

УДК 65.018.2:547.31.332

## ОПТИМИЗАЦИИ РЕЖИМНЫХ ПАРАМЕТРОВ РЕАКЦИИ НИТРОВАНИЯ ДЛИННОЦЕПОЧЕЧНЫХ ЛИНЕЙНЫХ $\alpha$ -ОЛЕФИНОВ В СРЕДЕ ПОЛЯРНЫХ И НЕПОЛЯРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

© 2019 г. Л. А. Махмудова\*

*Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности, Баку, Азербайджан*

*\*E-mail: makhmudovaleyla399@gmail.com*

Поступила в редакцию 17.01.2018 г.

После доработки 18.08.2018 г.

Принята к публикации 15.10.2018 г.

Проведена статистическая обработка экспериментальных данных с выявлением оптимального режима нитрования высших линейных  $\alpha$ -олефинов оксидом азота в среде полярных и неполярных растворителей. Показано влияние различных факторов (температуры, времени, скорости подачи смеси) на выход и состав нитропродуктов.

**Ключевые слова:** нитрование, длинноцепочечные линейные олефины, растворители.

**DOI:** 10.1134/S0028242119020102

В связи с интенсивным развитием нефтедобычи и нефтепереработки, а также широких перспектив по производству продуктов на основе углеводородного сырья, все больший интерес проявляется к процессам, протекающим с участием неразветвленных олефинов. Линейность молекул, получаемых на их основе, обеспечивает высокую актуальность при применении их в качестве биологически активных соединений, отвердителей, модифицирующих добавок, ингибиторов коррозии металлов [1–4].

Введение в молекулу высших линейных олефинов различных гетероатомов и полярных групп позволяет значительно расширить область их использования при получении целого ряда ценных продуктов – биологически активных соединений, моющих средств, компонентов моторных топлив, ингибиторов коррозии металлов, соле- и парафиноотложений и т.д. [5–10]. Одним из традиционных и наиболее распространенных методов введения в молекулы олефинов N- и O-гетероатомов является нитрование, причем спектр использования нитрующих агентов очень широк (оксиды азота, азотная кислота, смесь азотной, серной и орто-фосфорной кислот, тетрафторборат нитрония,  $\text{MeCOONO}_2$  и др.) [11, 12]. При нитровании используют также и дымящуюся азотную кислоту, действие которой обусловлено присутствием оксидов азота. Однако, с увеличением концентрации азотной кислоты окисли-

тельное действие ее уменьшается и в недиссоциированном состоянии превалирует нитрующее действие  $\text{HNO}_3$ . В этом случае ход реакции в значительной степени определяется природой растворителя, температурой среды и др.

Механизм реакции нитрования олефинов оксидами азота вызывает немало дискуссий. Однако, до настоящего времени многие исследователи склонны к подтверждению четырехцентрового присоединения  $\text{NO}_2$  к олефинам.

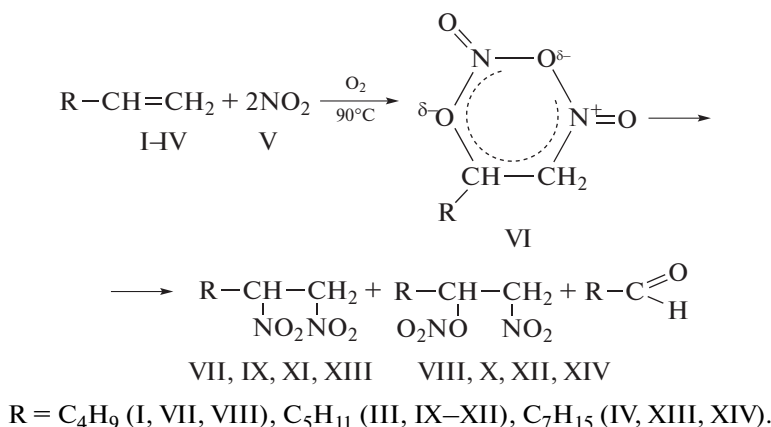
Нашей задачей является получение нитронитрозокаатиона с большим выходом, с дальнейшим превращением его в диамины.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реакцию олефинов с четырехоксидом азота можно проводить как через электрофильное присоединение нитрозокаатиона, так и посредством радикальной реакции:



