

УДК 66.092.12.542.943.
665.66.553

ПОЛУЧЕНИЕ НАФТЕНОВЫХ КИСЛОТ ЖИДКОФАЗНЫМ ОКИСЛЕНИЕМ НАФТЕНОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ КИСЛОРОДОМ В ПРИСУТСТВИИ СОЛЕЙ И КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ ПЕРЕМЕННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ

© 2014 г. **В.М. Аббасов,**
Л.И. Алиева, Л.М. Эфендиева,
Л.Г. Нуриев, М.М. Аббасов

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

Введение

Нафтенновые кислоты (НК) применяются при получении лаков, добавок к моторным топливам и типографским краскам, растворителей полимеров, каучука, красителей, экстрагентов, антисептических средств, ингибиторов коррозии, бактерицидов и некоторых гомогенных катализаторов [1, 2]. Промышленное производство НК базируется на выделении их из нефтей щелочной экстракцией. Однако даже в нафтенновых нефтях, к которым относятся нефти некоторых месторождений Азербайджана, содержание НК не превышает 1,5–2 % [1, 3–6]. В то же время потребность в этих продуктах намного выше, поэтому актуальна проблема разработки методов получения НК на основе других видов сырья. Наиболее распространенный и перспективный путь получения синтетических нафтенновых кислот (СНК), которые с успехом могут заменить природные НК, — окисление нафтенновых углеводородов нефтяных фракций.

В Институте нефтехимических процессов НАН Азербайджана первые исследования в области синтеза СНК были выполнены еще в 60-х гг. прошлого века [7]. Однако выход СНК в этих работах не превышал 12–

15 мас.%. Жидкофазное окисление нафтенного концентрата тяжелой фракции балаханской нефти кислородом воздуха с использованием нафтенатов Cr , Co , Mn , Ni , а также их бинарных смесей, взятых в различных мольных соотношениях, позволило получить СНК с выходом 21 мас.% [8]. В работе [9] показана перспективность использования в качестве сырья для получения СНК Сенноманского конденсата Уренгойского месторождения Западной Сибири, который на 95 % состоит из нафтенновых углеводородов.

Применение в качестве катализатора смеси 0,4 % марганцевых солей нефтяных нафтенновых кислот (ННК) и 0,01 % фуллерена $\text{C}_{60}/\text{C}_{70}$ позволяет повысить выход синтетических нафтенновых кислот до 19 % [10]. Кислотное число полученного оксидата равно 60 мг КОН/г, а эфирное — 43,7. В то же время проблема создания новых более активных и селективных катализаторов для окисления нафтенновых концентратов нефтяных фракций с получением СНК остается весьма актуальной.

С этой целью в жидкофазном окислении нафтенновых концентратов в качестве катализатора нами были использованы новые пятиядерные комплексные соединения $[\text{Co}_5(\text{tpda})_4\text{Cl}_2]$, $[\text{Ni}_5(\text{tpda})_4\text{Cl}_2]$ (где tpda — трипиридилдиамин), а также их смесь с нафтенатом переходного металла Cr .

Экспериментальная часть

В качестве исходного сырья для получения СНК использовали дизельный дистиллят бакинских нефтей после деароматизации и депарафинизации. Его анализ с использованием ИК-спектроскопии осуществляли на спектрофотометре Specord M-80 в области 700–

Аббасов В.М. — д-р хим. наук, проф., член-корр. НАН Азербайджана, директор института. Тел.: (99412) 490-37-03.
E-mail: vagif_abbasov@hotmail.ru

Алиева Л.И. — д-р техн. наук, проф., зав. отделом. Тел.: (99412) 496-51-45.
E-mail: leyliufer-ipc@rambler.ru

Эфендиева Л.М. — д-р философии по химии, ст. науч. сотрудник. Тел.: (99412) 490-24-76

Нуриев Л.Г. — канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник. Тел.: (99412) 490-24-76

Аббасов М.М. — д-р хим. наук, ведущий науч. сотрудник. Тел.: (99412) 490-30-29

4000 см^{-1} в калиброванных кюветах с NaCl. Отнесение полос проводили в соответствии с литературными данными [11].

Комплексные соединения $[\text{Co}_5(\text{tpda})_4\text{Cl}_2]$, $[\text{Ni}_5(\text{tpda})_4\text{Cl}_2]$ были синтезированы методом, описанным в работах [12, 13].

