

УДК 66.095.51:66.048.55

Жидкофазное окисление нафтеновых углеводородов нефти в присутствии наноразмерных комплексов Cr и Co

Л. М. Эфендиева, В. М. Аббасов, Э. Г. Исмаилов,
Л. Г. Нуриев, С. А. Сулейманова, Н. М. Алиева

Институт нефтехимических процессов им. Ю. Г. Мамедалиева, Национальная академия наук Азербайджана
просп. Ходжалы, 30, AZ1025 Баку, Азербайджан. E-mail: efendiyevalm7@gmail.com

Изучено жидкофазное аэробное окисление углеводородов нафтенно-парафинового концентрата дизельной фракции нефти с температурой кипения 217—349 °С в присутствии пентаядерных комплексов Cr и Co и их смесей с хромовыми и кобальтовыми солями природных нефтяных кислот. Установлена зависимость выхода нафтеновых кислот и активности катализаторов от их состава. Показано, что во всех случаях взаимодействие катализатора с нефтяным углеводородом сопровождается образованием структур нано- и микроразмеров, т. е. каталитические системы в условиях реакции представляют собой жидкие системы, содержащие частицы нано- и микроразмеров, являющихся продуктами реакции исходного соединения хрома и/или кобальта, взятого в качестве катализатора, с продуктами реакции окисления.

Ключевые слова: комплексы хрома, каталитическое жидкофазное окисление, углеводороды нефти.

Окислительное превращение углеводородов нефти является одним из эффективных способов их рациональной переработки [1—5]. Среди продуктов окислительного превращения нефтяных углеводородов (НУ) синтетические нефтяные кислоты (включая карбоновые оксикислоты) занимают особое место [5, 6]. Синтетические нефтяные кислоты (СНК) широко используются вместо природных нефтяных кислот (ПНК) при получении ингибиторов коррозии, сиккативов, катализаторов, поверхностно-активных веществ, пластификаторов, эмульгаторов, бактерицидов, добавок для топлива и многих других полезных продуктов [7, 8]. Таким образом, растущий спрос на нефтяные кислоты и в то же время ограниченность ее природных ресурсов, а также тот факт, что они существуют только в виде сложных смесей, делает производство СНК актуальным и важным.

Анализ литературы последних 10—15 лет показывает, что в области получения СНК имеется ряд интересных исследований. Изучение состава и свойств сеноманского конденсата Уренгойского месторождения Западной Сибири показало, что он состоит на 95 % из нафтеновых углеводородов, вследствие чего конденсат был использован для получения СНК. Авторами показана возможность эффективного применения нафтенатов Mn и K в качестве катализаторов

окисления нафтенатов, так как для производства нафтенатов Mn и K используются ПНК [5, 9].

В работе [10] исследовано жидкофазное окисление нафтенового концентрата тяжелой фракции Балаханской нефти с использованием бинарной смеси нафтенатов Mn и Ni. Удалось получить синтетические нафтеновые кислоты с высоким выходом (21 % мас.) и оптимизировать процесс окисления. Изучено каталитическое влияние смеси пятиядерных комплексов Co, Ni и нафтената Cr на процесс окисления нафтенно-изопарафиновой фракции (220—350 °С) смеси азербайджанских нефтей. Установлено, что при суммарном содержании катализаторов 0,08 % мас. (комплекс Co, Ni 0,06 % мас. + нафтенат Cr 0,02 % мас.) выход СНК составил в среднем 20,6 %, а ОСНК — 4,2 %. Кислотное число СНК равнялось 141,8 мг КОН/г, а ОСНК — 134,2 мг КОН/г [11]. Несмотря на заметные успехи в этой области, поиск новых селективных и высокоактивных катализаторов и каталитических систем для окисления нефтяных фракций в СНК по сей день остается одним из практически важных задач каталитической химии, нефтехимии, химической технологии.

