

УДК 547.541.3, 547.542.7

ДЕКАРБОКСИЛИРОВАНИЕ НЕФТЯНЫХ КИСЛОТ НА АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ И НАНОРАЗМЕРНЫХ Mg- и Ti-ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

© 2016 г. А. Г. Гасанов, И. Г. Аюбов, Г. Д. Гасанова, Э. А. Гасымзаде, А. М. Мамедова

Институт Нефтехимических процессов им. акад. Ю.Г. Мамедалиева НАНА, Баку

E-mail: aqasanov@mail.ru

Поступила в редакцию 25.03.2016 г.

Осуществлено декарбоксилирование нефтяных кислот, выделенных из сырой нефти, в присутствии различных, в частности алюмосиликатных и наноразмерных металлооксидных катализаторов. Определены оптимальные условия реакции декарбоксилирования нефтяных кислот в присутствии этих катализаторов. Образующаяся в результате декарбоксилирования НК смесь циклановых углеводородов обладает высокой теплотворной способностью и может быть использована в качестве эффективных компонентов реактивных топлив.

Ключевые слова: нефтяные кислоты, каталитическое декарбоксилирование, циклановые углеводороды, компоненты реактивных топлив.

DOI: 10.7868/S002824211605004X

Известно, что нефтяные кислоты (НК), выделенные из сырых нефтей, находят очень широкое применение в различных областях промышленности, в частности показана возможность получения на их основе компонентов реактивных топлив [1].

Известны некоторые работы [2–4] по декарбоксилированию нефтяных кислот в присутствии ряда катализаторов. Так, в работе [2] для декарбоксилирования НК в качестве катализаторов использованы оксиды магния, стронция, бария и кальция. Температурный интервал проведения процесса варьировался в пределах 250–400°C. Авторы статьи также проводили исследования и на модельных соединениях (циклогексанкарбоновая, циклопентанкарбоновая и бензойная кислоты). Твердокислотные катализаторы предложены для декарбоксилирования НК в работах [3, 4]. Процесс проводили в интервале температур 250–500°C при объемной скорости 6–8 ч⁻¹ и мольном соотношении катализатор : НК = 7.5 : 1. Однако в этих работах отсутствуют сравнительные характеристики использованных катализаторов, а также изыскание эффективного катализатора, обеспечивающего высокую конверсию и селективность по целевому продукту. Учитывая вышесказанное, в наших исследованиях [5–9] для декарбоксилирования НК испытан ряд твердокислотных катализаторов, в частности природные и синтетические алюмосиликаты, наноразмерные каталитические системы на основе оксидов Mg и Ti. Реакцию проводили в проточной системе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного сырья были использованы НК, выделенные из сырой балаханской нефти Азербайджана, выкипающие в интервале температур 158–24°C, со следующими физико-химическими показателями: d_4^{20} 0.9643 г/см³; n_D^{20} 1.4690; кислотное число (к. ч.) 212 мг КОН/г. Определение кислотного числа осуществляли в соответствии с ГОСТ 5985-79 (ASTM D 3242), плотности – ГОСТ 3900-85 (ASTM D 5002) и низкой теплоты сгорания – ГОСТ 21261-91.

В качестве катализаторов использованы природный и синтетический алюмосиликаты, а также наноразмерные оксиды магния и титана. Последние были получены по известной методике [10].

Природный алюмосиликат (в форме брикетов) – техническая смесь глинозема с каолином следующего состава: 55.0–65.0% SiO₂, 25.0–35.0% Al₂O₃, 1.1–1.3% CaO, 0.2–0.3% K₂O, 0.3–0.4% MgO. В качестве синтетического алюмосиликата был использован Цеокар-2 (83–85% SiO₂, 9–11% Al₂O₃, 0.3% Na₂O, индекс активности 49, индекс стабильности 50, средний диаметр частиц 3–4 мм.

Строение частиц наноразмерных оксидов металлов изучено на атомно-усиливающем микроскопе СЗМУ-5 в режиме полуконтакта. Установлено, что средний размер частиц наноразмерного оксида магния находится в пределах 100 нм, а для оксида титана – в пределах 20–25 нм.

Таблица 1. Результаты декарбоксилирования НК в присутствии различных катализаторов при объемной скорости подачи сырья 1.0 ч^{-1}

T, °C	Конверсия, %	Характеристика полученных продуктов			
		К. ч., мг КОН/г	n_D^{20}	d_4^{20}	низшая теплота сгорания, МДж/кг
В присутствии природного алюмосиликата (Цеокар-2)					
300	4.0	190.0	1.5010	0.9482	—
350	12.7	176.3	1.4980	0.9510	—
375	52.4	96.2	1.5045	0.9436	—
400	79.5	41.5	1.5000	0.9545	—
425	93.6	13.0	1.5050	0.9478	40.740
450	98.2	3.6	1.5100	0.9558	41.200
В присутствии синтетического алюмосиликата					
350	10.5	155.8	1.5015	0.9326	—
400	95.4	36.4	1.5065	0.9535	—
450	97.1	31.8	1.5005	0.9576	39.215
475	53.4	11.5	1.5100	0.9481	41.175

