

Рахимкулова Аделя Ахтямовна



**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ПЛАСТИФИКАТОРОВ
НА ОСНОВЕ ПОБОЧНЫХ ПРОДУКТОВ ПРОИЗВОДСТВА
БУТИЛОВЫХ СПИРТОВ**

Специальность 02.00.13 – «Нефтехимия»

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Уфа – 2006

Работа выполнена в Уфимском государственном нефтяном техническом университете.

Научный руководитель

доктор технических наук, профессор
Гильмутдинов Амир Тимерьянович.

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор
Кантор Евгений Абрамович,

кандидат технических наук
Нафикова Раиля Фуатовна.

Ведущая организация

Институт органической химии УНЦ РАН

Защита состоится 27 июня 2006 года в 15-30 на заседании диссертационного совета Д212.289.01 в Уфимском государственном нефтяном техническом университете по адресу: 450062, Республика Башкортостан, г.Уфа, ул.Комсомольская, д.1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Уфимского государственного нефтяного технического университета.

Автореферат разослан

2006 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Сыркин А.М.

Актуальность темы

В последние годы бурно развивается производство пластификаторов, которые применяются в производстве различных ПВХ-пластикатов. Наиболее распространенными пластификаторами являются фталатные. Для их производства используют алифатические спирты C_8-C_{12} . Дорогостоящие спирты при производстве фталатных пластификаторов можно заменить на более дешевые алифатические спирты. При производстве бутиловых спиртов методом гидроформилирования пропилена с последующим гидрированием образуются кубовые остатки бутиловых спиртов (КОБС) и кубовые остатки стадии регенерации кобальтового катализатора (КОРК), которые не находят квалифицированного применения и частично сжигаются в санитарных печах. Разработка технологии получения пластификаторов с использованием КОБС и КОРК, содержащих алифатические спирты C_8-C_{12} и смесь полуацеталей, ацеталей и сложных эфиров, может снизить себестоимость пластификаторов, расширить сырьевые ресурсы, решить экологические проблемы производства бутиловых спиртов. Поэтому разработка такой технологии является актуальной задачей.

Цели работы:

- 1 Исследование кинетики реакции этерификации фталевого ангидрида различными спиртами с учетом геометрических и энергетических характеристик участвующих в реакциях атомов.
- 2 Разработка технологии получения фталатных пластификаторов на основе фталевого ангидрида и фракции спиртов C_8 , выделенных из кубового остатка бутиловых спиртов.
- 3 Исследования закономерности хлорирования фталатных пластификаторов для придания новых потребительских свойств пластификатора ДЭГФ и разработка технологии его производства.

Научная новизна

Впервые разработана методика расчета константы скорости реакции этерификации фталевого ангидрида спиртами C_8 .

Установлено, что хлорирование фталатных пластификаторов осуществляется по алкильным фрагментам молекул.

Практическая ценность и ее реализация в промышленности

- 1 На ОАО «Салавагнефтеоргсинтез» организовано опытно-промышленное производство и реализовано потребителям 350 т пластификатора - диэтилгексилфталата (ДЭГФ).
- 2 Разработана технология, определены оптимальные параметры и состав спиртов C_8 при получении пластификатора марки ДЭГФ.
- 3 Разработана технология и определены оптимальные параметры хлорирования пластификатора ДЭГФ.
- 4 На ЗАО «Каустик» (г. Стерлитамак) на опытно-промышленной установке из КОРК получен новый пластификатор.

Апробация работы. Основные положения диссертационной работы доложены: на Международной научно-технической конференции (Стерлитамакский филиал АНРБ, г. Стерлитамак, 1999 г.), межвузовской научно-методической конференции, посвященной памяти профессора Р.Б. Измайлова, (Уфа, 2002), XVI Международной научно-технической конференции «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии» (Москва, 2003), научно-практической конференции «Экологические технологии в нефтепереработке и нефтехимии» (Москва, 2003), Международной научно-практической конференции (Пенза, 2003), научно-практической конференции «Нефтепереработка и нефтехимия - 2002» (Уфа), Всероссийской научной молодежной конференции «Под знаком «Сигма» Омского филиала института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (Омск, 2003), Всероссийской

ской научно-практической конференции «Современные проблемы химии, химической технологии и экологической безопасности» (Уфа, 2004).

Публикации. Основное содержание диссертационной работы опубликовано в 5 статьях и 11 тезисах докладов международных и российских научно-технических конференций.

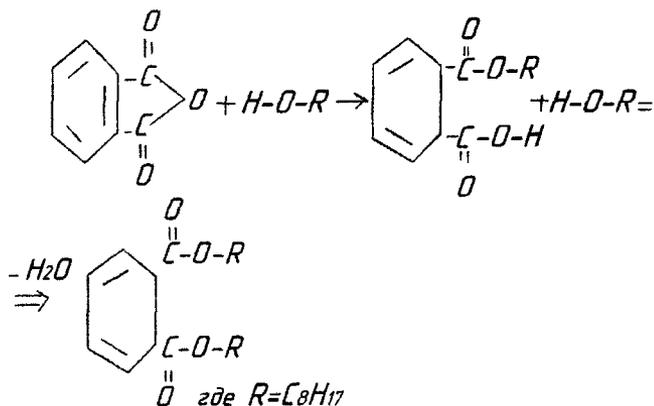
Объем работы. Диссертация изложена на 145 страницах, состоит из введения, 5 глав, выводов, содержит 36 таблиц, 24 рисунка, список использованной отечественной и зарубежной литературы из 103 наименований.