Цель настоящей работы заключается в исследовании пентаядерных комплексов хрома и кобальта состава $[Cr_5(tpda)_4Cl_2]$ и $[Co_5(tpda)_4Cl_2]$ (tpda = трипиридилдиамин) и их смесей с хромовыми и кобаль-

Таблица 1

Выход и состав продуктов жидкофазного окисления НУ в СНК и окси-СНК

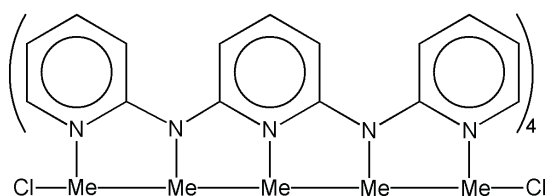
Жидкая фаза в отсутствие и в присутствии катализаторов	Конверсия, %	Выход карбоновых кислот, %	Продукты реакции, %		Кислотное число, мг КОН/г	
			СНК	ОСНК	СНК	ОСНК
Без катализатора	14,6	4,2	3,2	0,5	84,4	62,1
[Cr ₅ (tpda) ₄ Cl ₂] (0,1 % мас.)	67,2	24,7	15,0	7,1	130	122,5
[Co ₅ (tpda) ₄ Cl ₂] (0,1 % мас.)	70,8	35,8	21,5	6,4	140,5	125,5
CrПНК (0,1 % мас.)	67,7	30,2	17,1	4,1	132	115,8
CoПНК (0,1 % мас.)	68,2	29,8	19,2	7,3	128,8	116,4
CrПНК + комплекс Co (0,15 % мас. = 0,1 + 0,05)	72,2	42,5	23,4	6,9	142,4	125
CrПНК + комплекс Cr (0,15 % мас. = 0,1 + 0,05)	68,4	31,5	22,8	6,8	134,8	122,6

товыми солями ПНК в качестве катализаторов аэробного окисления НУ в СНК и зависимости каталитической активности от состава этих катализаторов.

Экспериментальная часть

Использованные НУ являются деароматизированной дизельной фракцией азербайджанской нефти с температурой кипения 217—349 °С. Деароматизация этой фракции осуществлена методом экстракции. В качестве экстрагента использован *n*-метилпирролидон [12]. Физико-химические показатели дизельной фракции после экстракции: $\rho_4^{20} = 0,8294$ г/см³; $n_D^{20} = 1,4677$; $M_b = 187$; температура замерзания –51 °С; температура кипения 220—340 °С; кинематическая вязкость при 20 °С равна 5,52 мм²/с; содержание серы 0,03 %; содержание ароматических углеводородов ~1 % (по массе).

В качестве катализаторов при жидкофазном окислении НУ использованы пентаядерные комплексы [Cr₅(tpda)₄Cl₂] и [Co₅(tpda)₄Cl₂] (tpda = трипиридилдиамин), хромовые и кобальтовые соли ПНК (CrПНК, CoПНК). Хромовые и кобальтовые соли ПНК получали из натриевой соли ПНК согласно [13]. Хромовые и кобальтовые комплексы tpda синтезированы в Национальном университете Тайваня и предоставлены для исследования их каталитических свойств [14]:



где Me — Cr или Co.

Реакцию окисления проводили на установке барботажного типа при скорости потока воздуха 300 л/кг·ч в течение 6 ч при 135—140 °С. Содержание пентаядерных комплексов Cr и Co по отношению к жидкой фазе составляло 0,1 % мас. и CrПНК и CoПНК — 0,2 % мас. После реакции окисления жидкие продукты были отделены и проанализированы методами инфракрасной спектроскопии (ИК) и ядерного магнитного резонанса. Инфракрасные спектры получены при комнатной температуре с использованием ИК фурье-спектрометра ALFA «Bruker». Спектры ядерного магнитного резонанса НУ и продуктов реакции окисления регистрировали на ЯМР-спектрометре «Bruker FT-300» высокого разрешения с рабочей частотой 300 МГц. Атомно-абсорбционный спектрометр iCE 3000 «Thermo Fisher Scientific» (США) был использован для определения количества Cr и Co в катализаторах до и после реакции. Анализатор размера частиц LB 550 «Horiba» использован для определения размера частиц в каталитических системах до и после реакции. Термогравиметрический анализ (ТГ/ДТГ) образцов до и после окисления проводили с использованием термического анализатора STA-449 F3 Jupiter фирмы «NETZSCH» в потоке газообразного азота при скорости подъема температуры 10 °С/мин.