ИК-спектры исходных и конечных продуктов декарбоксилирования сняты на спектрофотометре UR-20 в области $700\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$. В ИК-спектрах исходных НК найдены полосы поглощения в соответствующих областях: 970 см^{-1} (CH_2 -группа в цикле), 1260 см^{-1} (связь C—O—C), 1300 см^{-1} (CH-группа), 1380 см^{-1} (CH_3 -группа), 1470 см^{-1} (CH_2 -группа), 1780 см^{-1} (C=O-группа кислоты), $2620\text{--}2680 \text{ см}^{-1}$ (COOH-группа), $2800\text{--}3000 \text{ см}^{-1}$ ($\text{CH}_3\text{--CH}_2$ -группа), $3100\text{--}3200 \text{ см}^{-1}$ (ОН-группа). В ИК-спектрах полученных продуктов декарбоксилирования наблюдается значительное уменьшение полосы поглощения при 1780 , 970 и $2620\text{--}2680 \text{ см}^{-1}$, что обусловлено существенным уменьшением содержания НК в продуктах декарбоксилирования. Методика проведения экспериментов заключалась в следующем. Через подогретый до определенной температуры стационарный реактор, заполненный катализатором, с помощью дозатора пропускали исследуемую фракцию НК с определенной объемной скоростью. Пропущенный продукт после охлаждения собирали в приемник и определяли его физико-химические показатели. Выход углеводородов вычисляли по кислотному числу.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для изучения структуры полученных соединений, исходные и конечные продукты реакции декарбоксилирования были проанализированы комплексом методов физико-химического анализа.

В присутствии вышеуказанных катализаторов изучено влияние температуры процесса на конверсию НК и свойства целевого продукта. Полученные результаты в присутствии алюмосиликатов представлены в табл. 1.

Как видно из табл. 1, при декарбоксилировании НК в присутствии природных и синтетических алюмосиликатов высокая конверсия НК (93–98%) и снижение К.ч. целевого продукта до минимума (3.6 мг КОН /г) достигаются лишь при высоких температурах $425\text{--}450^\circ\text{C}$. Очевидно, аналогичные результаты наблюдаются при таких высоких температурах и в отсутствие катализатора. В связи с этим, мы остановили выбор катализатора для декарбоксилирования НК на наноразмерных металло-оксидных катализаторах.

С целью изучения способности к декарбоксилированию различных нафтеновых кислот, содержащихся в исходной НК, их подвергали вакуумной дистилляции с получением трех узких фракций (табл. 2).

Ссылаясь на известную работу [11], следует отметить, что составе фракций содержатся би-, три- и полициклические нафтеновые кислоты.

Полученные узкие фракции, выделенные из НК, были подвергнуты декарбоксилированию в присутствии катализатора Цеокар-2 с изучением влияния температуры на процесс (табл. 3).

Как видно из данных табл. 3, с увеличением температуры кипения исходных узких фракций (II и III фракции), т.е. с увеличением числа нафтеновых фрагментов в молекуле кислот, содержащихся во фракциях, в некоторой степени облег-

Таблица 2. Физико-химические показатели исходной и выделенных узких фракций НК

Соединение	T , кип, °С (15 мм рт. ст)	n_D^{20}	d_4^{20} , г/мл	К. ч., мг КОН/г
Исходная НК	158–224	1.4690	0.9643	212
I фракция	158–201	1.4650	0.9608	250
II фракция	202–207	1.4680	0.9543	216
III фракция	211–224	1.4700	0.9489	201

Таблица 3. Результаты декарбоксилирования узких фракций, выделенных из исходной НК в присутствии Цеокар-2, в зависимости от температуры (объемная скорость подачи сырья 1.0 ч^{-1})

НК	T , °С	Конверсия, %	Кислотное число, мг КОН/г	n_D^{20}	d_4^{20}	Низшая теплота сгорания, МДж/кг
I фракция	350	9.81	228	1.5024	0.9452	39.600
II фракция	»	7.65	204	1.4982	0.9576	38.575
III фракция	»	8.12	223	1.5030	0.9475	38.412
I фракция	400	94.60	29.5	1.4980	0.9510	39.725
II фракция	»	95.75	14.3	1.5005	0.9485	38.915
III фракция	»	94.15	6.7	1.5090	0.9612	39.024
I фракция	450	94.52	23.6	1.5060	0.9470	41.470
II фракция	»	98.12	10.8	1.5020	0.9452	41.737
III фракция	»	97.50	2.4	1.4860	0.9326	41.831
I фракция	475	60.71	76.1	1.5070	0.9492	37.950
II фракция	»	61.62	85.4	1.5000	0.9505	37.847
III фракция	»	57.46	104.2	1.5020	0.9516	37.548