В первой главе проведен анализ литературы о кинетике и механизме реакции этерификации органических кислот и ангидридов спиртами, свойствах хлорированных пластификаторов и поиске путей утилизации КОБС и КОРК, на основании которого выбраны направления исследований.

Во второй главе описаны методы проведения экспериментов, анализ сырья и продуктов синтеза.

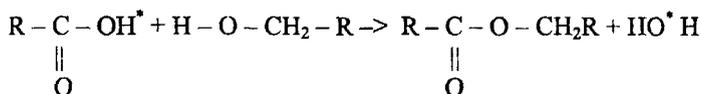
В третьей главе приведены результаты исследований влияния строения и структуры молекул фталевого ангидрида, алифатических спиртов и продуктов синтеза на кинетику и механизм их взаимодействия.

Реакция протекает в две стадии с промежуточным образованием моноалкилфталата (МАФ).

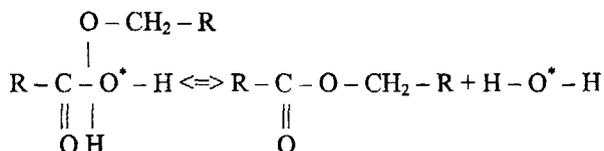


Первая стадия при 298 К на 98% смещена со стороны МАФ, вторая стадия, лимитирующая и равновесная, протекает с тепловым эффектом 52 кДж · моль⁻¹.

Исследования кинетики реакции этерификации мечеными атомами (Барштейн и др.) показали, что реакция карбоновых кислот со спиртами протекает следующим образом:

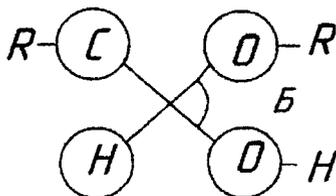


Следовательно, при образовании комплекса происходит перекрывание валентных связей C – O* карбоновой кислоты и H – O – связи спирта по схеме



Возможность перекрывания рассмотренных связей зависит от геометрических и энергетических характеристик участвующих в реакции атомов.

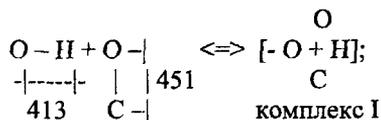
Из всех возможных способов взаимодействия рассмотренных связей наиболее устойчивое промежуточное соединение образуется при перекрытии зон максимальной напряженности C – O связи карбоновой кислоты и O – H связи спиртов, как показано на схеме



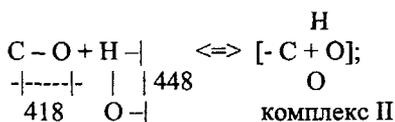
Полному перекрытию зон максимальной напряженности препятствуют геометрические размеры участвующих в реакции атомов, и они находятся на расстоянии Б.

Перекрытие зон напряженности напоминает наложение друг на друга двух гантелей с короткими ручками. Чем меньше расстояние между участвующими в реакции связями (Б), тем легче происходит обмен энергиями между ними и тем выше скорость процесса. Полному перекрытию (Б=0) препятствуют внешние валентные орбитали участвующих в реакции атомов.

Преобразование комплекса I в комплекс II происходит путем вращения молекул на 90°C. Из (1) видно, что в химической реакции участвуют не все химические связи молекул спирта, кислоты, эфира и воды, а только те, которые имеют большую энергию связи и соблюдается геометрическое соответствие в активированных комплексах I и II.



$$E_I^\ddagger = \frac{413 + 313}{2,5} = 350; \quad (1)$$



$$E_{II}^\ddagger = \frac{418 + 448}{2,5} = 360;$$

Для оценки геометрических и энергетических характеристик активированных комплексов в таблице 1 приведены значения прочности связей в альдегидах, спиртах, эфирах, кислотах и ангидридах.

Таблица 1 - Справочные данные о структуре и прочности связей в молекулах

Связи	Энергия разрываемых связей, кДж/моль	Структура и прочность связи, кДж/моль
C - O в спирте	313	C - OH -- ---- -- 313
C - O в эфире	313	C - O -- ---- -- 313
C=O в H-C-N	602	
C=O в других альдегидах	627	
C(OH) в H-C(=O)-O-N	1454	-C(O)-H ---- 418 O
C(OH) в др. кислотах	1505	
C(O)-O-C в формиата	1308	
C(O)-O-C в других эфирах	1367	424 313 - ---- ----- C - O - CH ₂ - R 630 - O
H - O в спиртах	418	
H - O в воде	448	

Ниже приведены геометрические характеристики атомов кислорода, водорода, углерода и межъядерные расстояния участвующих в химической реакции связей атомов. Так, орбитальные радиусы атомов (r) составляют $r_O = 0,38 \cdot 10^{-10}$ м, $r_C = 0,60 \cdot 10^{-10}$ м, $r_H = 0,51 \cdot 10^{-10}$ м.

Знание энергии связей и геометрических параметров атомов и химических связей позволяет вычислить энергии активированных комплексов I и II в кДж·моль⁻¹.