Структуру полученных комплексных соединений изучали на дифрактометре Nonius CAD4 с графит-монокромовой радиацией ($\lambda = 0,7107$) и вычисляли по программе NRCVAX¹³ [11].

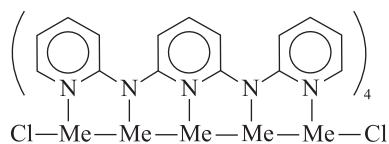
Поверхность кристаллов никелевого комплекса, используемого в качестве катализатора, была изучена на атомно-силовом микроскопе (AFM) марки SZLM (сканирующий микроскоп-зонд).

Окисление дизельного дистиллята проводили в течение 5 ч в реакторе барботажного типа при 110–150 °С, скорости подачи воздуха 300 л/ч и различных концентрациях катализатора по отношению к сырью. При изучении влияния добавок обезвоженного нафтената Ст к комплексам Ni и Co на каталитическую активность последних максимальное содержание смеси катализаторов составляло 0,11 % по отношению к сырью. Катализатор предварительно был растворен в дистилляте, продукт реакции — оксидат был подвергнут анализу (аналитический и спектральный методы).

Результаты и их обсуждение

Катализаторы на основе пятиядерных комплексов Co и Ni

Рентгенофазовый анализ показал, что катализаторы на основе пятиядерных комплексов Co, Ni имеют следующую структуру:



Это тетра(трипиридилдиамин)пента Ме дихлорид, где Ме = Co, Ni.

Характеристики кристаллического никелевого комплекса формулы $\text{Ni}_5\text{Cl}_2\text{N}_{22}\text{C}_{63}\text{H}_{44}$: молекулярная масса — 1473,63; кристаллическая структура — тетрагональная; пространственная группа — 14/m; цвет — темно-фиолетовый; размер кристалла, нм — $0,1 \times 0,4 \times 0,5$; а (Å) — 10,606(3); с (Å) — 27,065(5); плотность — 1,608 г/см³.

На рис. 1 представлена штрихдиаграмма Ni-комплекса с размерами структурных элементов, находящихся на поверхности кристаллов; на ней отчетливо видны

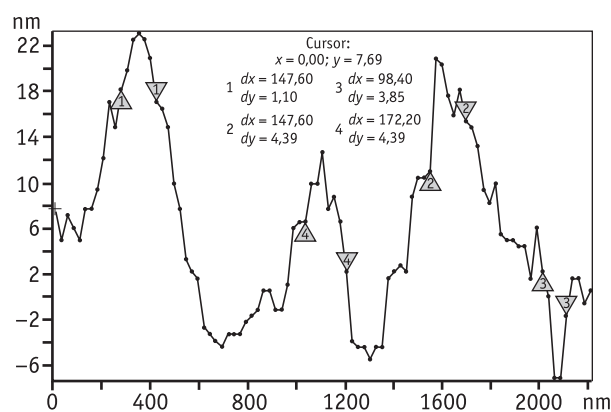


Рис. 1. Размеры структурных элементов на поверхности кристаллов Ni-комплекса

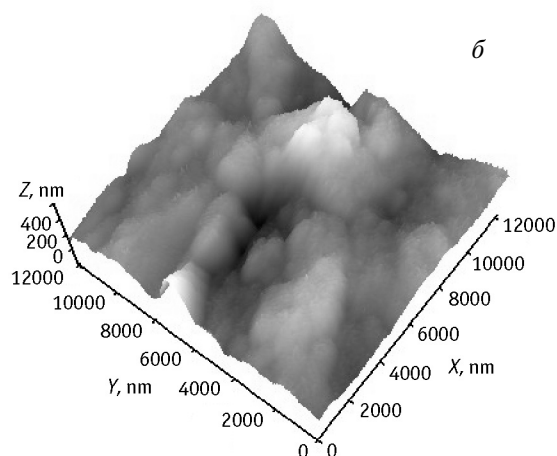
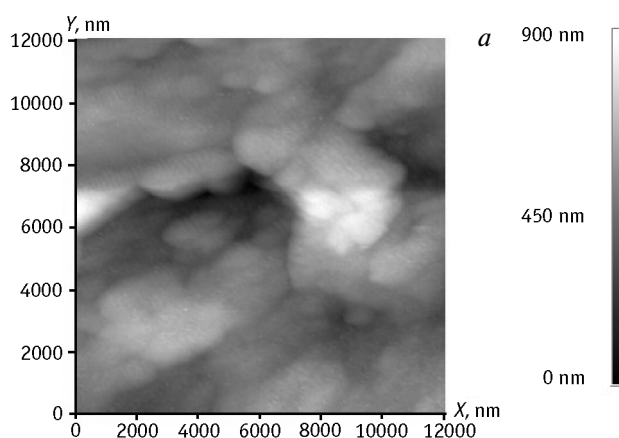