Учитывая гетеролитическую и частично гомолитическую диссоциацию оксидов азота по уравнению:  $2\text{NO}_2^{\cdot} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons \text{NO}^+ + \text{ONO}_2^-$ , присоединение молекулярного  $\text{NO}^+ \text{ONO}_2^-$  происходит через циклическое переходное состояние (VI), что и приводит к продуктам:



Строение полученных соединений – нитро-нитрозных производных высших  $\alpha$ -олефинов (VII–XIV) подтверждены методами спектроскопии. Выхода нитрозонитроалканов колеблются от 55 до 99%.

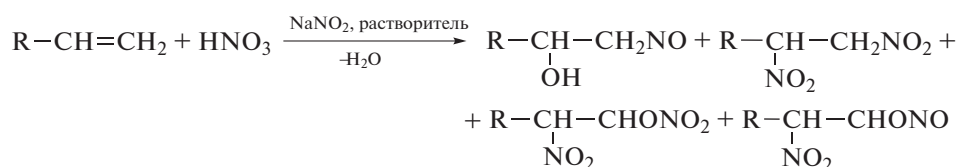
**Методики экспериментов и расчетов.** В качестве сырья в реакции нитрования были использованы индивидуальные линейные  $\alpha$ -олефины ( $\text{C}_6$ – $\text{C}_{10}$ ).  $\text{NO}_2$  (газ) получали взаимодействием 63%-ной  $\text{HNO}_3$  с  $\text{NaNO}_2$ , который при помощи газоотводящей трубки подавали в реакционную среду при достижении определенной температуры.

Реакция нитрования олефинов в токе  $\text{NO}_2$  и воздуха проведена со скоростью подачи смеси 45  $\text{см}^3/\text{мин}$  (соотношение  $\text{NO}_2$  : воздух = 50 : 50  $\text{см}^3/\text{мин}$ ) при 40–60°C в различных растворителях. По завершении реакции полученный продукт – нитронитрозоаддукт (с наивысшим выходом), отделяли от растворителя в ротаторном испарителе. ИК-спектры были сняты при помощи

спектрофотометра UR-20 в тонком слое в области частот 4000–700  $\text{см}^{-1}$  между двумя крышками NaCl.  $^1\text{H}$  ЯМР-спектры были сняты на спектрофотометре марки BRUKER-300 – при рабочей частоте 300 МГц.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В данной работе нитрование  $\alpha$ -олефинов было проведено в присутствии полярных и неполярных растворителей – *n*-гексан, хлороформ, четыреххлористый углерод. Реакция экзотермична и протекает по свободнорадикальному механизму. Использование растворителя способствует образованию при относительно низких температурах ассоциированных форм  $\text{HNO}_3$ , способных повысить концентрацию ионов нитрония. Кроме того, растворитель увеличивает площадь поверхности контактирующих веществ и частично играет роль катализатора:



Как видно из приведенных реакций, в результате процесса образуются соединения с моно- и динитрогруппами. Вода, как известно, непосредственного влияния на процесс нитрования не оказывает. Диоксид азота в умеренно полярной среде ( $\text{CHCl}_3$ ) присоединяется как в форме относительно свободных ионов  $\text{NO}_2$  и  $\text{NO}_3^-$ , так и в виде ионной пары:  $\text{O}_2\text{N}^+ \leftrightarrow \text{NO}_3^-$ .