Установлено, что энергия активированного комплекса меньше энергии химических связей участвующих в реакции атомов в 2,5 раза.

Таким образом, в указанных видах реакции при термической активации молекул не разрушаются все связи в активированных комплексах I и II до радикалов, а наблюдается компенсационный эффект $\alpha=0,6$, т.к. молекулам энергетически выгодно сохранить часть своей энергии в химических связях.

В комплексах I и II прочности разрываемых связей зависят от количества атомов в молекулах (n), причём, чем больше атомов в молекулах, тем слабее связи и требуется меньше энергии для протекания термических реакций образования радикалов или стабильных продуктов синтеза. Это можно объяснить увеличением вероятности накопления в молекулах кинетической энергии колебательного движения и уменьшения электромагнитных излучений в ходе химических реакций. На основе разработанной методики предложено уравнение для расчета энергии активации реакции этерификации фталевого ангидрида спиртами C_8 .

$$\bar{E} = \bar{E}^*_{дисс} - 0,5n_1RT_{n1} - 0,4\Delta H_{обр},$$

$$\bar{E} = \bar{E}^*_{дисс} - 0,5n_2RT_{n2} + 0,4\Delta H_{обр},$$

$$E_{акт} = \bar{E} - E;$$

$$T_{n1} = \frac{E^*_{дисс}}{\Delta S^*},$$

$$T_{n2} = \frac{\bar{E}^*_{дисс}}{\Delta S^*},$$

где T_n – изокинетическая температура, при которой все константы скорости для данного класса реакции равны 10^{-5} с^{-1} , $\Delta S^* = 305 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ – энтропия активации реакции этерификации;

\bar{E} и E – энергия активации в прямом и обратном направлении;

$E_{диск}^{\neq}$ и $E_{диск}^{\neq}$ - энергия активированных комплексов в прямом и обратном направлениях (кДж·моль⁻¹);

$\Delta H_{обр}$ - тепловой эффект реакции этерификации кислот спиртами (кДж·моль⁻¹).

Расчет показал $E_{диск}^{\neq} = 350 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, $E_{диск}^{\neq} = 360 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, $T_{n1} = 1140 \text{ К}$, $T_{n2} = 1180 \text{ К}$, $n_1 = n_2 = 4$ шт., $\Delta H_{обр} = 62 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, $E_{акт} = 101 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, $E_{акт} = 155 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Разность энергии активации комплексов $E_{акт} - E_{акт} = \Delta E_{акт} = 54 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ (фактическая 52 кДж·моль⁻¹).

Четвертая глава посвящена экспериментальным исследованиям скорости реакции фталевого ангидрида с алифатическими спиртами.

На рисунке 1 приведены значения константы скорости реакции первого порядка в прямом и обратном направлениях при синтезе фталатного пластификатора из фталевого ангидрида с алифатическими спиртами с числом атомов углерода $n = 4-10$.

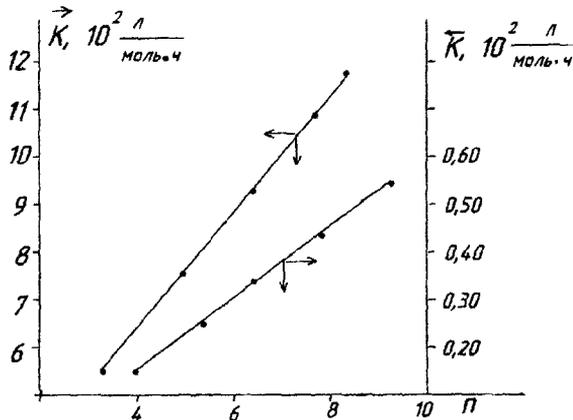


Рисунок 1 - Зависимость константы скорости в прямом (K) и обратном (\bar{K}) направлениях от количества углерода (n) в алифатических спиртах с числом углерода n

Видно, что константы скорости реакции в обоих направлениях возрастают от количества углерода в молекулах спиртов. Константа скорости реакции в прямом направлении растет быстрее, чем в обратном направлении. Это можно объяснить положительным тепловым эффектом этерификации фталевого ангидрида спиртами с образованием моноэфира. Кинетическая энергия колебательного движения атомов в молекулах сохраняется в больших молекулах в виде внутренней энергии при распаде активированных комплексов и меньше уходит в окружающую среду в виде электромагнитных излучений.

Таким образом, для увеличения скорости реакции этерификации фталевого ангидрида целесообразно использовать спирты с высокой молекулярной массой.

Кинетика этерификации фталевого ангидрида 2-этилгексанолом в 2-этилгексилфталат (пластификатор марки ДОФ) при различных соотношениях, ангидрида : спирт (1:1, 1,5:1, 2,8:1), температуре 440 К, расхода катализатора тетрабутилоксититаната (ТБОТ) = 0,5% масс., приведена на рисунке 2.