Результаты и обсуждение

Результаты каталитического окисления углеводородов нефти представлены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что в присутствии катализатора выход нефтяных кислот существенно увеличивается. Наблюдаемое заметное различие в выходе (%) кислот в присутствии вышеуказанных катализаторов обусловлено различным составом этих катализаторов. Физико-химические свойства полученных СНК при

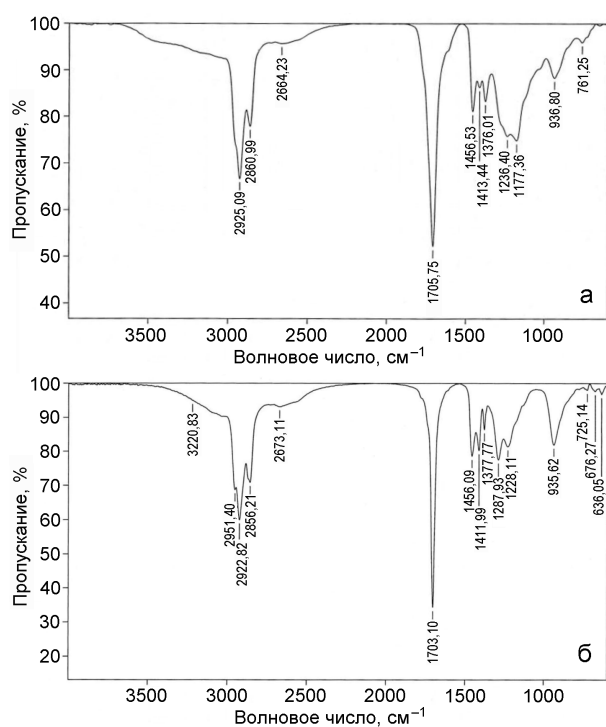


Рис. 1. ИК фурье-спектры СНК, полученные при окислении НУ с каталитическим участием комплексов Со (а) и Сг (б).

окисления нафтенно-парафиновых углеводородов в присутствии вышеуказанных катализаторов близки и составляют $\rho_4^{20} = 992,7 \text{ кг/м}^3$; $n_D^{20} = 1,4810$; $M_v = 397$; кислотное число $140,5 \text{ мг КОН/г}$.

На рис. 1 представлены ИК фурье-спектры СНК, полученные при каталитическом участии комплексов Со и Сг. Как видно из рис. 1, для полученных жидких продуктов четко обнаруживаются полосы поглощения, характерные для ИК-спектров нафтеновых кислот и оксикислот. В приведенных ИК фурье-спектрах четко обнаруживаются полосы поглощения при 1706 и 1703 см^{-1} , обусловленные валентными колебаниями карбонильных групп. Полосы поглощения деформационных колебаний С–О–Н-групп и валентных колебаний С–О-групп проявляются в случае хромового катализатора соответственно при 1412 см^{-1} (С–О–Н) и 1288 и 1228 см^{-1} (С–О). При 2664 и 2773 см^{-1} наблюдаются полосы поглощения, характерные для гидроксильных групп ОН с сильными внутримолекулярными взаимодействиями. Характерные также для ОН-групп с межмолекулярными связями широкие полосы проявляются в интервале $3500\text{—}3200 \text{ см}^{-1}$. Характерная для нафтеновых структур полоса поглощения проявляется при 936 и 937 см^{-1} соответственно для хромовых и кобальтовых катализаторов. Наблюдаемые при 2951 , 2923 и 2856 см^{-1} и 2953 , 2925 и 2860 см^{-1} полосы поглощения соответственно для хромовых и ко-

бальтовых катализаторов обусловлены, скорее всего, нафтеновыми CH_2 -группами в пяти- и/или шестичленных кольцах. Как видно из приведенного рис. 1, ИК фурье-спектры четко указывают на различие в составе образующихся кислот в присутствии комплексов кобальта и хрома и тем самым показывают заметное влияние природы металла на состав продуктов реакции окисления НУ.

