

УДК 66.095.51 : 66.048.55

ПОЛУЧЕНИЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ НАФТЕНОВЫХ КИСЛОТ ПУТЕМ АЭРОБНОГО ОКИСЛЕНИЯ НАФТЕНО-ИЗОПАРАФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ПРИСУТСТВИИ СОЛЕЙ ПРИРОДНЫХ НЕФТЯНЫХ КИСЛОТ

© 2014 г. **В.М. Аббасов,**
Э.Б. Зейналов, Л.Г. Нуриев,
Л.М. Эфендиева,
Ш.З. Джабраилзаде

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

Материал II Российско-Азербайджанского симпозиума «Катализ в решении проблем нефтехимии и нефтепереработки» (сентябрь 2013 г., Санкт-Петербург)

Введение

Природные нефтяные кислоты (ПНК) — основная кислородсодержащая часть нефти, ценное нефтехимическое сырье. Их содержание в нефтях не превышает нескольких процентов (максимум 2,5—3,0 %), а сфера использования ПНК и производных на их основе настолько широка, что ПНК причислены к наиболее востребованным исходным продуктам нефтехимической промышленности [1]. Дефицит ПНК может быть восполнен, если превращать нефтяные углеводороды в кислоты путем одноэлектронного каталитического окисления кислородом воздуха. Научные и практические разработки в этом направлении показали состоятельность такого подхода [2—4].

Распределение кислот по фракциям нефти неодинаково: в бензиновых фракциях их практически нет, в керосиновых они присутствуют в незначительных количествах. Основная часть нефтяных кислот (до

80 %) содержится в газойлевой фракции нефти и в мазуте. Поэтому наиболее рациональной «мишенью» для получения синтетических нафтеновых кислот (СНК) стало каталитическое аэробное окисление дизельной фракции. Однако дизельная фракция целиком окисляется плохо. Установлено, что ароматические углеводороды, содержащиеся в дизельной фракции, играют в процессе окисления роль ингибиторов и препятствуют окислению нафтено-парафиновой части фракции [5, 6]. Авторы [5] пришли к этому выводу, смешивая отдельные углеводороды; они установили, что ингибирующее действие ароматических углеводородов зависит как от количества, так и от структуры соединений, составляющих эти смеси. Углеводороды дизельной фракции окисляются в присутствии солей металлов переменной валентности до определенного предела. В работе [7] выход синтетических кислот при окислении дизельного дистиллята удалось довести максимум до 8 мас. %.

Отметим некоторые из последних исследований по синтезу СНК. Процесс жидкофазного окисления нафтено-парафинового концентрата, выделенного из фракции 220—340 °С балаханской нефти, проводился в жидкой фазе при температуре 140 °С в присутствии смеси нафтеноата марганца (0,4 мас. %) и фуллерена C₆₀/C₇₀ (0,01 мас. %); при этом выход СНК составил 19 мас. % [4].

В работе [8] аэробное жидкофазное окисление

Аббасов В.М. — д-р хим. наук, проф., член-кор. НАН Азербайджана, директор института. Тел.: (99412) 490-24-76. E-mail: vagif_abbasov@hotmail.ru

Зейналов Э.Б. — д-р хим. наук, проф., зав. лабораторией. Тел.: (99412) 490-24-76 (доб. 152). E-mail: elzey@mail.ru

Нуриев Л.Г. — канд. хим. наук, ведущий науч. сотрудник. Тел.: (99412) 490-24-76 (доб. 209). E-mail: letif.nuriyev@rambler.ru

Эфендиева Л.М. — д-р физ.-хим. наук, ведущий науч. сотрудник. Тел.: (99412) 490-24-76. E-mail: efendiyevalm7@tmail.ru

Джабраилзаде Ш.З. — д-р физ.-хим. наук, ст. науч. сотрудник. Тел. тот же. E-mail: shebnem-790@hotmail.ru

нафтеновых углеводородов, выделенных из фракции 200–300 °С нефти Сенюманского месторождения, проводилось при температуре 120–140 °С и содержании стеаратов Mn и K в количестве $1,02 \cdot 10^{-2}$ мол./л. Были получены СНК и оксинафтеновые кислоты (ОНК) с суммарным выходом 25 мас.% и кислотным числом 190 мг КОН/г.