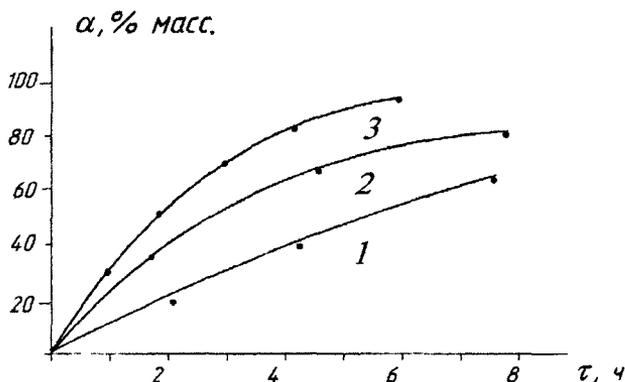


Рисунок 2 - Зависимость степени превращения (α) моноалкилфталата от соотношения спирт:МАФ: 1 - 1:1, 2 - 1,5:1, 3 - 2,8:1

Результаты расчетов показали, что увеличения избытка спирта на 100% от стехиометрического количества скорость реакции возрастает \approx в 2 раза, а продолжительность опыта - с 6 часов до 3 часов при 170-180 $^{\circ}$ С и кон-

центрации ТБОТ – 0,2 % на моноэфир. Из рисунка 3 видно, что удельная скорость (W) линейно растет от количества спирта, поэтому порядок реакции по спирту первый.

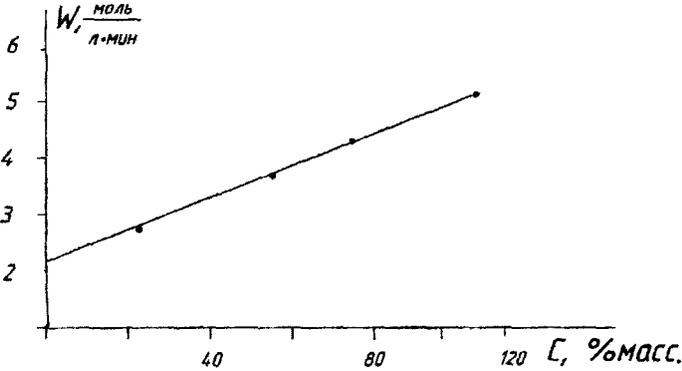


Рисунок 3 - Зависимость скорости реакции (W) от избытка спирта (C)

Одним из эффективных методов повышения скорости реакции является увеличение количества ТБОТ в качестве катализатора для активации реакции превращения моноэфира в пластификатор, что показано на рисунке 4.

Условия опыта: температура 175°C , моноэфир: спирт 1:1,2 концентрация ТБОТ %, 1 - 0,1; 2 - 0,2; 3 - 0,3; 4 - 0,4.

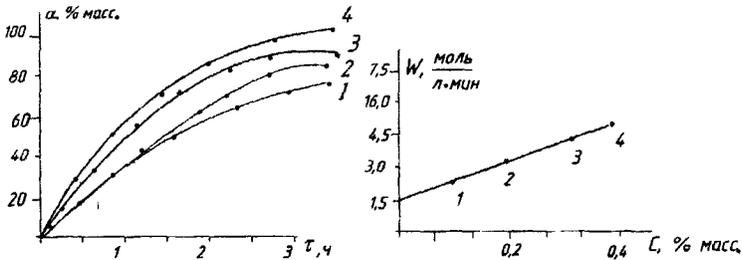


Рисунок 4 - Зависимость степени превращения моноэфира (α) и скорости реакции (W) продолжительности опыта (τ) и концентрации ТБОТ (C)

Видно, что катализатор обладает высокой эффективностью. При рас-

ходе катализатора 0,4% масс. скорость реакции возрастает в 4-5 раз по сравнению с термической активацией процесса. Превращение моноэфира на 96 % завершается через 3,5 часа.

Следовательно, увеличение скорости реакции этерификации фталевого ангидрида спиртами можно осуществить как за счет подведенной внешней тепловой энергии, так и за счет использования катализаторов.

Ниже приведены справочные термодинамические параметры реакции фталевого ангидрида со спиртом с образованием моноэфира при кислотном катализе и катализе тетраалкилтитанатами:

Катализатор	ΔS^{\ddagger} , э.е.	ΔH^{\ddagger} ,	ΔF^{\ddagger}
		кДж·моль ⁻¹	кДж·моль ⁻¹
(RO) ₄ Ti	30,3±1,0	67,7	118,7
H ₂ SO ₄	35,0±0,6	61,9	120,8
H - ТСК	36,5±0,6	61,0	122,5

Видно, что тип используемого катализатора не оказывает влияние на термодинамику процесса взаимодействия фталевого ангидрида и спирта с образованием моноэфира, т.е. эта стадия процесса не активируется катализатором. Свободной энергии и теплоты реакции достаточно для термической активации химических связей молекул фталевого ангидрида и гидроксильной группы спиртов. Следовательно, при использовании катализаторов активируется вторая стадия процесса, а именно, взаимодействия моноэфира и спирта, и эта стадия, которую можно ускорить повышением температуры, является лимитирующей. Для этого проведены исследования в области температуры 100-120°C в отсутствие катализатора и отвода реакционной воды.

Результаты расчета константы скорости прямой (K_1), обратной (K_2), константы равновесия (K_p), энергии активации прямой ($E_{пр}$), обратной ($E_{обр}$), тепловой эффект (ΔH) реакции взаимодействия МАФ со спиртом приведены на рисунке 5:

Видно, что с повышением температуры опыта константа равновесия снижается, но возрастает глубина превращения фталевого ангидрида.