При использовании полярных растворителей, типа хлороформа, при 50°C в течение 21–28 ч продуктом реакции является одно соединение – нитрозо-нитратный аддукт  $\alpha$ -олефина ( $\text{R}-\text{CH}$ -

$\text{NO}-\text{CH}_2\text{NO}_2$ ) с выходом 65–99.5%. Увеличение времени реакции выше 21 ч и температуры >50°C не целесообразно в случае нитрования гексена-1, т.к. это не приводит к увеличению выхода нитропродукта.

Структура нитропроизводных децена-1 была установлена при помощи ИК-спектроскопического метода (рис. 1). Наличие полос поглощения при 1630 и 1360  $\text{см}^{-1}$  свидетельствует о присутствии в составе нитропродуктов групп  $-\text{NO}_2$  и  $-\text{NO}$ , соответственно.

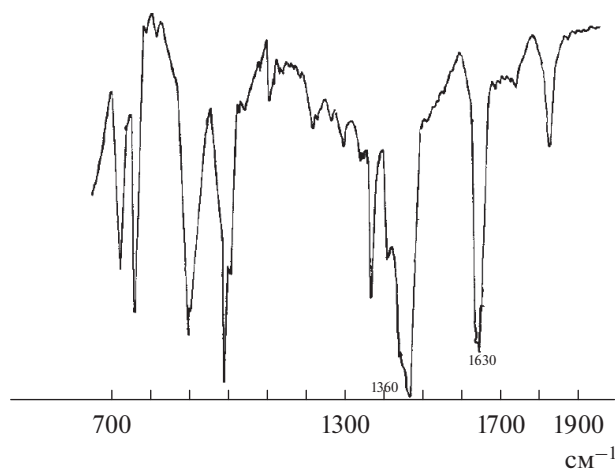


Рис. 1. ИК-спектр нитропродукта, полученного на основе октена-1 в присутствии  $\text{CHCl}_3$ .

На рис. 2 приводится  $^1\text{H}$  ЯМР-спектр продукта нитрования гексена-1 в присутствии хлороформа. Из данных  $^1\text{H}$ ЯМР-спектра видно, что при реакции нитрования линейных олефинов в хлороформе при температуре  $50^\circ\text{C}$ , получается смесь алифатических нитросоединений.

На основании результатов проведенных исследований по определению влияния параметров нитрования  $\alpha$ -олефинов в присутствии различных растворителей на выход и состав продуктов реакции, была проведена статистическая обработка экспериментальных данных.

Для установления количественных соотношений, отражающих влияние основных факторов режима, к числу которых относятся продолжительность реакции –  $X_1$  (ч); температура –  $X_2$  ( $^\circ\text{C}$ ), соотношение олефин : растворитель –  $X_3$  (моль : моль) на показатели процесса – иодное число (и. ч.) и выход, %: гексена –  $Y_1, Y_2$ ; октена –  $Y_3, Y_4$ ; децена –  $Y_5, Y_6$  был использован метод активного планирования эксперимента с последующей математико-статистической обработкой экспериментальных данных.

С этой целью была использована функция  $D = \text{bbdesign}(\text{nfactors})$  программы Matlab-6.5, которая позволила получить матрицу  $D$  плана Бокса–Бенкина для  $n$ -факторов. Количество опытов в матрице равно числу факторов. Элементы матрицы  $D$  являются 1 и –1 кодирующие максимальные и минимальные значения факторов, соответственно. Блоки позволяют сгруппировать опыты таким образом, чтобы минимизировать влияние изменений внешних условий на значения оцениваемых параметров.