Рис. 2. Двухмерное (а) и трехмерное (б) изображения поверхности никелевого комплекса, полученные на атомно-силовом микроскопе

четыре структурных элемента следующих размеров, нм: 147,60 × 1,10 (1); 147,60 × 4,39 (2); 98,40 × 3,85 (3); 172,20 × 4,39 (4).

На рис. 2 представлено двухмерное и трехмерное изображения поверхности кристаллов никелевого комплекса $\text{Ni}_5\text{Cl}_2\text{N}_{22}\text{C}_{63}\text{H}_{44}$. Снимки получены с помощью атомно-силового микроскопа.

На рис. 3 представлена гистограмма, показывающая микрорельеф поверхности кристаллов комплекса. Из нее следует, что неравномерность рельефа поверхности составляет примерно 25–45 нм. Сканирование

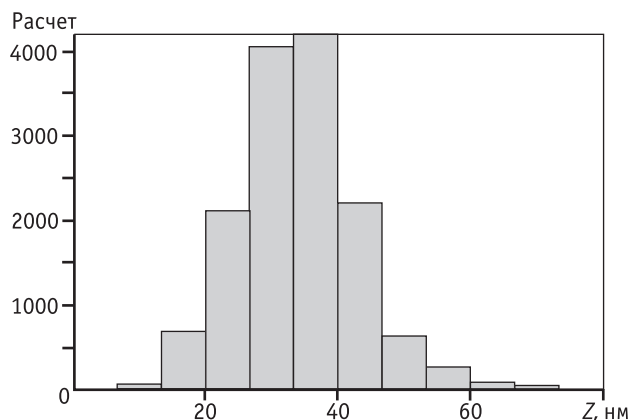


Рис. 3. Гистограмма микрорельефа поверхности никелевого комплекса

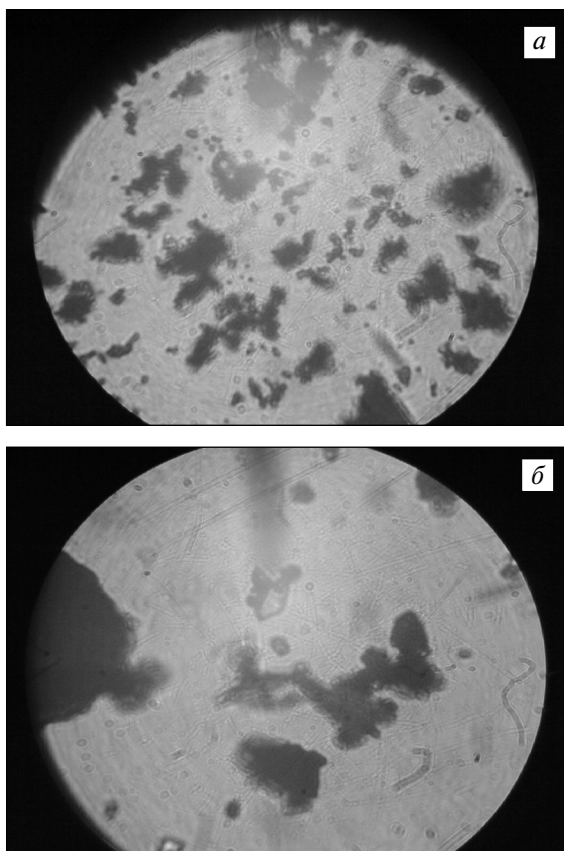


Рис. 4. Фотографии зерен катализаторов (кратность увеличения 1360): а — комплекс Ni; б — комплекс Co

по точкам осуществлялось с шагом по оси X примерно 6,87 нм, а по оси Y — 8,98 нм, измерено более 4250 точек. Гистограмма достаточно симметрична относительно прямой Z — 30–35 нм — и свидетельствует о том, что в исследованном образце обнаружено примерно равное число элементов с указанной высотой рельефа.