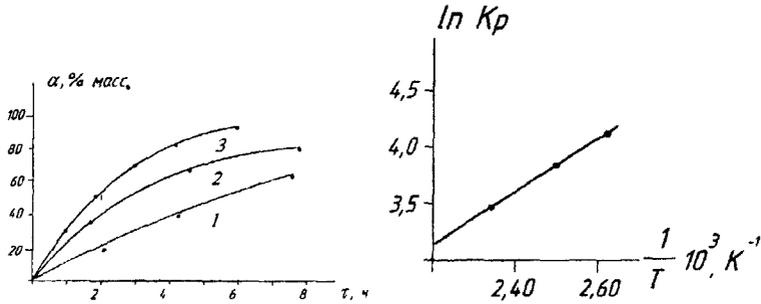


Рисунок 5 - Влияние температуры и продолжительности опыта на степень превращения моноэфира (α) и на константу равновесия (K_p)

Соотношение МАФ:спирт 1,5:1, катализатор – отсутствует, температура, °С - , 1-100, 2-110, 3-120.

Технология производства пластификатора марки «ДЭГФ».

Качество спиртов C_8 , выделенных из кубового остатка бутиловых спиртов, и скорость этерификации с фталевым ангидридом являются важными показателями, влияющими на качество товарного пластификатора и экономики его производства.

Для промышленного производства спиртов C_8 на заводе «Синтез» освоен блок ректификации, состоящий из реакционной колонны с 22 теоретическими тарелками. Опыт освоения колонны позволил получить фракцию спиртов C_8 в виде бокового погона при кратности орошения 2-3. Содержание спиртов C_8 достигает 80%, остальное - бутиловые спирты и более высококипящие соединения. Фракция спиртов была использована для синтеза фталатного пластификатора в лабораторных и в промышленных условиях (рисунок 6).

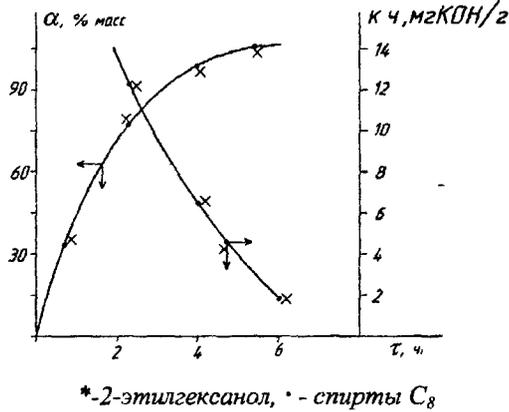


Рисунок 6 - Зависимость степени превращения фталевого ангидрида и кислотного числа реакционной массы от продолжительности опыта

Видно, что по реакционной способности полученные спирты не уступают 2-этилгексанолу. Поэтому наработана партия спиртов C₈ в количестве 350 г для промышленного производства пластификатора ДЭГФ по непрерывной схеме (рисунок 7).

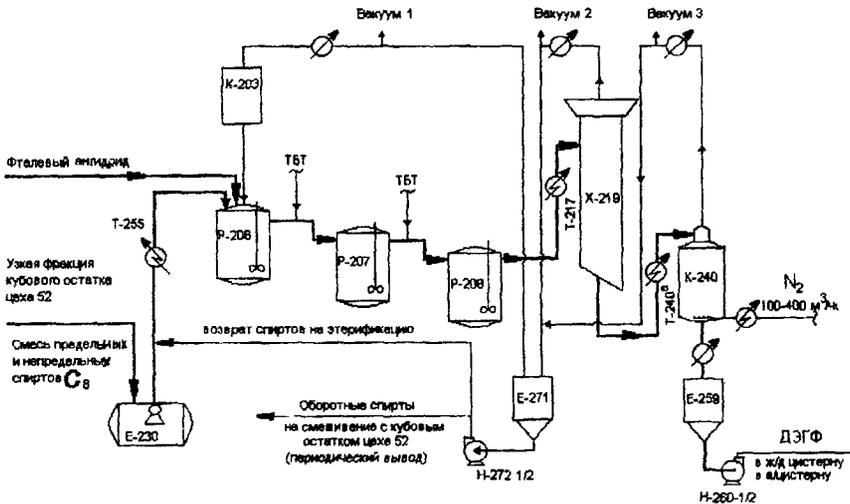


Рисунок 7 - Принципиальная схема получения пластификатора ДЭГФ

Процесс проведен при 160-190°C, мольном соотношении фталевый ангидрид : спирты 1 : 1,5 по непрерывной схеме, условное время пребывания реакционной массы 6 часов.

В пятой главе приведены результаты исследований реакции хлорирования фталатных пластификаторов, разработка технологии их получения, а также технология получения пластификатора «Пласта» из КОРК.

Хлорирование фталатных пластификаторов.

Описание технологии получения хлорированного диоктилфталата и принципиальная технологическая схема. Принципиальная технологическая схема получения хлорированного ДОФ приведена на рисунке 8.