Принципиальная возможность синтеза СНК из легкой флегмы — побочного продукта, получаемого с установки каталитического крекинга на нефтеперерабатывающем заводе им. Г.А. Алиева, — была показана в работе [9]. Легкая флегма была гидрирована и депарафинизирована с получением смеси метил- и этилдекалинов.

Каталитическое влияние смеси пятиядерных комплексов Co, Ni и нафтената Cr на процесс окисления нафтенно-изопарафиновой фракции 220–350 °С смеси азербайджанских нефтей изучалось в работах [10, 11]. Было установлено, что при суммарном содержании катализаторов в реакционной смеси 0,08 мас.% (комплекс Co, Ni — 0,06 и нафтенат Cr — 0,02) выход СНК составляет в среднем 20,6 %, а ОНК — 4,2 %. Кислотное число (КЧ) СНК — 141,8, а ОНК — 134,2 мг КОН/г.

Настоящая работа посвящена аэробному окислению нафтенно-изопарафинового концентрата 220–350 °С (Н-ИЗОП 220–350 °С) в присутствии солей металлов переменной (Cr, Mn) и постоянной (Zn) валентности, взятых индивидуально и в смеси. Цель работы — добиться как можно более высокого выхода СНК путем специальной подготовки катализаторов, а также реализации предположительного синергетического эффекта, при котором степень одноэлектронного окисления для одного металла будет дополняться аналогичным одноэлектронным переходом с участием другого металла.

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования была взята дизельная фракция смеси азербайджанских нефтей. Фракция была деароматизирована и депарафинизирована [12, 13]. Физико-химические показатели фракции и оксидата определялись по общепринятым методикам государственных стандартов. Спектры ^1H ЯМР снимались на спектрометре фирмы Bruker (рабочая частота на ядрах ^1H = 300 МГц).

Катализаторы приготовлены из природных нафтеновых кислот по методике, описанной в работе [14].

Каталитический процесс окисления деароматизированной и депарафинизированной дизельной фракции (Н-ИЗОП 220–350 °С) проводили в лабораторном реакторе барботажного типа вместимостью 1 л со скоростью подачи воздуха 300 л/(кг·ч) при температуре 135–140 °С в течение 5,5 ч в присутствии различных количеств катализатора — Cr, Mn или Zn солей ПНК. Выход продуктов рассчитывали по отношению к количеству взятого сырья. После окисления целевые продукты (СНК и ОНК) отделяли от окисленной массы (оксидата) по хорошо известной стандартной методике путем осаждения их легким бензином или петролейным эфиром [14, 15]. Кислотное и эфирное число определяли по ГОСТ 33144–94 и ГОСТ 20287–91.

Результаты и их обсуждение

Результаты испытания обезвоженных Cr и Mn солей ПНК в реакции окисления нафтенно-изопарафиновых углеводородов представлены в табл. 1. Из них следует, что потери сырья в процессе окисления незначительны и выход оксидата (суммы прореагировавших и непрореагировавших компонентов) составляет примерно 96–97 %. В диапазоне концентраций 0,2–1,0 мас.% соль Cr(ПНК) более активна, чем Mn(ПНК): средний выход СНК составляет 17,4 и 13,3 %, а выход ОНК — 9,2 и 4 % соответственно. Для получения максимального выхода СНК оптимальное содержание Cr(ПНК) составляет 0,2 мас.%, а Mn(ПНК) — 1,0 мас.%. Для Cr(ПНК) увеличение концентрации катализатора от 0,2 до 0,5 % приводит к снижению выхода СНК на 6 % и повышению выхода ОНК на 10 %. При дальнейшем повышении концентрации катализатора выход практически постоянен вплоть до концентрации 1 %, тогда как выход ОНК при этом уменьшается на 5 %. Полученные показатели хорошо объясняются, исходя из известной схемы последовательности образования продуктов окисления углеводородов: гидропероксиды, спирты, кетоны, альдегиды, кислоты, оксикислоты, эфиры [15, 16]. Для катализатора типа Mn(ПНК) наблюдается несколько иная картина, чем для нафтената Cr: увеличение концентрации катализатора от 0,2 до 0,5 % приводит к небольшому увеличению выхода СНК и ОНК (примерно 2–3 %). При дальнейшем повышении концентрации катализатора выход СНК увеличивается на 5 %, а выход ОНК немного уменьшается. Очевидно, что механизм каталитического действия Mn(ПНК) отличается от такового