Факторные эксперименты проводили при следующих пределах изменения входных параметров для:

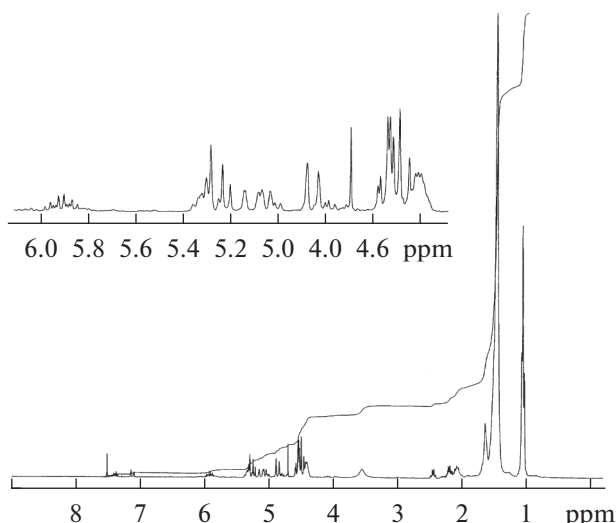


Рис. 2.  $^1\text{H}$  ЯМР-спектр продукта нитрования гексена-1 азотной кислотой в присутствии хлороформа.

гексена  $7 \leq X_1 \leq 21$ ;  $30 \leq X_2 \leq 50$ ;  $2 \leq X_3 \leq 4.5$ ;  
октена  $14 \leq X_1 \leq 28$ ;  $45 \leq X_2 \leq 60$ ;  $2 \leq X_3 \leq 4.2$ ;  
децена  $14 \leq X_1 \leq 28$ ;  $30 \leq X_2 \leq 60$ ;  $2 \leq X_3 \leq 4.2$ .

Учитывая то, что количество опытов  $m = 8$  и факторов  $n = 3$ , выходную функцию можно представить в виде полинома второй степени:

$$Y_j = a_0 + \sum_{i=1}^n a_i x_i + \sum_{i=1}^n a_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^n a_{ii} x_i^2, \quad j = 1, m, \quad (1)$$

где:  $Y_j$  – отклик;  $x$  – фактор;  $a_i$  – коэффициенты в уравнении регрессии.

Для определения коэффициентов уравнения была использована программа S-plus 2000 professional, разработанная компанией Mathworks для автоматизированной математической обработки экспериментально полученных данных, т.е. для статистического анализа данных, расчета коэффициентов регрессии и коэффициентов парной корреляции для указанных выборок.

Оценка значимости коэффициентов регрессии подтверждена значимым коэффициентом множественной корреляции, критерием Стьюдента, а также ошибкой аппроксимации опыта,

который имеет вид:  $t_1 = \frac{|a_i|}{\sqrt{S_b^2}}$ , где  $S_b^2$  – ошибка опыта.

Расчетные данные коэффициентов уравнения регрессии приведены в табл. 1.

Для проверки адекватности полученной модели был использован критерий Фишера:  $F = \frac{S_{ad}^2}{S_t^2}$ ,

где  $S_{ad}^2$  и  $S_t^2$  соответственно, дисперсия адекватности и воспроизводимости.