Аналогичная картина наблюдается по спектрам ЯМР ^1H . В спектрах ЯМР ^1H продуктов реакции окисления НУ в нафтеновые кислоты в присутствии хромового и кобальтового катализаторов обнаруживаются характерные для нафтеновых колец сигналы $1,5\text{—}1,9 \text{ м. д.}$, а также $0,8 \text{ м. д.}$ ($\text{CH}_3\text{-}$), $0,25 \text{ м. д.}$ ($\text{CH}_2\text{-}$), $11,3\text{—}11,8 \text{ м. д.}$ (-COOH) и $2,1\text{—}2,3 \text{ м. д.}$ CH_2 -группы с α -положением в отношении к COOH -группе и заметное различие в составе продуктов реакции для хромового и кобальтового катализаторов.

Поскольку исследуемые хромовый и кобальтовый комплексы не растворялись в исходном НУ и в продуктах его окисления, каталитическая система представляла собой коллоид с наличием визуально наблюдаемого осадка из кристаллитов комплексов хрома и кобальта. С целью исследования размера и распределения по размеру кристаллитов катализатора были исследованы спектры динамического рассеяния света (ДРС). Ниже приведены спектры ДРС (рис. 2) и значения параметров ДРС (табл. 2) для каталитических систем с комплексами хрома до и после реакции окисления НУ.

Как видно из приведенных спектров ДРС и значений параметров ДРС, состояния катализатора в реакционной среде до и после окисления НУ резко отличаются, и это отличие обусловлено воздействием реакционной среды в процессе окисления НУ. Наблюдается изменение среднего размера частиц от $1,2 \text{ нм}$ в начале реакции до $5,2 \text{ мкм}$ после 6 ч реакции окисления. Как видно из рис. 1 и табл. 2, разбавление реакционной среды после 6 ч окислительного процесса исходным нефтяным углеводородом практически не влияет на размер частиц, их агрегатное состояние, т. е. сформированные под воздействием реакционной среды частицы микроразмеров устойчивы к воздействию НУ. Чтобы установить, что происходит с катализатором в жидкой фазе нефтяного углеводорода в процессе окисления последнего, синтезированные катализаторы до реакции и твердые продукты каталитической реакции, извлеченные из жидкой среды после окисления НУ, были исследованы методами термического анализа (ТГ/ДТГ), атомно-абсорбционной и инфракрасной спектроскопии. Как видно из приведенных ниже термограмм ТГ/ДТГ (рис. 3), наблюдается явное

