продуктами реакции окисления фракции пироконденсата, выкипающей при  $130\text{--}190^{\circ}\text{C}$ , согласно ГХ и ГХ-МС-анализу являются оксираны, моноацетаты соответствующих диолов, ароматические альдегиды. При сравнении ИК-спектров исходного пироконденсата и выделенных оксидатов четко на-



**Рис. 5.** Зависимость конверсии ДЦПД и селективности по продуктам окисления от величины  $\text{pH}$  среды ( $T = 50^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau = 4$  ч).

1 – конверсия ДЦПД, 2 – селективность по эпоксидам, 3 – селективность по спиртам, 4 – селективность по продуктам окислительной олигомеризации ДЦПД.

блюдаются валентные колебания  $\text{C}=\text{O}$  сложноэфирной группы в области  $1705\text{ см}^{-1}$ , валентные колебания оксиранового кольца в областях  $3084, 3026, 907, 941, 819\text{ см}^{-1}$ . Отсутствие валентных колебаний в областях  $1630, 1604\text{ см}^{-1}$ , соответствующих непредельным связям  $\text{C}=\text{C}$ , подтверждает образование кислородных функций с участием этих фрагментов.

Состав исходной фракции пироконденсата, выкипающей при  $130\text{--}190^{\circ}\text{C}$ , и возвратной непрореагировавшей смеси УВ представлен в табл. 3. Конверсия непредельных УВ при вышеуказанных условиях составляет  $97.4\%$ . Возвратная углеводородная фракция, согласно анализу методом ГХ-ПИД, состоит из  $53\text{--}79.3$  мас. %  $\text{C}_6\text{--}\text{C}_{10}$ -ароматических УВ. Содержание непредельных соединений при вышеуказанных условиях не превышает  $0.7\text{--}2.0$  мас. %. Йодное число исходной углеводородной фракции составляло 48, а возвратной смеси УВ – 2.0.

**Таблица 3.** Состав исходной смеси фракции пироконденсата, выкипающей при  $130\text{--}190^{\circ}\text{C}$ , и возвратной углеводородной фракции после окисления

Состав исходного сырья	ЭП-60 мас. %	ЭП-300 мас. %	Состав возвратного углеводорода	ЭП-60, мас. %	ЭП-300, мас. %
Бензол	3.0	0.5	Бензол	4.0	0.8
Толуол	12.6	1.8	Толуол	16.8	3.0
Этилбензол	4.6	3.3	Этилбензол	6.1	5.4
Изомеры ксилола	16.4	16.6	Изомеры ксилола	21.9	27.0
Стирол	11.7	10.3	Стирол	–	–
Изомеры триметилбензола	9.0	5.7	Изомеры триметилбензола	12.0	9.3
$\alpha$ -Метилстирол	6.2	7.6	$\alpha$ -Метилстирол	0.1	0.3
Дициклопентадиен	4.0	9.2	Дициклопентадиен	0.4	0.7
Изомеры метилстирола	3.2	5.8	Изомеры метилстирола	–	–
Индан	5.2	1.0	Индан	6.9	1.6
Инден	2.8	6.8	Инден	0.2	1.0
Ароматические УВ $\text{C}_{10}$	8.4	11.0	Ароматические УВ $\text{C}_{10}$	11.2	17.8
Неидентифицированные соединения	12.9	20.4	Неидентифицированные соединения	20.4	33.8

На хроматограмме кислорода наряду с пиками стирола, его метилпроизводных и дициклопентадиена присутствуют пики не идентифицированных нами соединений. Вероятно, эти соединения образуются при взаимодействии кислородсодержащих компонентов кислорода между собой.

Полученный кислород был испытан в качестве противодымной добавки к дизельному топливу (согласно ГОСТ-21393-75). Для сравнения результатов испытаний в качестве эталона были использованы известные противодымные присадки Цетан-корректор ВВФ и Цетан-плюс SMT-2. Полученные сравнительные результаты приведены ниже (табл. 4).