На рис. 4 приведены фотографии зерен катализаторов, сделанные на микроскопе МИН-8 (кратность увеличения 1360). Как видно из представленных изображений, комплекс Ni состоит из мелких кристаллов — это высокодиспергированные (до 10 нм) системы, которые отличаются термодинамической неустойчивостью, а комплекс Co представляет собой агрегированную систему.

Каталитический синтез нафтеных кислот

В табл. 1 приведены физико-химические характеристики исходной смеси бакинских нефтей и выделенного из нее нафтенно-изопарафинового концентрата, используемого далее для синтеза нафтенных кислот.

В ИК-спектре нафтенного концентрата (рис. 5) полосы поглощения (п.п.) в области 720, 780, 820 и 830 см^{-1} ответственны за маятниковые колебания CH_2 -групп и валентные колебания замещенных бензольных колец; валентные колебания в диапазоне 980–1020 см^{-1} характерны для нафтенных структур;

Таблица 1

Физико-химические свойства смеси бакинских нефтей и нафтенно-изопарафинового концентрата

Показатель	Смесь бакинских нефтей	Нафтенно-изопарафиновый концентрат
Средняя молекулярная масса M_r	246,7	234,7
Плотность ρ_4^{20} при 20 °С, г/см ³	0,8555	0,8330
Коэффициент преломления n_D^{20}	1,4695	1,4620
Температура застывания, °С	–35	–52
Температура начала кипения, °С	40–80	Фракция 220–350
Зольность	0,0644	–
Содержание серы, мас. %	0,16–0,2	–
Содержание углеводородов, мас. %:		
ароматических	15–20	0,8
парафиновых	20–22	6–8
нафтенно-изопарафиновых	60–62	90–92

п.п. 1380 см^{-1} — деформационные колебания $-\text{CH}_3$ -группы; 1460 см^{-1} — деформационные колебания $-\text{CH}_2$ -группы; $2800\text{—}3010\text{ см}^{-1}$ — колебания алкильных заместителей в нафтеновом кольце.

Результаты окисления нафтенно-изопарафинового концентрата с использованием в качестве катализаторов индивидуальных пятиядерных комплексов Co, Ni и нафтената Cг приведены в табл. 2. Из них видно, что комплексы Co и Ni в разной степени влияют на выход СНК: в случае Co выход СНК достигает 27,4 %, тогда как при той же концентрации комплекса Ni выход СНК составляет 16 %. Этот показатель близок к выходу СНК, получаемому при использовании в качестве катализатора нафтената Cг — 17 %. Однако выход окси-нафтенновых кислот (ОНК), образующихся в результате побочной реакции окисления сырья, в присутствии нафтената Cг вдвое выше, чем при использовании комплекса Ni. Полученные результаты свидетельствуют о том, что комплекс Ni катализирует в большей степени образование СНК, чем ОНК. Это можно объяснить исходя из структуры используемого катализатора. Нафтенат Cг — это комплекс октаэдрического строения, структура которого сохраняется до $140\text{—}160\text{ }^{\circ}\text{C}$, а пятиядерный комплекс Ni — наноструктурированная система, обладающая высокой поверхностной активностью и реакционной способностью.

ИК-спектр синтетических нафтенновых кислот (рис. 6), полученных при окислении нафтенового концентрата в присутствии комплекса Co, показывает, что в данном случае доминируют деформационные колебания $-\text{CH}_2$ -групп, соответствующие полосе 1458 см^{-1} , валентные колебания — п.п. 2852 см^{-1} . Полосы поглощения 1378 , 2961 и 2971 см^{-1} соответствуют CH_3 -группе, а 1712 и 1722 см^{-1} принадлежат валентным колебаниям $\text{C}=\text{O}$ группы, $3200\text{—}3600\text{ см}^{-1}$ — валентным колеба-