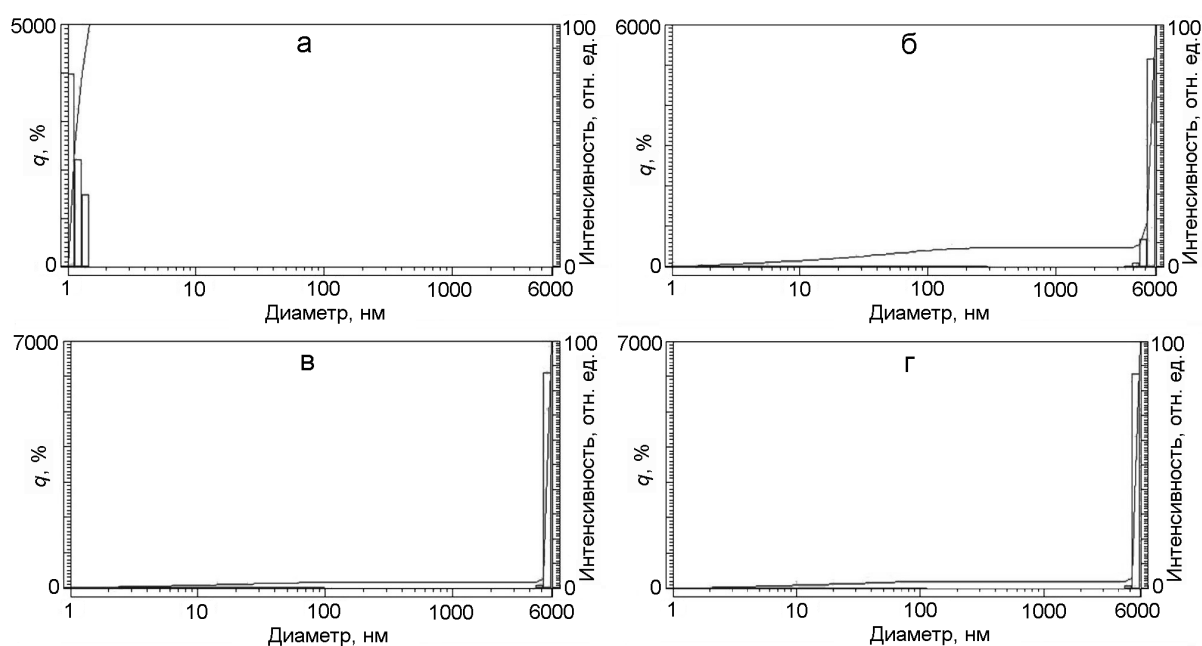


Рис. 2. ДРС-спектр каталитического порошка до (а) и после (б) реакции в жидкой фазе и после разбавления исходным НУ в 2 (в) и 8 раз (г).

Таблица 2

Значения ДРС-параметров жидкофазной каталитической системы на основе комплекса $[\text{Cr}_5(\text{tpda})_4\text{Cl}_2]$ до и после реакции

Образец	Диаметр частиц в жидкой фазе, нм						Амплитуда	Коэффициент диффузии $E^{-1}D$, м ² /с
	Диаметр (нм) для 10, 50 и 90 % частиц			Медиан	Среднее значение	Мода		
	10	50	90					
1	1,0	1,1	1,4	1,1	1,2	1,1	0,32	3,81
2	4864,3	5482,4	5892,7	5482,4	5180,9	5513,1	0,19	7,85
2a	4524,9	5445,5	5884,8	5445,5	5021,8	5494,3	0,25	7,90
2b	4818,7	5475,6	5891,2	5475,6	5212,9	5504,0	0,20	7,88
2c	5143,2	5507,7	5898,1	5507,7	5284,9	5528,4	0,14	7,85
2d	5129,2	5499,4	5894,4	5499,4	5217,9	5526,2	0,14	7,85
2e	5177,0	5527,8	5902,4	5527,8	5405,5	5538,5	0,13	7,82
2f	5173,8	5525,9	5902,0	5525,9	5379,1	5538,8	0,13	7,82

Примечание. 1 — жидкая система с катализатором до реакции; 2 — 1 после реакции; 2a,b — 2 после 2 последующих измерений; 2c,d,e,f — исходная жидкость 2 после 2-, 4-, 8- и 16-кратных разбавлений тем же НУ; значение коэффициента диффузии определено непосредственно из эксперимента по ДРС; диаметр сферических частиц определен согласно формуле Стокса — Эйнштейна $D = k_B T / 6\pi\eta R$, где k_B — постоянная Больцмана; T — температура, К; η — вязкость среды; R — «гидродинамический радиус» частицы.

различие в составе образцов хромового катализатора до и после реакции.

Это различие обусловлено наличием достаточно сильно связанных с катализатором продуктов реак-

ции (скорее всего, нефтяных и оксикислот). «Наростание» на катализаторе продуктов реакции предполагало уменьшение относительного содержания хрома в образцах после их окисления в сравнении с ис-