Таблица 1

Выходы и характеристики продуктов окисления нафтенно-изопарафиновых углеводородов в зависимости от состава и количества катализатора

Катализатор		Оксидат		СНК		ОНК	
Состав	Содержание в реакционной смеси, мас. %	КЧ, мг КОН/г	Выход, %	КЧ/ЭЧ, мг КОН/г	Выход, %	КЧ, мг КОН/г	Выход, %
Cr соли нефтяных кислот	0,2	59,2	97,2	132,0	30,0	22,1	4,1
	0,3	53,8	97,0	134,2	30,8	17,8	8,7
	0,5	55,9	95,9	144,6	34,0	16,0	14,0
	0,7	52,7	96,4	139,8	32,0	15,9	10,2
	1,0	50,4	96,9	133,0	35,7	15,3	9,1
Mn соли нефтяных кислот	0,2	36,0	95,9	130,7	28,0	10,1	3,0
	0,3	36,7	96,8	131,1	30,9	12,8	3,5
	0,5	38,2	97,0	130,0	28,2	12,0	4,9
	0,7	40,8	95,8	135,2	28,0	14,5	4,8
	1,0	41,0	96,0	137,0	24,0	17,0	4,0

Условия реакции: 135–140 °С, скорость подачи воздуха 300 л/(кг·ч), количество катализатора на сырье 0,2 мас.%, продолжительность реакции 5,5 ч.

для Cr(ПНК). По всей видимости, это связано с физическими процессами частичного выпадения нафтената Mn в осадок или с процессами образования мицелл [17]. В данной серии экспериментов, исходя из соображений целесообразности промышленного применения катализатора, максимальная концентрация нафтената Mn была ограничена величиной 1%.

С увеличением содержания Cr(ПНК) эфирное число (ЭЧ) целевых синтетических кислот увеличивается, а в присутствии Mn соли этот показатель несколько уменьшается. Это указывает на то, что при увеличении концентрации Cr(ПНК) карбоксильные группы превращаются в эфирные группы, тогда как в случае Mn(ПНК) с увеличением концентрации катализатора реализуется другой механизм, приводящий к уменьшению концентрации эфирных групп и увеличению карбоксильных. Столь различное влияние катализаторов может быть объяснено трансформациями, которым могут подвергаться катализаторы во время процесса окисления [18]. В частности, как это было отмечено выше, не исключено, что с увеличением полярности углеводородной сре-

ды может происходить объединение молекул солей ПНК в мицеллы [17, 19].

Несмотря на различный механизм действия катализаторов, в результате окисления образуются кислоты с практически одинаковой молекулярной массой. Как показывают расчеты, сделанные на основе значений КЧ, для СНК значение молекулярной массы (Mw) лежит в интервале 400–430, для ОНК — в пределах 480–490. Высокая молекулярная масса еще раз доказывает, что в состав полученных кислот входят как нафтеновые, так и изомаляные кислоты, а также смешанные структуры, содержащие в молекуле одновременно несколько различных кислородсодержащих групп.