Таблица 1. Численные значения коэффициентов уравнения регрессии процесса

$Y_i$	Коэффициенты уравнения регрессии							Ошибка аппроксимации	Значения критерия Стьюдента
	Нитрование гексена-1 в присутствии гексана								
	$a_0$	$a_1$	$a_2$	$a_3$	$a_{13}$	$a_{23}$	$a_{33}^2$		
$Y_1$	-1.08	0.91	0.24	-8.34	-0.23	0.097	2.624	0.670	0.58
$Y_2$	-	-4.566	3.379	17.63	1.22	-0.779	-1.660	0.134	0.0182
Нитрование гексена-1 в присутствии четыреххлористого углерода									
$Y_1$	42.36	-4.07	1.47	-13.4	0.995	-0.390	1.158	0.474	0.368
$Y_2$	-	-5.92	4.3	13.8	1.56	-1.029	-0.610	1.570	0.693
Нитрование гексена-1 в присутствии хлороформа									
$Y_1$	42.36	-4.07	1.47	-13.4	0.995	-0.390	1.158	0.474	0.24
$Y_2$	-	-1.7	2.41	9.17	0.54	-0.550	0.496	2.482	1.33
Нитрование октена-1 в присутствии хлороформа									
$Y_3$	34.86	1.529	-0.49	-20.95	-0.38	0.020	4.31	1.2123	0.84
$Y_4$	15.36	3.09	-0.96	3.49	-0.51	0.239	2.40	3.2112	0.92
Нитрование октена-1 в присутствии гексана									
$Y_3$	-22.33	1.175	-0.197	5.638	-0.28	0.037	0.12	1.4438	0.72
$Y_4$	-	-2.48	3.1	-48.28	1.09	-0.04	5.597	4.3405	1.12
Нитрование октена-1 в присутствии четыреххлористого углерода									
$Y_3$	-22.01	1.175	-0.197	5.638	-0.28	0.037	0.12	0.704	0.509
$Y_4$	-	-9.56	6.828	17.03	2.39	-1.74	1.02	3.831	1.33
Нитрование децена-1 в присутствии хлороформа									
$Y_5$	-83.36	8.151	-2.64	18.73	-1.98	0.596	0.834	1.239	0.81
$Y_6$	-10.2	3.02	-0.49	-1.913	-0.193	-0.11	5.33	7.468	2.03
Нитрование децена-1 в присутствии четыреххлористого углерода									
$Y_5$	-0.234	-0.009	1.74	0.01	-	-	-	0.429	0.33
$Y_6$	-53.74	131	-71.00	10.95	-32.7	17.98	2,84	8,940	2,20
Нитрование децена-1 в присутствии гексана									
$Y_5$	47.41	-19.73	10.34	-13.48	4.89	-2.58	0.67	2.07	1.01
$Y_6$	52.38	2.65	-1.16	15.60	-0.55	0.27	-1.82	5.277	1.387

На основе полученных расчетов имеем:

$$S_{\text{ад}}^2 = \frac{1}{8-7} \times 5.46 \times 10^{-9} = 5.46 \times 10^{-9},$$

$$S_i^2 = \frac{0.35625 \times 10^{-7}}{3} = 0.11875 \times 10^{-7},$$

тогда критерий Фишера будет равен:  $F_p = \frac{5.46 \times 10^{-9}}{0.11875 \times 10^{-7}} = 0.4598$ .

Для числа степеней свободы  $k_1 = N - n = 8 - 7 = 1$ ;  $k_2 = N(m - 1) = 8(3 - 1) = 16$  и уровни значимости 5% расчетное значение составляет  $F_i = 4.49$ . Так как  $F_p < F_m$ , то статистическая модель адекватно

описывает исследуемый процесс и может быть применена для определения оптимальных режимных параметров процессов.

Для решения задачи оптимизации была применена программа, содержащая современные алгоритмы решения задачи линейного программирования (табл. 2). В качестве критерия оптимизации был взят максимум выхода  $-Y_{2\text{max}}$   $F_{\text{max}} = f(x_1, x_2, x_3)$  при следующих ограничениях на показатели процесса в случае гексена:  $7 \leq X_1 \leq 21$ ;  $30 \leq X_2 \leq 50$ ;  $2 \leq X_3 \leq 4.5$ .

Таким образом, в результате исследований установлен оптимальный режим проведения реакции нитрования. Максимальный выход нитро-