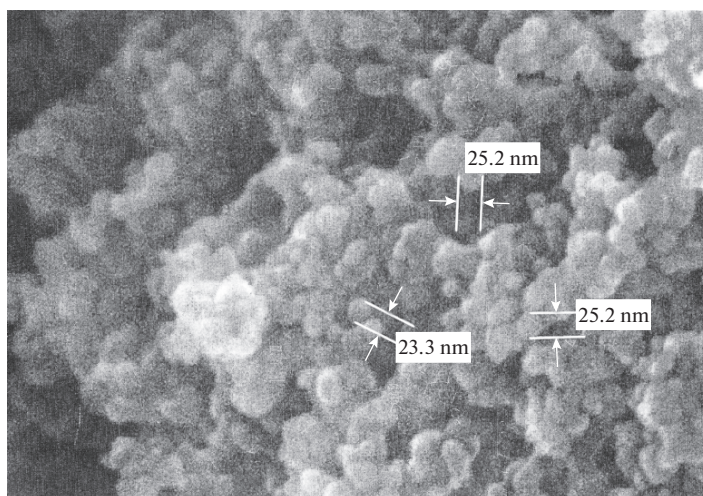
Электронно-микроскопическое изображение поверхности наноразмерных частиц TiO_2 .

Таблица 4. Результаты декарбоксилирования НК в присутствии наноразмерных катализаторов при объемной скорости подачи сырья 1.0 ч^{-1}

T, °C	Конверсия, %	Характеристика полученных продуктов			
		К. ч., мг КОН/г	n_D^{20}	d_4^{20}	низшая теплота сгорания, МДж/кг
В присутствии наноразмерного MgO					
250	65.5	119.0	1.5080	0.9479	39.765
300	88.6	51.0	1.5100	0.9591	39.978
350	94.3	4.0	1.5060	0.9515	41.750
В присутствии наноразмерного TiO ₂					
250	72.4	85.0	1.5060	0.9625	41.250
300	90.8	33.1	1.5020	0.9635	41.700
350	98.0	1.3	1.5010	0.9574	42.015

Электронно-микроскопическое изображение поверхности наноразмерных частиц TiO₂.

чается акт декарбоксилирования и при 450°C К.Ч. снижается до 2.4 мг КОН/г.

На рисунке представлено электронно-микроскопическое изображение наноразмерного оксида титана.

Реакция декарбоксилирования исходной НК в присутствии наноразмерных оксидов Mg и Ti проводилась по указанной выше методике и результаты приведены в табл. 4.

Как видно из табл. 4, использование в качестве катализатора декарбоксилирования НК как наноразмерного оксида магния, так и диоксида титана позволяет снизить температуру процесса до 350°C и получить целевой продукт с еще более низким значением К.ч. (1.3 мг КОН/г) и при этом продукт декарбоксилирования обладает еще большей теплотворной способностью (низшая теплота сгорания 42.015 МДж/кг).

Таким образом, можно заключить, что при использовании алюмосиликатных катализаторов в реакции декарбоксилирования НК требуется более высокая температура (400–450°C), а в случае использования наноразмерных оксидов металлов оптимальные результаты достигаются при более низких температурах (300–350°C).

Кроме того, образующаяся в результате декарбоксилирования НК смесь циклановых углеводородов обладает высокой теплотворной способностью и может быть использована в качестве эффективных компонентов реактивных топлив.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гасанов А.Г., Рустамов М.И., Магеррамов А.М., Ахмедов И.М., Азизов А.Г., Гусейнов Н.С., Аюбов И.Г. // Патент Азербайджана № I 20130043. Б. И. Азербайджана. 2012. № 4. С. 12.
2. Zhang A., Gisheng M., Wang K., Liu X., Shuler P., Tang Y. // Applied Catalysis A: General 2006. V. 303 P. 103.
3. Xiaogin F., Zhenyn D., Songbai T. // Energy and Fuels. 2008. V. 22. P. 1923.
4. Jongqing H., Yibin L., Sheng C. // Petrol. Process and Petrochem. 2010. 41. № 9. P. 34.
5. Гасанов А.Г., Азизов А.Г., Ахмедов И.М., Гасанова Г.Д., Аюбов И.Г. // Азерб. Хим. журнал. 2012. № 3. С. 37.
6. Гасанов А.Г., Азизов А.Г., Гасанова Г.Д., Гусейнов Н.С., Аюбов И.Г., Ахмедов И.М. // Процессы нефтехимии и нефтепереработки. 2012. Т. 13. № 2. С. 144.
7. Гасанов А.Г., Азизов А.Г., Алиева Л.И., Халилова С.Р. // Процессы нефтехимии и нефтепереработки. 2012. Т. 13. № 3. С. 264.
8. Гасанов А.Г., Азизов А.Г., Ахмедов И.М., Аюбов И.Г., Гасанова Г.Д. // Химия и технология топлив и масел. 2013. № 4. С. 34.
9. Гасанов А.Г., Азизов А.Г., Алиева С.Т., Гасанова Г.Д., Аюбов И.Г., Халилова С.Р. // Процессы нефтехимии и нефтепереработки. 2013. Т. 14. № 3. С. 191.
10. Tang Z.X., Claveau D., Corcuff R., Belkacemi Kh., Arul J. // Materials letters. 2008. V. 62. P. 2096.
11. Зайнуллов М.Р. Дис. на соиск. уч. ст. кандидата технических наук. Казань. 2002. С. 132.