В табл. 2 представлены результаты окисления фракции Н-ИЗОП 220–350 °С в присутствии смеси солей Cr(ПНК) и Mn(ПНК). Соотношение солей варьируется, при этом их суммарное количество одинаково и равно 0,2 мас. %.

Из данных табл. 2 видно, что с увеличением содержания соли Cr выход СНК возрастает от 11,0 до 23,3 %. В оптимальном варианте смеси Cr(ПНК) : Mn(ПНК) = 3 : 1 содержание солей Cr и Mn состав-

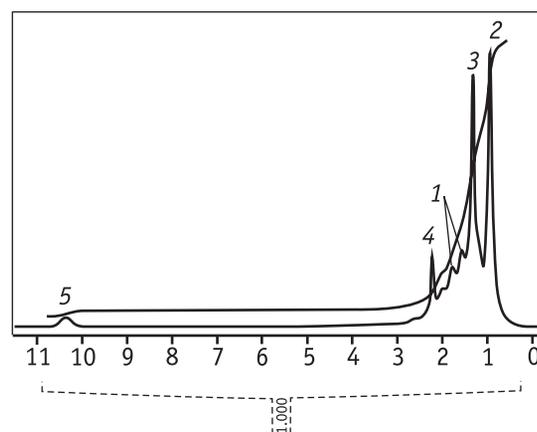
ляет 0,15 и 0,05 мас.% соответственно. Если сравнивать эти показатели с данными табл. 1, то можно определенно говорить о наличии синергетического эффекта в случае использования смеси катализаторов.

В динамике изменения показателей эфирного числа какие-либо закономерности не выявлены.

В табл. 3 приведены некоторые физико-химические показатели СНК, полученных при окислении фракции Н-ИЗОП 220–350 °С в присутствии Cr и Mn катализаторов.

На рисунке представлен спектр ^1H ЯМР образцов СНК. В спектре наблюдаются сигналы, соответствующие нафтеновым кольцам (1,5–1,9 м.д.), группам CH_3 — (0,9 м.д.), CH_2 — (1,25 м.д.), $-\text{COOH}$ (10,2–10,5 м.д.) и CH_2 -группам, расположенным в α -положении к COOH -группе (2,1–2,3 м.д.).

В табл. 4 дано относительное распределение атомов водорода по структурным фрагментам в исход-



^1H ЯМР спектр синтетических нафтеновых кислот, полученных в присутствии каталитической системы Cr(ПНК) : Mn(ПНК) = 3 : 1. Сигналы: 1 – циклические нафтеновые структуры; 2 – CH_3 -; 3 – CH_2 -группы; 4 – CH_2 -группы, расположенные в α -положении к COOH -группе; 5 — COOH группы

Таблица 2

Выходы и характеристики продуктов окисления фракции Н-ИЗОП 220–350 °С при вариации соотношения солей Cr(ПНК) и Mn(ПНК) в их смеси (суммарное количество солей – 0,2 мас.%)

Состав катализатора, соотношение	КЧ оксидата, мг КОН/г	СНК		ОНК		Выход продуктов, нерастворимых в воде, %
		Выход, %	КЧ/ЭЧ, мг КОН/г	Выход, %	КЧ, мг КОН/г	
Cr соль : Mn соль 1 : 1	59,3	11,0	137,5 21	7,8	113,8	2,4
Cr соль : Mn соль 2 : 1	67	18,2	138,4 25,2	6	117,4	2,8
Cr соль : Mn соль 3 : 1	65	23,3	125,7 20	8,9	115,7	2,6

Условия реакции: 135–140 °С, скорость подачи воздуха 300 л/(кг·ч), количество катализатора 0,2 мас.%, время окисления 5,5 ч.