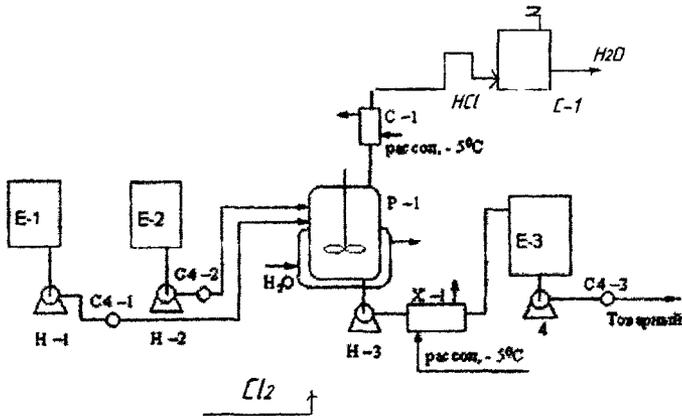


Рисунок 8 - Принципиальная технологическая схема установки хлорирования пластификаторов

В качестве сырья использованы дибутилфталат (ДБФ), диоктилфталат (ДОФ) и 2-этилгексилфталат (ДЭГФ). Хлорирование пластификаторов осуществляется газообразным хлором и протекает с тепловым эффектом. Температура хлорирования 25-100°C. Качество хлорированного пластификатора оценивали по летучести ($T=160^\circ\text{C}$, $\tau=3$ часа), температуре застывания (T_z) и температуре вспышки ($T_{вс}$) (рисунок 9).

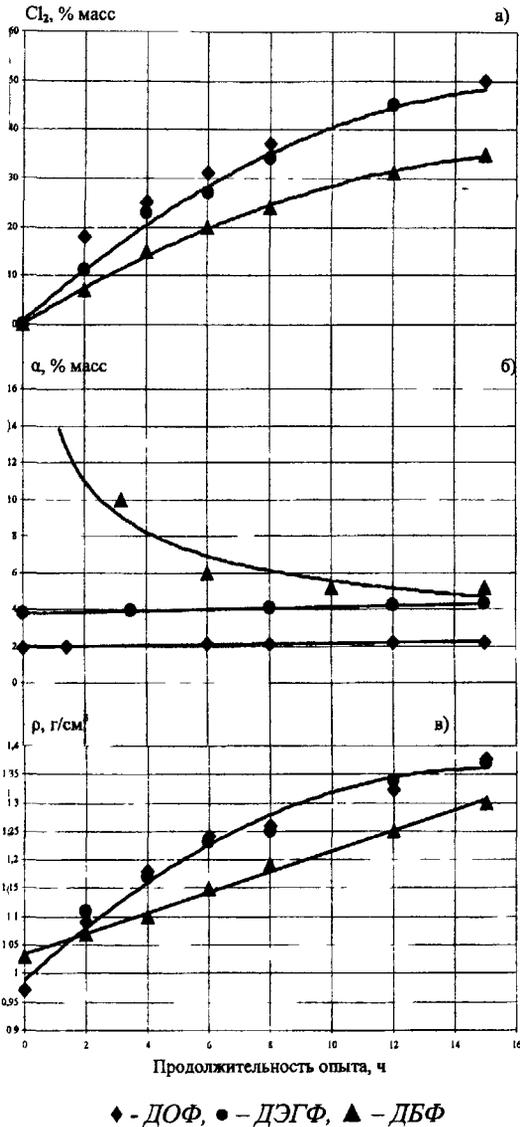


Рисунок 9 – Влияние продолжительности хлорирования на содержание хлора (а), летучесть (б), плотность (в) хлорированных пластификаторов

Технологический процесс получения хлорированного диоктилфалата состоит из стадий подготовки сырья и материалов, хлорирования, очистки отходящих газов. Лабораторными исследованиями показана возможность использования хлорированных фалатных пластификаторов в композиции нитрозмали, ПВХ-пластиков.

В данной главе приведены лабораторные исследования по технологии получения пластификатора «Пласта» методом четкой ректификации «КОРК». В основном «КОРК» состоит из сложных эфиров, поэтому путем отгонки легких продуктов можно получить сложноэфирные тяжелокипящие продукты, обладающие пластифицирующими свойствами.

Результаты исследования качества пластификатора «Пласта» приведены на рисунках 10-11.

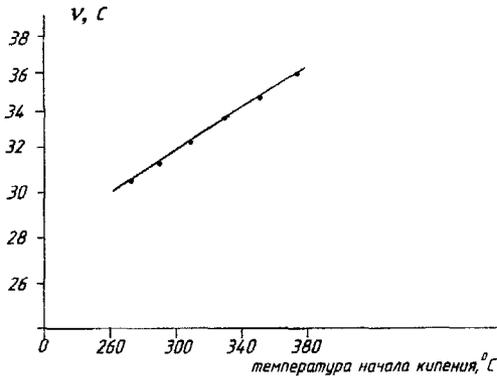


Рисунок 10 - Зависимость вязкости (ν) от температуры начала кипения пластификатора «Пласта»

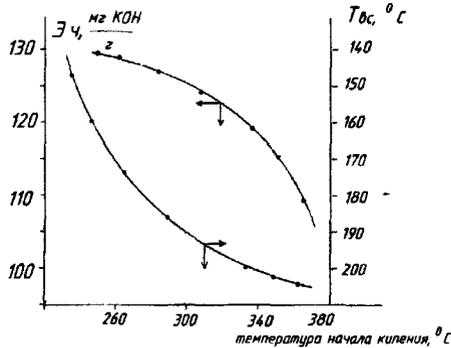


Рисунок 11 - Зависимость эфирного числа (Э.ч) и температуры вспышки от температуры начала кипения