**Таблица 4.** Сравнительные результаты испытаний полученного кислорода в качестве противодымной добавки к дизельному топливу с известными присадками

ПРИСАДКИ	Расход топлива	CO	CH	NO <sub>x</sub>	Дымность
Цетан-плюс SMT-2	-1.7	3.2	-16.3	-4.6	-14.5
Цетан-корректор ВВФ	-0.9	-4.5	-12.9	-4.9	-18.6
Кислород	-1.7	3.2	-8.9	-3.2	-14.1

\* Где (-) – уменьшение данной величины по сравнению с топливом без добавки.

Результат проведенных испытаний показывает, что добавление кислорода к дизельному топливу в количестве 0.25–0.5 мас. % приводит к уменьшению расхода топлива на 1.5–1.7 мас. % и снижению уровня дымности при горении топлива на 10–15 мас. %. Приведенные данные действия добавки находятся на уровне указанных выше эталонов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезирована каталитическая система  $\text{CePO}_4 \cdot \text{Ce}[\text{PW}_{12}\text{O}_{41} \cdot n\text{H}_2\text{O}]/\text{МУМ}$  и проверена ее активность в реакции жидкофазного окисления непредельных углеводородов (стирола,  $\alpha$ -метилстирола, 4-метилстирола, дициклопентадиена), а также фракции 130–190°C пироконденсата с участием пероксида водорода.

Установлено, что окисление стирола,  $\alpha$ -метилстирола, 4-метилстирола и дициклопентадиена в присутствии этой каталитической системы про-

текает по единой схеме через стадии образования оксирана, его гидролиза и изомеризации. Основными продуктами окисления стирола и 4-метилстирола являются соответствующие эпоксиды, диолы и альдегиды, а при более жестких условиях – кислоты и продукты окислительной олигомеризации. В случае окисления  $\alpha$ -метилстирола продукты окислительной олигомеризации практически не образуются, а основными продуктами реакции становятся гидротроповый альдегид и фенилацетон. При окислении дициклопентадиена при низких температурах (40–50°C) основными продуктами реакции являются соответствующие моно- и диэпоксиды. С повышением температуры количество эпоксидов уменьшается, а полиолов и продуктов окислительной олигомеризации – увеличивается.

Изучено жидкофазное окисление пироконденсата фракции 130–190°C, выделенной из продуктов пиролиза УВ с целью разработки рекомендаций для использования кислорода в составе топливных композиций.

Полученный кислород был испытан в качестве противодымной добавки к дизельному топливу. Установлено, что добавка кислорода в количестве 0.25–0.5 мас. % способствует снижению дымности при горении дизельного топлива на 10–15 мас. % и расхода топлива на 1.5–1.7 мас. % относительно базы.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания Института нефтехимических процессов им. Ю.Г. Мамедалиева МНО Азербайджана. Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и образования Азербайджана.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

## ИНФОРМАЦИЯ О ВКЛАДЕ АВТОРОВ

Авторы Х.М. Алимарданов, Н.И. Гарибов, Э.С. Мусаева принимали участие в разработке и исследовании химико-технологических закономерностей, режимных параметров процесса, а также выборе каталитической системы, Н.Р. Дадашова – в исследовании анализа состава катализаторов, а также продуктов реакции.

## ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Алимарданов Хафиз Муталлим, зав. лаб, д.х.н., чл.-корр. НАНА, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1392-5603>

Гарибов Неймат Исмайыл, д.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7366-0718>

Мусаева Эльнара Сахиб, к.х.н., вед.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4373-4760>

Дадашова Нармин Расим, к.х.н., вед.н.с. Института нефтехимических процессов имени Ю.Г. Мамедалиева, <https://orcid.org/0000-0002-8061-0823>