Таблица 3

Физико-химические показатели СНК, полученных при окислении фракции Н-ИЗОП 220–350 °С в присутствии Cr и Mn солей ПНК

Катализатор, мас.%	Плотность ρ_4^{20} , кг/м ³	Коэффициент молекулярной рефракции n_D^{20}	Mw	КЧ, мг КОН/г	Ч.о./ЭЧ, мг КОН/г	Выход СНК, %
0,2 % Cr соль ПНК	992,5	1,4810	425	132	162/30	22,1
1,0 % Mn соль ПНК	993,6	1,4800	409,5	137	161/24	17
0,2 % Cr : Mn соли ПНК (3 : 1)	992,7	1,4810	446,3	125,7	145,7/20	23,3

Условия реакции: 135–140 °С, скорость подачи воздуха 300 л/(кг·ч), количество катализатора на сырье 0,2 мас.%, время окисления 5,5 ч.

Таблица 4

Некоторые параметры химической структуры Н-ИЗОП 220-350 °С и СНК, рассчитанные по данным ¹Н ЯМР

Образец	Относительное распределение водорода по структурным группам, %							Степень ароматичности, f_{ar} , %
	H _{ar}	H _б	H _н	H _р	H _г	COOH	CH ₂ COOH	
Н-ИЗОП220–350 °С	Следы	Следы	23,4	41,4	35,2	–	–	Следы
СНК*	Следы	Следы	22,9	33,4	32,9	2,6	7,3	Следы

* СНК получены при соотношении Cr : Mn = 3 : 1, суммарное количество солей Cr и Mn равно 0,2 мас. %.

Таблица 5

Выходы и характеристики продуктов окисления фракции Н-ИЗОП 220-350 °С в присутствии Zn(ПНК) в качестве катализатора

Содержание Zn(ПНК), мас. %	КЧ оксида, мг КОН/г	СНК		ОНК	
		КЧ, мг КОН/г	Выход, %	КЧ, мг КОН/г	Выход, %
0,1	32,8	110	8	89	6,5
0,15	45	120,7	10,8	92,7	7,8
0,2	60	139	12,6	95	12,4

Условия реакции: 135–140 °С, скорость подачи воздуха 300 л/(кг·ч), время окисления 5,5 ч.

ной фракции и СНК. Расчеты проводились по методике, описанной в работе [20]. Анализ ¹Н ЯМР спектров и данных табл. 4 синтетических нафтеновых кислот, полученных при соотношении Cr : Mn = 3 : 1, суммарном количестве смеси их солей 0,2 мас.%, показывает, что карбоксильные группы находятся в боковых цепях к нафтеновому кольцу и образуются в том числе и по первичному атому углерода в изопарафинах.

В табл. 5 представлены результаты окисления фракции Н-ИЗОП 220-350 °С в присутствии обезвоженных Zn солей ПНК.

Как видно из данных табл. 5, увеличение содержания Zn соли ПНК приводит к росту выхода СНК. Следует отметить, что катализирующая роль металлов постоянной валентности в реакциях окисления освещена в литературе весьма скудно и многие вопросы пока остаются открытыми. Исследования в этой области продолжаются и, по нашему мнению, имеют значительный потенциал.

ВЫВОДЫ

1. Аэробное окисление нафтенно-изопарафиновых углеводородов (Н-ИЗОП) фракции 220–

350 °С в присутствии 0,2 мас.% обезвоженной Cr соли природных нефтяных кислот (ПНК) позволяет получить синтетические нафтеновые кислоты (СНК) с выходом 22,1 %. Для катализатора Mn(ПНК) максимальный выход СНК составляет 17 %, который достигается при 1,0 мас.% Mn(ПНК).

2. Увеличение концентрации Cr соли в интервале от 0,2 до 1,0 мас.% в окисляющей системе приводит к образованию мицелл, тогда как нафтенат Mn в этом интервале концентраций образует, предположительно, истинный раствор.

3. При соотношении солей Cr(ПНК) : Mn(ПНК) = 3 : 1 и общей их концентрации 0,2 мас.% наблюдается синергетический эффект и выход СНК достигает 23,3 %.