Из рисунков 10 и 11 видно, что с увеличением температуры начала кипения пластификатора «Пласта» линейно возрастают вязкость и температура вспышки, но снижается эфирное число с 130 мг КОН/г до 110 мг КОН/г. Температура вспышки 190°C достигается при температуре начала кипения 305°C, при этом эфирное число 124 мг КОН/г. Температура вспышки и летучесть пластификатора ($T=100^{\circ}\text{C}$, $\tau=6$ ч) зависят от вязкости. Причем, чем больше вязкость, тем ниже летучесть и выше температура вспышки. Для контроля качества пластификатора «Пласта» при опытно-промышленной наработке заложена вязкость 32 с (вискозиметр марки ВЗ-4).

Из рисунка 12 видно, что чем выше летучесть пластификатора, тем ниже температура вспышки. При температуре вспышки 190°C летучесть составляет 0,2 % масс.

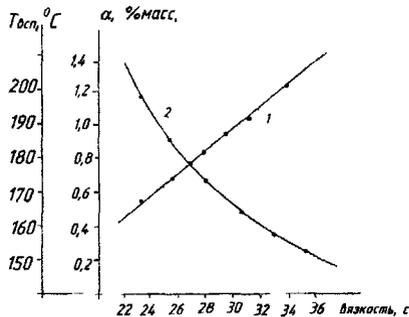


Рисунок 12 - Зависимость вязкости от температуры вспышки и летучести

В ЗАО «Каустик» организована опытно-промышленная наработка пластификатора «Пласта» и дистиллята КОРК, примененного в качестве растворителя и заместителя сольвента в рецептуре ингибиторов «Азимут-14» и «Викор». Технологическая схема установки с учетом опыта наработки опытно-промышленной партии растворителя разгонкой КОРК приведена на рисунке 13.

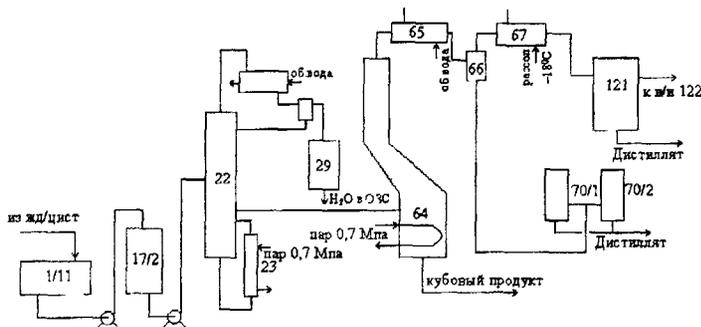


Рисунок 13 - Принципиальная технологическая схема получения пластификатора «Пласта»

Выводы:

- 1 Расчетным путем определена энергия активации ($54 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$) последовательной двухстадийной реакции фталевого ангидрида со спиртами с учетом энергии активированных комплексов, энтропии активации и теплового эффекта реакции, количества атомов в молекулах и изокINETической температуры. Экспериментальное значение энергии активации фталевого ангидрида с 2-этилгексанолом составляет $52 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, что указывает на удовлетворительную сходимость с расчетным значением энергии активации.
- 2 Определены кинетические закономерности реакции этерификации фталевого ангидрида спиртами C_1-C_{10} без катализатора и с катализатором. Установлено влияние тепловой и каталитической активации на скорость двухстадийного процесса. Показано, что спирты с пределами кипения

ния 160-190°C, выделенные путем четкой ректификации КОБС, имеют активность, близкую к 2-этилгексанолу, в реакции синтеза фталатного пластификатора.

3 Исследованием кинетических закономерностей этерификации фталевого ангидрида спиртами C_8 , выделенных из кубового остатка бутиловых спиртов, определены оптимальные условия получения фталатных пластификаторов: температура 160-180°C, массовом соотношении фталевый ангидрид : спирты C_8 : катализатор (тетрабутилоксититана) 1:1,5:0,001, продолжительность синтеза 6 часов. На ОАО «Салаватнефтеоргсинтез» организовано опытно-промышленное производство и наработано 350 т пластификатора – ДЭГФ.

4 Разработана технология хлорирования фталатных пластификаторов газообразным хлором, определены оптимальные условия процесса: температура 80-100°C, продолжительность хлорирования 4-15 часов в зависимости от степени хлорирования пластификатора.

5 Разработана технология получения пластификатора марки «Пласта» (смесь бугиловых эфиров карбоновых кислот, ацеталей и простых эфиров 2-этилгексанола) с выходом 70%. Нарботана опытно – промышленная партия этого пластификатора на ЗАО «Каустик» г. Стерлитамака.

6 Разработана рецептура на основе смеси хлорированного фталатного пластификатора (60%) и марки «Пласта» (40%) в составе ПВХ – пластиках различного назначения и нитроцеллюлозной эмали, что позволяет снизить себестоимость и повысить качество товарных продуктов.

Публикации по теме диссертационной работы

- 1 Рахимкулов А.Г., Рахматуллина Ф.Т., Рахимкулова А.А. Уравнение теплоёмкости простых веществ и активированный комплекс// Нефтегазовые и химические технологии: тез. докл. II Всерос. науч.-практ. конф. – Самара, 2003. - С. 54-56.