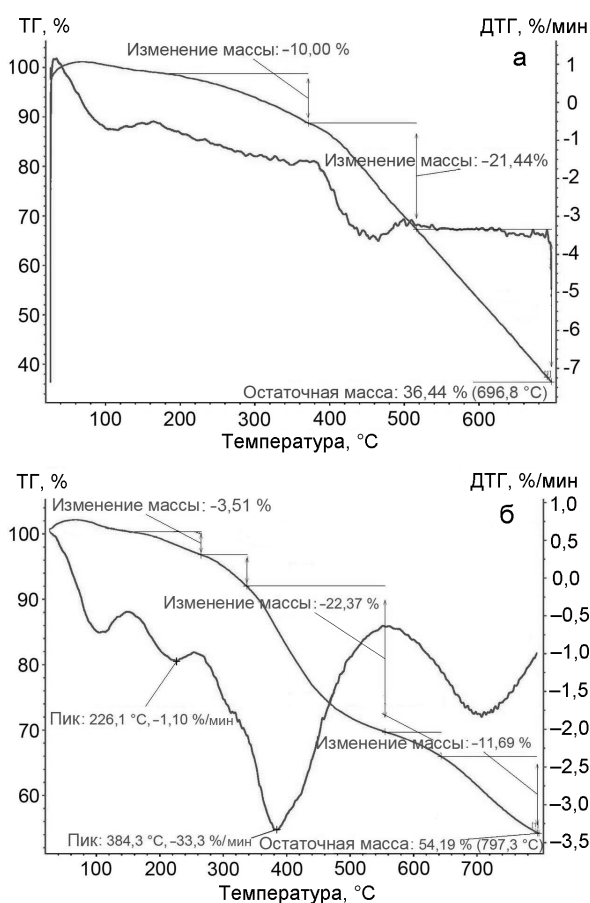


Рис. 3. ТГ/ДТГ-кривые хромового катализатора $[Cr_3(tpda)_4Cl_2]$ до (а) и после (б) реакции.

ходным образцом катализатора. Для проверки этого предположения определено содержание хрома в образцах катализатора до и после реакции методом ААС. Измерения показали, что содержание хрома в образцах составляет 0,022 и 0,019 % мас. до и после реакции соответственно. Таким образом, можно заключить, что уменьшение относительного содержания хрома в образцах после реакции в сравнении с исходным образцом обусловлено «наростанием» на кристаллите катализатора органических продуктов реакции окисления НУ. Аналогичный результат получается и в случае кобальтового комплекса. Отметим, что нижние пределы количественного определения хрома и кобальта в образцах в пламени для использованного атомно-абсорбционного спектрометра составляют соответственно 3—5 и 9—10 $мкг/дм^3$ ($млрд^{-1}$).

С целью идентификации продуктов реакции, связанных с комплексами хрома и кобальта, регистрировали их ИК фурье-спектры. ИК фурье-спектры твердых образцов, выделенных из жидкой среды после реакции окисления НУ в присутствии хромового катализатора, приведены на рис. 4.

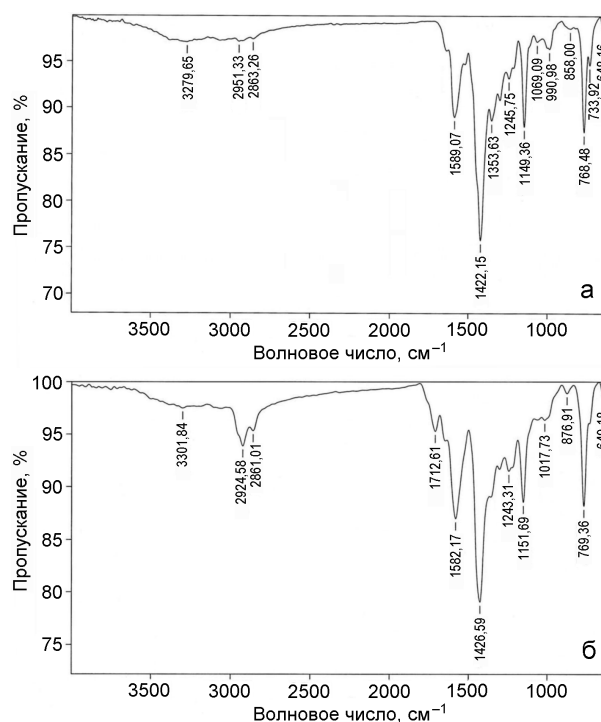


Рис. 4. ИК фурье-спектры катализатора на основе комплекса Cr до (а) и после (б) реакции.