4. Анализ ¹Н ЯМР спектров синтетических нафтеновых кислот, полученных при соотношении Cr : Mn = 3 : 1, суммарном количестве смеси их солей 0,2 мас.%, показывает, что карбоксильные группы находятся в боковых цепях к нафтеновому кольцу и образуются в том числе и по первичному атому углерода в изопарафинах. Впервые показана катализирующая роль Zn соли ПНК в реакции аэробного окисления нафтенно-изопарафиновых углеводородов (Н-ИЗОП) фракции 220-350 °С смеси азербайджанских нефтей.

Работа выполнена в рамках
гранта № SOCAREF2012 научного фонда
Государственной нефтяной компании
Азербайджанской Республики (ГНКАР)

ЛИТЕРАТУРА

1. Зейналов Э.Б., Нуриев Л.Г., Агаев Б.К. Нефтепереработка, нефтехимия, катализ (Сборник трудов ИНХП НАНА), Баку: Элм, 2010. С. 92—106.
2. Centi G., Cavani F., Trifirro F. Selective Oxidation Heterogeneous Catalysis. Kluwer Academic; Plenum, New York, 2001, 501 p.
3. I. Hermans E.S., Spier U. Topics in Catalysis. 2009. Vol. 52, issue 9. P. 1162—1174.
4. Zeinalov E.B., Agayev B.K., Nuriyev L.H., Iskenderova S.A., Sadiyeva N.F., Aliyeva A.Z. Processes of Petrochemistry and Oil Refining. 2010. 11. 1(41). P. 12—17.
5. Черножуков Н.И., Крейн С.Э. Окисляемость минеральных масел. М.: Гостоптехиздат, 1955. 372 с.
6. Аббасов В.М., Эфендиева Л.М., Нуриев Л.Г. // Азербайджанский химический журнал. 2010. № 2. С. 197—200.
7. Зейналов Б.К., Нуриев Л.Г., Ахундов А.А. // Азербайджанское нефтяное хозяйство. 1978. № 4. С. 36—41.
8. Mal'kovskii P.A., Zainullov M.R., Minkhairov M.F. Petroleum Chemistry. 2003. 43 (1). 46—49.
9. Алиева Л.И., Аббасов В.М., Велиева Ф.М. // Нефтехимия. 2005. Т. 45. № 3. С. 209—213.
10. Аббасов В.М., Эфендиева Л.М., Зейналов Э.Б. Нефтепереработка, нефтехимия, катализ (Сборник трудов ИНХП НАНА), Баку: Элм, 2010. С. 174—183.
11. Аббасов В.М., Зейналов Э.В., Алиева Л.И., Эфендиева Л.М., Нуриев Л.Г. // Химическая промышленность сегодня. 2013. № 3. С. 21—29.
12. Song C, Ma X. Applied Catalysis B: Environmental. 2003. 41(40210). P. 207—238.
13. Veliyeva S. Turkish Journal of Chemistry. 2000. 24(4). P. 401—405.
14. Зейналов Б.К. Синтетические нафтенновые кислоты. Баку: Элм, 1996. 254 с.
15. Зейналов Б.К. Окисление парафинистого дистиллята и пути практического использования продуктов окисления. Баку: Азербайджанское Государственное Издательство, 1964. С. 18—26.
16. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. М.: Химия, 1988. С. 338—438.
17. Эмануэль Н.М., Денисов Е.Т., Майзус З.К. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. М.: Наука, 1965. 376 с.
18. Зейналов Э.Б., Аббасов В.М., Эфендиева Л.М. // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. 2012. № 2. С. 23—26.
19. Аббасов В.М., Зейналов Э.Б., Эфендиева Л.М., Алиева Л.И., Нуриев Л.Г., Мурсалов Н.И., Джабраилзаде Ш.З., Агамалиев З.З. // Процессы нефтехимии и нефтепереработки. 2013. Т. 14. № 3(55). С. 183—192.
20. Камьянов В.Ф., Большаков Г.Ф. // Нефтехимия. 1984. Т. XXIV. № 4. С. 443—450.