**Таблица 2.** Пределы варьирования факторов и сравнение экспериментальных и расчетных значений

$X_1$	$X_2$	$X_3$	$Y_{1\text{экс}}$	$Y_{1\text{расч}}$	$Y_{2\text{экс}}$	$Y_{2\text{расч}}$
Нитрование октана-1 в присутствии хлороформа						
28	50	2	9	9.232	64.36	64.8
28	50	3	0	0.192	77.45	77.96
28	50	4	0	0.072	96.81	95.92
28	40	4	4.7	3.872	97.9	95.96
28	45	4	0	0.822	90.46	95.94
28	50	4	0	0.072	93.11	95.92
14	50	4	0	0.046	78.5	81.22
21	50	4	0	0.009	92.69	88.57
28	50	4	0	0.072	96.26	95.92
Нитрование октана-1 в присутствии гексана						
14	50	4	0	0.462	71.28	69.953
21	50	4	0	0.847	79.68	83.589
28	50	4	0	0.232	96.81	97.225
28	45	4	0	0.477	81.75	82.595
28	50	4	0	0.232	96.6	97.225
28	50	4	0	0.232	97.02	97.225
28	50	2	0	0.495	68.62	69.041
28	50	3	0	0.744	76.91	77.536
28	50	4	0	0.232	96.81	97.225
Нитрование октана-1 в присутствии четыреххлористого углерода						
14	50	4	0	0.02	69.15	70.84
21	50	4	0	0.075	96.91	97.84
28	50	4	0	0.08	98.53	97.84
28	45	4	0	0.02	72.00	71.70
28	50	4	0	0.08	74.20	73.75
28	50	4	0	0.08	75.79	77.84
28	50	2	1	0.325	62.85	64.50
28	50	3	0	0.08	76.13	77.84
28	50	4	0	0.09	69.10	68.52

продукта на основе гексана-1 (рис. 3), полученного в присутствии:

гексана –  $Y_{2\text{max}} = 65.1\%$  при  $X_1 = 12$  ч,  $X_2 = 35^\circ\text{C}$  и  $X_3 = 1 : 2.5$  моль/моль;

$\text{CCl}_4 - Y_{2\text{max}} = 63.1625\%$  при  $X_1 = 13$  ч,  $X_2 = 34^\circ\text{C}$  и  $X_3 = 1 : 2.5$  моль/моль;

$\text{CHCl}_3 - Y_{2\text{max}} = 65.37\%$  при  $X_1 = 21$  ч,  $X_2 = 38^\circ\text{C}$  и  $X_3 = 1 : 4.3$  моль/моль.

Для октана-1  $14 \leq X_1 \leq 28$ ;  $45 \leq X_2 \leq 60$ ;  $2 \leq X_3 \leq 4.2$ ; максимальный выход нитропродукта в присутствии:

$\text{CHCl}_3 - Y_{2\text{max}} = 98.78\%$  при  $X_1 = 28$  ч,  $X_2 = 40^\circ\text{C}$  и  $X_3 = 1 : 4.1$  моль/моль;

гексана –  $Y_{2\text{max}} = 98.53\%$  при  $X_1 = 28$  ч,  $X_2 = 50^\circ\text{C}$  и  $X_3 = 1 : 4.05$  моль/моль;

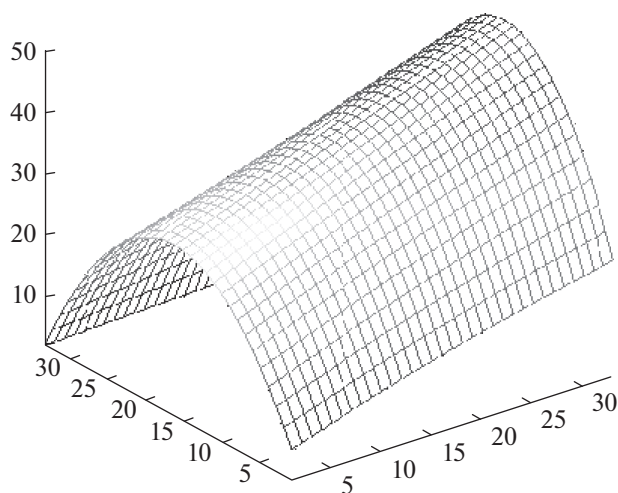
$\text{CCl}_4 - Y_{2\text{max}} = 99.28\%$  при  $X_1 = 28$  ч,  $X_2 = 40^\circ\text{C}$  и  $X_3 = 1 : 4.05$  моль/моль;