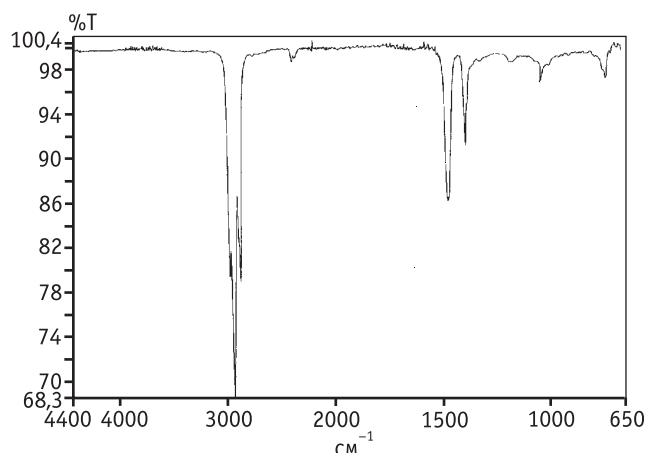


Рис. 5. ИК-спектр нафтенно-изопарафинового концентрата

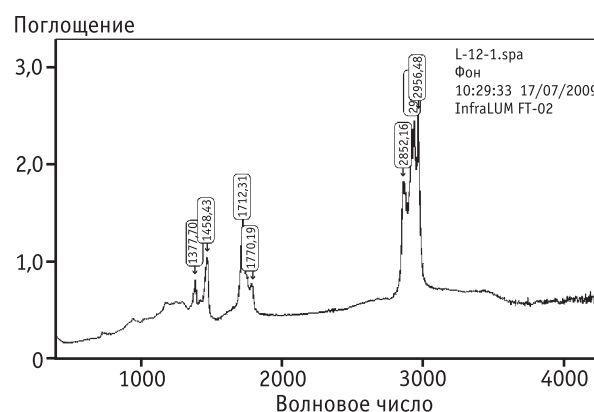


Рис. 6. ИК-спектр СНК, полученных при окислении нафтенового концентрата в присутствии комплекса Co

ниям ОН-группы (не в связанном виде). Полоса поглощения в области $2500\text{—}2650\text{ см}^{-1}$ свидетельствует о присутствии карбоксильных групп, п.п. 1737 см^{-1} отвечает деформационным колебаниям $\text{C}=\text{O}$, а 1241 см^{-1} — $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ -группам.

Принимая во внимание высокие показатели, полученные в жидкофазном окислении нафтенового концентрата с использованием нафтенатов переходных металлов [10], были изучены каталитические свойства комплексов Co и Ni в смеси с обезвоженным нафтенатом Cг. Результаты приведены в табл. 3. Они показывают, что при уменьшении в каталитической системе содержания комплекса Co в четыре раза ($0,02\text{ мас.}\%$) достигается максимальный выход СНК — $21,3\text{ }\%$ (№ 1). Однако замещение в составе каталитической системы кобальтового комплекса нафтенатом Cг в количестве $0,06\text{ }\%$ снижает выход СНК на $6\text{ }\%$ (см. табл. 2). Замещение никелевого комплекса нафтенатом Cг (см. табл. 3, № 2) приводит к увеличению выхода СНК с 16 (см. табл. 2) до $19,9\text{ мас.}\%$. При этом выход ОНК остается неизменным, а кислотное число оксидата повышается с $34,5$ (см. табл. 2) до 52 мг КОН/г (см. табл. 3).

Данные табл. 3 показывают, что варьирование соотношения нафтенат Cг : комплекс Me значительно влияет на показатели процесса. При использовании как комплекса Co, так и комплекса Ni значения выходов СНК сопоставимы. Однако изменение количества нафтенатной составляющей системы приводит к снижению выхода СНК (№ 5, 6). Необходимо также отметить, что выход оксикислот и кислотное число оксидата при этом также снижаются: $1\text{—}2\text{ }\%$ и $41\text{—}42\text{ мг КОН/г}$ соответственно.

Анализ совокупности полученных результатов позволяет говорить о том, что при окислении нафтенно-изопарафинового концентрата, выделенного из смеси бакинских нефтей, наряду с основной реакцией — по-

Таблица 2

Результаты окисления нафтно-изопарафинового концентрата при раздельном участии комплексов Co и Ni и нафтената Cr (условия: $t = 135\div 140$ °C, скорость подачи воздуха – 300 л/ч)

Катализатор	Содержание катализатора, мас. %	К. ч. оксидата, мг КОН/г	Синтетические нафтенновые кислоты		Оксинафтенновые кислоты	
			Выход, мас. %	К. ч., мг КОН/г	Выход, мас. %	К. ч., мг КОН/г
[Co ₅ (tpda) ₄ Cl ₂]	0,08	46	27,4	165	5,6	140
[Ni ₅ (tpda) ₄ Cl ₂]	0,08	34,5	16	140	3	110
Нафтенат Cr	0,2	45	19,5	132	6,5	108
Нафтенат Cr	0,1	42	17	131,8	5,7	106,2

Таблица 3

Результаты окисления нафтно-изопарафинового концентрата в присутствии смесей нафтената Cr с комплексом Co или Ni