Как видно из ИК фурье-спектров, извлеченный из жидкой среды после реакции окисления катализатор характеризуется полосой поглощения при 1712 см^{-1} , обусловленной наличием карбонильных групп. Эта полоса не наблюдается для хромового катализатора в жидком НУ до реакции окисления. Таким образом, можно предположить, что органические продукты, связанные с катализатором, представляют собой, скорее всего, окисленные продукты — спирты, кетоны, карбоновые кислоты и/или оксикислоты. Наличие адсорбированных органических соединений после реакции окисления НУ в нафтеновые и оксикислоты четко проявляется при сравнении термограмм ТГ/ДТГ образца исходного катализатора и образца катализатора, извлеченного из жидкой среды после реакции окисления (рис. 3). В этих системах окисление углеводородов происходит при активации молекулярного кислорода на начальной стадии реакции, более вероятно, в ион-радикальной форме. Эта стадия необходима в образовании гидроперекисей в качестве промежуточных продуктов для дальнейшего окисления углеводорода в кислородсодержащие продукты. К настоящему времени считается доказанным, что в случае окисления предельных углеводородов гидроперекиси являются первичными промежуточными продуктами. Более высокая каталитическая активность комплексов кобальта по сравнению с комплексами хрома в процессе

окислительной конверсии углеводородов в кислородсодержащие продукты реакции может быть связана с тем, что комплексы кобальта легче активируют молекулярный кислород в ион-радикал O_2^- , чем комплексы хрома. Этот путь активации молекулярного кислорода может быть основным в окислительных превращениях углеводородов в кислородсодержащие продукты, катализируемых комплексами кобальта.

Таким образом, теоретически вполне допустимо получение кислородсодержащих соединений любого состава и строения, включая СНК, оксикислоты, путем окисления нефтяных углеводородов. Вместе с тем до настоящего времени идет поиск путей эффективного катализатора и технологии окисления НУ. В настоящей работе в качестве катализаторов жидкофазного окисления НУ в нефтяные кислоты были испытаны нафтенаты, пентаядерные комплексы хрома и кобальта, их смеси. Показано, что во всех случаях взаимодействие катализатора с нефтяным углеводородом сопровождается образованием структур нано- и микроразмеров, т. е. каталитические системы в условиях реакции представляют собой жидкие системы, содержащие частицы нано- и микроразмеров, являющихся продуктами реакции исходного соединения хрома и/или кобальта, взятого в качестве катализатора, с продуктами реакции окисления. Первичным продуктом окисления, скорее всего, является гидроперекись, которая далее превращается в стабильные продукты окисления — спирты, кетоны, кислоты. Более высокая каталитическая активность комплексов кобальта в сравнении с комплексами хрома в реакции окисления НУ в нефтяные кислоты может быть связана с более легкой активацией молекулярного кислорода в ион-радикал O_2^- в сравнении с комплексами хрома.

Рідиннофазне окиснення нафтенових вуглеводнів нафти в присутності нанорозмірних комплексів Cr і Co

Л. М. Ефендієва, В. М. Аббасов, Е. Г. Ісмаїлов, Л. Г. Нурієв, С. А. Сулейманова, Н. М. Алієва

Институт нефтехимических процессов им. Ю. Г. Мамедалиева, Национальная академия наук Азербайджана просп. Ходжалы, 30, AZ1025 Баку, Азербайджан. E-mail: efendiyevalm7@gmail.com

Вивчено рідиннофазне аеробне окиснення вуглеводнів нафтенно-парафінового концентрату дизельної фракції нафти з температурою кипіння 217–349 °С в присутності пентаядерних комплексів Cr і Co і їх сумішей з хромовими і кобальтовими солями природних нафтових кислот. Встановлено залежність виходу нафтенових кислот і активності катализаторів від їх складу. Показано, що у всіх випадках взаємодія катализатора з нафтовим вуглеводнем супроводжується утворенням структур нано- і микророзмірів, тобто каталітичні системи в умовах реакції являють собою рідкі системи, що містять частинки нано- та микророзмірів, що є продуктами реакції вихідної сполуки хрому та/або кобальту, взятого в якості катализатора, з продуктами реакції окиснення.