Для децена-1  $14 \leq X_1 \leq 28$ ;  $30 \leq X_2 \leq 60$ ;  $2 \leq X_3 \leq 4.2$ ; максимальный выход нитропродукта в присутствии:

$\text{CHCl}_3 - Y_{2\text{max}} = 99.5\%$  при  $X_1 = 28$  ч,  $X_2 = 50^\circ\text{C}$  и  $X_3 = 1 : 4.5$  моль/моль;

$\text{CCl}_4 - Y_{2\text{max}} = 98.87\%$  при  $X_1 = 28$  ч,  $X_2 = 56^\circ\text{C}$  и  $X_3 = 1 : 4.05$  моль/моль;

гексана –  $Y_{2\text{max}} = 97.96\%$  при  $X_1 = 28$  ч,  $X_2 = 58^\circ\text{C}$  и  $X_3 = 1 : 4.2$  моль/моль.



**Рис. 3.** Оптимизационная поверхность процесса нитрования гексена-1 при следующих ограничениях на технологические режимные параметры процесса:  $7 \leq X_1 \leq 21$ ;  $30 \leq X_2 \leq 50$ ;  $2 \leq X_3 \leq 4.5$ .

Таким образом, в работе изучена реакция нитрования высших линейных  $\alpha$ -олефинов ( $C_6$ – $C_{10}$ ) оксидом  $NO_2$  в присутствии полярных и неполярных растворителей. Установлено, что в присутствии хлороформа продукт реакции состоит, в основном, из нитронитрозных производных олефинов. Статистической обработкой экспериментальных данных проведена оптимизация процесса и установлено, что максимальный выход нитропродукта составляет 99.5% при нитровании децена-1 в среде хлороформа

при температуре  $50^\circ C$  в течение 28 ч и мольном соотношении олефин : растворитель = 1 : 4.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Филиппова Т.В., Блюмберг Э.А. // Успехи химии. 1982. Т. 1. Вып. 6. С. 1017.
2. Денисова Т.Г., Денисов Е.Т. // Нефтехимия. 1998. Т. 38. № 1. С. 15.
3. Касьян Л.И. // Успехи химии. 1998. Т. 67. № 4. С. 299.
4. Рубайло В.Л., Маслов С.А. Жидкофазное окисление непредельных соединений. М.: Химия, 1982. 224 с.
5. Талыбов А.Г., Аббасов В.М., Алиева Л.И., Махмудова Л.А. // Нефтехимия. 2007. Т. 47. № 2. С. 150.
6. Алиева Л.И. // Азерб. нефт. хоз-во. 1991. № 12. С. 55.
7. Самедов А.М., Алиева Л.И., Аббасов В.М. // Практика противокоррозионной защиты. 2007. № 2. № 44. С. 36.
8. Аббасов В.М., Магеррамов Р.С., Махмудова Л.А., Талыбов А.Г. Тезисы докладов V Бакинской международной Мамедалиевской нефтехимической конференции. 3–6 сентября. 2002. 230 с.
9. Аббасов В.М., Керимова Н.Г., Магеррамов Р.С., Гурбанов И.Х. // Процессы нефтехимии и нефтепереработки. 2001. № 1. С. 6–8, 89, 92.
10. Талыбов А.Г., Аббасов В.М., Алиева Л.И., Махмудова Л.А., Габидуллаев Р.Ф. // Вестн. БГУ. Сер. естеств. наук. 2007. № 1. С. 57.
11. Среднев С.С., Яськина В.Г., Москвичев Ю.А., Егорова Л.М. // Нефтехимия. 2001. Т. 41. № 1. С. 47.
12. Степанов А.В., Веселовский В.В. // Успехи химии. 2003. Т. 72. № 4. С. 363.
13. Перекалин В.В., Сопова А.С., Липина Э.С. Непредельные нитросоединения. М.: Химия, 1982. 306 с.