Номер	Катализатор	Содержание катализатора, мас. %	К. ч. оксидата, мг КОН/г	Синтетические нафтенновые кислоты		Оксинафтенновые кислоты	
				Выход, мас. %	К. ч., мг КОН/г	Выход, мас. %	К. ч., мг КОН/г
1	Нафт. Cr + комп. Co	0,08 % (0,06 % + 0,02 %)	50,8	21,3	148,2	5,4	136,0
2	Нафт. Cr + комп. Ni	0,08 % (0,06 % + 0,02 %)	52	19,9	135,4	3,0	132,4
3	Нафт. Cr + комп. Co	0,07 % (0,05 % + 0,02 %)	47,3	19,8	138,8	5,8	132,0
4	Нафт. Cr + комп. Ni	0,07 % (0,05 % + 0,02 %)	51,6	19,6	130,2	4,5	128,0
5	Нафт. Cr + комп. Ni	0,1 % (0,05 % + 0,05 %)	41,4	13,0	135,4	1,0	126,3
6	Нафт. Cr + комп. Ni	0,11 % (0,07 % + 0,04 %)	42,4	14,0	142,6	2,0	131,3

лучением СНК — протекает и побочная реакция — получение ОНК, которая несколько подавляется в присутствии пятиядерного комплекса Ni.

Выводы

Установлено, что при жидкофазном окислении кислородом воздуха выделенного из дизельной фракции бакинских нефтей и подвергнутого деароматизации и депарафинизации нафтно-изопарафинового концентрата в присутствии комплексных соединений [Co₅(tpda)₄Cl₂], [Ni₅(tpda)₄Cl₂] (tpda — трипиридилдиамин), а также смесей последних с нафтенатом Cr выход синтетических нафтенновых кислот достигает ≈30 %.

Показано, что комплексы Co и Ni в различной степени влияют на выход и качество СНК. В присутствии комплекса Co выход СНК достигает 27,4 %, тогда как при такой же концентрации комплекса Ni выход СНК составляет 16 %, что близко к выходу СНК при использовании в качестве катализатора нафтената Cr — 17 %. Однако выход оксинафтенновых кислот в присутствии нафтената Cr вдвое больше, чем при использовании комплекса Ni, что свидетельствует о катализе комплексом Ni в большей степени основной, а не побочной реакции.

Литература

1. Наметкин Н.С., Егорова Г.М., Хамаев В.Х. Нафтенновые кислоты и продукты их химической переработки. М.: Химия, 1982. 184 с.
2. Зейналов Э.Б., Нуриев Л.Г., Агаев Б.К., Искендерова С.А., Садиева Н.Ф. // Нефтепереработка, нефтехимия, катализ (Сб. трудов ИНХП НАНА). Баку: Элм, 2010. 271 с.
3. Ahad M.E., Pakdel H., Martine M. et al. // Environment Science and technology. 2013. 47 (10). P. 5023—5030.
4. Reinardy H.C., Scarlett A.G., Henry T.B. // Environment Science and technology. 2013. 47 (12). P. 6614—6620.
5. Scott A.C., Mackinnon M.D., Fedorak P.M. // Environment Science and technology. 2005. (39). P. 8388—8394.
6. Самедова Ф.И. Нефти Азербайджана (свойства и состав). Баку: Элм, 2011. 412 с.
7. Зейналов Б.К. Синтетические нафтенновые кислоты. Баку: Элм, 1996. 252 с.
8. Алиева Л.И., Аббасов В.М., Велиева Ф.И., Абдуллаева Э.Г. // Нефтехимия. 2005. Т. 45. № 3. С. 209—215.
9. Мальковский П.А., Зайнуллов М.Р., Минхайров М.Ф., Гайфуллин А.А., Солодова Н.Л. // Нефтехимия. 2003. Т. 43. № 1. С. 49—53.
10. Алиева А.З., Зейналов Э.Б., Нуриев Л.Г. // Азербайджанское нефтяное хозяйство. 2009. № 10. С. 47.
11. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М.: Мир, 1965. 209 с.
12. Wang C.C., Lo W.C., Peng Sh.M. // Inorg. Chem. 1998. 37(16). P. 4059.
13. Аббасов В.М., Шай-Минг Пенг, Исмаилов Р.Г. и др. // Процессы нефтехимии и нефтепереработки. 2009. Т. 10. № 3—4 (39—40). С. 252.