- 2 Рахимкулов А.Г., Залимова М.М., Рахматуллина Ф.Т., Ильясов Р.Ш., Рахимкулова А.А. Повышение огнестойкости ПВХ-пластиков// Ресурсы недр России: сб. матер. Междунар. науч.-практ. конф.- Пенза: Изд-во РИО ПГСХА, 2003. - С. 120.
- 3 Рахимкулов А.Г., Бикбулатов И.Х., Рахматуллина Ф.Т., Рахимкулова А.А. Деформация кристаллической структуры палладия под действием водорода и дитерия // Тр. СФ АН РБ. Сер. Химия и химическая технология. – Уфа: Гилем, 2001. - С. 112-117.
- 4 Рахимкулов А.Г., Рахимкулова А.А., Рахматуллина Ж.Ф. Активированный комплекс и оптимальный гетерогенный катализатор // Под знаком «Сигма»: матер. Всерос. науч. конф. – Омск: Изд-во «Полиграфический центр КАН», 2003.- С. 81-85.
- 5 Рахимкулов А.Г., Рахимкулова А.А., Рахматуллина Ж.Ф. Метод переходного состояния и комплексный эффект // Под знаком «Сигма»: матер. Всерос. науч. конф. – Омск: Изд-во «Полиграфический центр КАН», 2003.- С. 86-87.
- 6 Рахимкулов А.Г., Залимова М.М., Расулев З.Г., Рахматуллина Ф.Т., Рахимкулова А.А. Оптимальный гетерогенный катализатор и активированный комплекс// Реактив – 2003: матер. XVI науч.-техн. конф.- Уфа: Изд-во «Реактив», 2003. - С.149-150.
- 7 Залимова М.М., Рахимкулова А.А., Рахматуллина Ф.Т. Пластификатор «Пласта» на основе побочных продуктов производства масляных альдегидов. Экологические технологии в нефтепереработке и нефтехимии// сб. докл. отраслевого совещания по экологии. – Москва, 2003. -С. 128-129.
- 8 Рахимкулов А.Г., Гильмутдинов А.Т., Рахимкулова А.А., Рахматуллина Ж.Ф. Повышение качества нитроцеллюлозной эмали// Нефтепереработка и нефтехимия – 2002: матер. науч.-практ. конф. -Уфа: Изд-во ИНХП, 2002. - С. 305-306.
- 9 Рахимкулов А.Г., Залимова М.М., Рахимкулова А.А., Рахматуллина

Ф.Т., Муратов М.М., Усманова Ф.М. Кинетические закономерности синтеза фталатных пластификаторов // Современные проблемы химии, химической технологии и экологической безопасности: сб. Всесоюз. науч.-практ. конф. – Уфа, 2004. - С. 93-95.

10 Рахимкулова А.А. Критические параметры системы и внутреннее давление активированного комплекса // Современные проблемы химии, химической технологии и экологической безопасности: сб. Всесоюз. науч.-практ. конф. – Уфа, 2004. - С. 334-339.

11 Рахимкулов А.Г., Рахматуллина Ф.Т., Рахимкулова А.А., Рахматуллина Ж.Ф., Гильмутдинов А.Т. Внутренняя энергия простых веществ и активированный комплекс // Современные проблемы химии, химической технологии и экологической безопасности: сб. Всесоюз. науч.-практ. конф. – Уфа, 2004. - С. 340-343.

12 Рахимкулова А.А., Рахматуллина Ф.Т., Залимова М.М. Опыт освоения пластификаторов на ОАО «Салаватнефтеоргсинтез» // Проблемы разработки и эксплуатации нефтяных месторождений: межвуз. сб. науч. тр. – Уфа, 2004. - С. 220-224.

13 Залимова М.М., Рахимкулова А.А., Рахматуллина Ф.Т. Поливинилхлоридные липкие пленки для изоляции магистральных трубопроводов // Проблемы разработки и эксплуатации нефтяных месторождений: межвуз. сб. науч. тр. – Уфа, 2004. - С. 224-229.

14 Рахимкулова А.А., Рахматуллина Ж.Ф. Технологические параметры этерификации спиртов уксусным ангидридом и уксусной кислотой // Наука, технология, производство: тез. докл. межвуз. науч.-техн. конф. – Уфа, 2003. - С. 120-121.

15 Рахимкулова А.А., Рахматуллина Ж.Ф. Кинетика этерификации спиртов уксусным ангидридом и уксусной кислотой // Наука, технология, производство: тез. докл. межвуз. науч.-техн. конф. – Уфа, 2003. - С. 124-126.

16 Рахимкулов А.Г., Гильмутдинов А.Т., Рахимкулова А.А. Разработка технологии получения пластификатора марки «Пласта» из кубового остатка от регенерации кобальта производства бутиловых спиртов// Башкирский химический журнал. – 2006. – Т.13, №2. – С.67-69.

Подписано в печать 25.05.06. Бумага офсетная. Формат 60x84 1/16.
Гарнитура «Таймс». Печать трафаретная. Усл. печ. л. 1.
Тираж 90. Заказ 122.

Типография Уфимского государственного нефтяного технического университета.
Адрес типографии:
450062, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.