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Бондалетов В.Г., Бондалетова Л.И., Нгуен Ван Тхань.* Использование жидких продуктов пиролиза углеводородного сырья в синтезе нефтеполимерных смол // *Успехи современного естествознания.* 2015. № 1 (часть 7). С. 1130–1133.
2. *Туркова Т.В., Агаронов В.С., Кузнецов Н.Н., Ермишин В.К., Лахман Л.И., Елин О.Л., Цветков В.В., Чижов В.Б., Довганюк В.Ф.* Исследование изменения компонентного состава пироконденсата и его фракций в процессе селективного гидрирования в присутствии катализаторов серии АПКГС // *Катализ в промышленности.* 2005. № 6. С. 36–41.
3. *Белай А.В., Кравцов С.М., Курдюков А.М., Хряпин В.Н., Юрин В.П.* Пат. РФ № 2215021. Способ переработки пироконденсата высокотемпературного гомогенного пиролиза предельных углеводородов состава C<sub>3</sub>–C<sub>5</sub>.
4. *Садыгов Ф.М., Магеррамова З.Ю., Гаджиев Г.Н., Джахандаров Ш. Дж., Мамедова И.Г.* Рациональная переработка пироконденсата – побочного продукта производства этилена // *Intern. Scientific and Practic. Conference World Science.* 2018. V. 2. № 2 (30). P. 52–55.
5. *Мусаева Э.С.* Каталитическое жидкофазное окисление фракции 130–190°C пироконденсата пероксидом водорода с участием церийсодержащего полиоксвольфрамата // *Сумгаит: Научные известия.* 2020. Т. 20. № 3. С. 29–31.
6. *Zhang Xu, Zeng Changfeng, Zhang Lixiong, Xu Nanping.* Macro-kinetics of styrene oxidation catalyzed by Co<sup>2+</sup>-exchanged X // *Kinetics and Catalysis.* 2009. V. 50. № 2. P. 199–204. <https://doi.org/10.1134/S0023158409020098>
7. *Shen Yangyi, Zhu, Mingqiao, Du Jinpei, Yang Yangyang, Tang Yue.* Epoxidation of styrene with molecular oxygen on Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> catalyst // *Advanced Materials Research.* 2012. V. 396–398. P. 1699–1702. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.396-398.1699>
8. *Wang Y, Zhang Q.H., Shishido T., K. Takehira.* Characterizations of iron-containing MCM-41 and its catalytic properties in epoxidation of styrene with hydrogen peroxide // *J. of Catalysis.* 2002. V. 209. № 1. P. 186. <https://doi.org/10.1006/jcat.2002.3607>
9. *Наджафова М.А., Алимарданов Х.М., Гарибов Н.И., Мусаева Э.С.* Исследование радикальной природы тербийполиоксвольфрамата в качестве катализатора эпоксирирования стирола // *Нефтепереработка и нефтехимия.* 2018. № 4. С. 25–30.
10. *Алимарданов Х.М., Гарибов Н.И., Наджафова М.А., Мусаева Э.С.* Tb- и Pr-содержащие полиоксвольфраматы в качестве катализаторов эпоксирирования стирола пероксидом водорода // *Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний (Москва).* 2019. С. 9–23. DOI: 10.32758/2071-5951-2019-0-04-4-9
11. *Алимарданов Х.М., Велиева Ф.М., Гарибов Н.И., Мусаева Э.С.* Кинетические закономерности жидкофазного окисления стирола пероксидом водорода в присутствии полиоксвольфрамата модифицированного катионами церия // *Журн. прикл. химии.* 2020. Т. 93. Вып. 5. С. 722–734. DOI: 10.31857/S004446182005014X [*Alimardanov H.M., Veliyeva F.M., Garibov N.I., Musayeva E.S.* Kinetic relationships of liquid-phase oxidation of styrene with hydrogen peroxide in the presence of polyoxotungstate modified with cerium cations // *Russian J. of Appl. Chemistry.* 2020. V. 93. № 5. P. 729–740]. <https://doi.org/10.1134/S1070427220050146>
12. *Liu H., Bai J., Wang S., Li C., Guo L., Liang H., Xu T., Sun W., Li H.* The preparation of silver nanoparticles/carbon nanofibers as catalyst in the styrene epoxidation // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* 2014. V. 448. P. 154–159. <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.02.024>
13. *Huan Liu, Jie Bai, Chunping Li, Wei Xu, Weiyan Sun, Tong Xu, Yarong Huang, Hongqiang Li.* An effective approach to preparing MgO–Ag NPs–CNFs and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Ag NPs–CNFs for styrene epoxidation // *RSC Advances.* 2014. V. 4. P. 3195. <https://doi.org/10.1039/C3RA44494E>
14. *Zhang D.H., Li G.D., Li J.X., Chen J.S.* One-pot synthesis of Ag–Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite: a magnetically recyclable and efficient catalyst for epoxidation of styrene // *Chemical Communications.* 2008. P. 3414–3416. <https://doi.org/10.1039/B805737K>
15. *Mukesh Suthar, Avinash K. Srivastava, Raj K. Joshi, Roy P.K.* Nanocrystalline cerium-doped Y-type barium hexaferrite; a useful catalyst for selective oxidation of styrene // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics.* 2020. V. 31. Iss. 19. P. 16793–16805. <https://doi.org/10.1007/s10854-020-04234-5>
16. *Xing Li, Qingtao Wang, Jinghui Lyu, Xiaonian Li.* Recent investigation on epoxidation of styrene with hydrogen peroxide by heterogeneous catalysis // *Chemistry Select.* 2021. V. 6. Iss. 37. P. 9735–9768. <https://doi.org/10.1002/slct.202101353>