Ключові слова: комплекси хрому, каталітичне рідиннофазне окиснення, вуглеводні нафти.

Литература

1. Курамин Э. М., Звoryгина О. Б., Гумерова В. К. и др. // Журн. прикл. химии. — 2003. — 76, № 1. — С. 143—145.
2. Литвинцев И. Ю. // Соросовский образовательный журнал. — 2004. — 8, № 1. — С. 24—31.
3. Lignier P., Morfin F., Piccolo L. et al. // Catal. Today. — 2007. — 122, N 3/4. — P. 284—291.
4. Mal'kovskii P. A., Zainullov M. R., Minkhairov M. F. et al. // Petrol. Chem. — 2003. — 43, N 1. — P. 46—49.
5. Ohta N., Yamaguchi T. // Bull. Jap. Petrol. Inst. — 1964. — 6. — P. 50—64.
6. Abbasov V. M., Ibragimova M. C., Guliyev A. D. et al. // J. Adv. Chem. — 2015. — 11, N 5. — P. 3554—3558.
7. Zeynalov E. B., Nuriyev L. H., Agayev B. K. et al. // Collection of works of IPCP Azerbaijan National Academy of Science. — Baku : Science, 2010. — P. 92—106.
8. Abbasov V. M., Mamedhanova S. A., Abd El-Lateef H. M. et al. // Adv. Mater. and Corros. — 2013. — N 2. — P. 26—32.
9. Зайнуллов М. Р. Разработка метода получения нафтенных кислот окислением Сенюманского конденсата: Дис. ... канд. техн. наук. — Казань, 2002.
10. Алиева Л. И., Аббасов В. М., Велиева Ф. М. и др. // Нефтехимия. — 2005. — 45, № 3. — С. 209.
11. Аббасов В. М., Зейналов Э. В., Алиева Л. И. и др. // Хим. пром-сть сегодня. — 2013. — № 3. — С. 21—29.
12. Afandiyeva L., Abbasov V., Zeynalov E. et al. // Nano-2014, XII Intern. conf. on nanostructured materials, Lomonosov Moscow State University, 13-18 July, 2014, Moscow, Russian Federation, p. 1033.
13. Zeynalov B. K. Sinteticheskiye naftenoviye kisloti. — Baku : Elm, 1996.
14. Chang H., Li J., Wang C. // Eur. J. Inorg. Chem. — 1999. — P. 1243—1251.

Поступила в редакцию 3 августа 2016 г.

В окончательном варианте 13 октября 2016 г.

Liquid-Phase Oxidation of Petroleum Naphthenic Hydrocarbons in the Presence of Nano-Sized Complexes of Cr and Co

L. M. Efendiyeva, V. M. Abbasov, E. H. Ismailov, L. G. Nuriyev, S. A. Suleymanova, N. M. Aliyeva

Y. H. Mamedaliev Institute of Petrochemical Processes, Azerbaijan National Academy of Sciences
30, Khojaly Ave., Baku AZ1025, Azerbaijan. E-mail: efendiyevalm7@gmail.com

The liquid-phase aerobic oxidation of hydrocarbons naphthenic-paraffinic concentrate of diesel fraction of oil with the boiling temperature 217-349 °C in the presence of Cr salt of natural oil acids and their mixtures with penta-nuclear complexes of Cr and Co is studied. The yield of the naphthenic acid and the activity of catalyst as a function of the composition of the catalysts is established. It is shown that in all cases the interaction of the petroleum hydrocarbons with a catalyst followed by the formation of structures of nano- and micro-sizes, i.e. catalytic system under the reaction conditions are a liquid system, containing the particles of nano- and micro-sizes, which are the reaction products of the initial compounds of chromium and/or cobalt taken as a catalyst with the oxidation reaction products.

Key words: Cr complexes, Co complexes, catalytic liquid-phase oxidation, petroleum hydrocarbons.