17. *Wen-Jing Cui, Qing Zhao, Hao-Tian Zhu, Na Hu, Yuan-Yuan Ma, Zhan-Gang Han, Yang-Guang.* Keggin-type polyoxometalate-based supramolecular complex for selective oxidation of styrene to benzaldehyde // *J. of Coordination Chemistry.* 2020. V. 73. Iss. 17–19. P. 2521–2532.  
<https://doi.org/10.1080/00958972.2020.1821881>
18. *Jinhui Tong, Wenyan Li, Lili Bo, Huan Wang, Yusen Hu, Zhixia Zhang, Abdulla Mahboob.* Selective oxidation of styrene catalyzed by cerium-doped cobalt ferrite nanocrystals with greatly enhanced catalytic performance // *J. of Catalysis.* 2016. V. 344. P. 474–481.  
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2016.10.003>
19. *Alimardanov H.M., Suleymanova E.T., Garibov N.I., Musayeva.E.S.* Liquid-phase catalytic oxidation of styrene and its derivatives into oxygen-containing compounds // *Processes of Petrochemistry and Oil Refining (PPOR) (Baku).* 2022. V. 23. № 3. P. 472–494.
20. *Zhang Zhang, Li Hui, Liu Yürong, Ye Yühua.* Selective oxidation of styrene in ionic liquid and its reaction kinetics // *Synthesis and reactivity in inorganic, metal-organic, and nano-metal chemistry.* 2009. V. 39. № 3. P. 144–148.  
<https://doi.org/10.1080/15533170902785018>
21. *Алимарданов Х.М., Алиева А.А., Абасов С.И., Аббасов М.Ф., Кулиев А.Д.* Влияние иммобилизованных наночастиц углерода на активность цеолитов в окислительном дегидрировании 4-винилциклогексена и этилбензола в стирол // *Нефтехимия.* 2012. Т. 52. № 2. С. 116–123 [*Alimardanov Kh.M., Alieva A.A., Abbasov S.I., Abbasov M.F., Kuliev A.D.* Effect of immobilized carbon nanoparticles on the activity of zeolites in the oxidative dehydrogenation of 4-vinylcyclohexene and ethylbenzene to styrene // *Petrol. Chemistry.* 2012. V. 52. № 2. P. 97–104].  
<https://doi.org/10.1134/S0965544112010021>
22. *Lane Benjamin S., Burgess Kevin.* A cheap, catalytic, scalable, and environmentally benign method for alkene epoxidations // *J. Am. Chem. Soc.* 2001. V. 123. № 12. P. 2933–2937.  
<https://doi.org/10.1021/ja004000a>
23. *Тимофеева М.Н., Пай З.П., Толстиков А.Г., Кустова Г.Н.* Эпоксидирование циклоолефинов пероксидом водорода в присутствии гетерополикислот в комбинации с катализатором фазового переноса // *Изв. АН России. Сер. хим.* 2003. № 2. С. 458–463.