

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК АЗЕРБАЙДЖАНА
ИНСТИТУТ НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ
ИМ. АКАДЕМИКА Ю.Г. МАМЕДАЛИЕВА

На правах рукописи

АЙГЮН ЗАБИТ КЫЗЫ АЛИЕВА

ЖИДКОФАЗНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ПРЕДЕЛЬНЫХ
УГЛЕВОДОРОДОВ C_{10} , C_{11} , C_{16} , НЕФТЯНОЙ ФРАКЦИИ В
ПРИСУТСТВИИ ФУЛЛЕРЕНА C_{60}/C_{70} И В СОЧЕТАНИИ С
НАФТЕНАТАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Специальность: 02.00.13 – Нефтехимия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

БАКУ – 2008



Работа выполнена в Институте Нефтехимических Процессов имени академика Ю.Г. Мамедалиева Национальной Академии Наук Азербайджана

Научный руководитель: доктор химических наук
Зейналов Э.Б.

Официальные оппоненты: член-корр.НАНА, доктор
химических наук,
профессор Салахов М.С.

доктор химических наук
Мамедов М.К.

Ведущая организация: Бакинский Государственный Университет
кафедра: «Нефтехимия и химическая
технология»

Защита состоится 12 декабря 2008 г. в 10 часов на заседании Диссертационного Совета D 01.031. в Институте Нефтехимических Процессов НАН Азербайджана по адресу: AZ1025, г. Баку, пр.Ходжалы, 30.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Института Нефтехимических Процессов НАН Азербайджана.

Автореферат разослан «05» ноября 2008 г.

Ученый секретарь
Диссертационного Совета, д.х.н.



Ибрагимова М.Д.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Анализ работ последних десятилетий по жидкофазному окислению углеводородов молекулярным кислородом показал, что исследования развиваются в основном в направлении поиска и подбора новых каталитических систем. Новые катализаторы призваны существенно интенсифицировать процесс, позволяя проводить его при максимально низких температурах и мягких условиях, обладать регулирующей функцией, направляя селективность процессов по продукту в желаемом направлении, оставаться соединениями многократного использования, соответствовать принятым международным нормам экономических и экологических стандартов.

Поскольку окисление углеводородов кислородом воздуха является сложным процессом, протекающим с вырожденным разветвлением цепи и приводящим к образованию гаммы продуктов, вопросы кинетики, механизма и прикладных сторон процесса окисления будут, очевидно, всё время актуальными. Предполагается, что применение новых катализаторов послужит также дальнейшему развитию и ещё, более лучшему пониманию процессов, протекающих при аэробном окислении углеводородов. С практической точки зрения продолжает иметь высокое значение разработка новых усовершенствованных методов получения ценных кислородсодержащих соединений. Синтетические жирные кислоты и, особенно синтетические нефтяные кислоты, остаются более востребованными продуктами химической и нефтехимической промышленности.

Уходя в сторону от поиска традиционных каталитических систем окисления, представлялось интересным привлечь к исследованиям соединения новой формации, обладающие потенциальной каталитической активностью, в частности, фуллерены.

Согласно электронному строению молекулы, фуллерен C_{60} является электроноакцепторной частицей, способной чрезвычайно активно присоединять электроны и свободные радикалы, активировать С-Н связи, переводить при облучении УФ или видимым светом кислород из триплетного состояния в синглетное, интенсифицировать распад гидропероксидов. А так как окисление углеводородов также является свободно-радикальным цепным процессом, то легко предположить активную роль фуллеренов в процессах аэробного окисления углеводородов.

Известно, что при окислении нефтяных фракций в качестве катализатора используются, как правило, нафтенаты и стеараты металлов переменной валентности. Однако при их использовании удаётся достичь в самых оптимальных условиях всего 13-16% выхода синтетических нефтяных кислот (СНК). Можно было полагать, что введение в окисляющуюся нефтяную систему электроноакцепторных молекул фуллерена, могло бы значительно интенсифицировать окислительно-восстановительные процессы в системе и привести к увеличению выхода СНК и СЖК (синтетические жирные кислоты).

Цели и задачи работы. Исследовать способность фуллерена C_{60}/C_{70} к катализу аэробного окисления углеводородов и нефтяной фракции, а при

наличии таковой, выполнить сопутствующий комплекс работ на модельных системах, показывающий температурные и концентрационные лимиты применения фуллеренов:

- изучить скорость поглощения кислорода в реакциях окисления модельного углеводорода н-декана в отсутствие и присутствии фуллерена C_{60}/C_{70} ;
- исследовать реакции жидкофазного окисления углеводородов C_{10} , C_{11} , C_{16} и фракцию 220-340°C балаханской нефти в присутствии фуллерена C_{60}/C_{70} ;
- рассмотреть возможность усиления каталитического действия фуллерена C_{60}/C_{70} дополнительным воздействием термической и световой энергии при окислении модельного углеводорода н-декана;
- рассмотреть закономерности процесса жидкофазного окисления углеводородов C_{10} , C_{11} , C_{16} и фракции 220-340°C балаханской нефти в присутствии нафтенатов металлов переменной валентности в смеси с фуллереном C_{60}/C_{70} ;
- определить состав продуктов с помощью хром-масс-спектрометрического анализа полученных в итоге жидкофазного окисления углеводородов.

Научная новизна. Впервые в мировой практике показано, что фуллерен может служить катализатором, промотором реакции жидкофазного окисления индивидуальных углеводородов и нефтяных фракций. Показаны условия и лимиты, при которых фуллерен проявляет каталитическую активность, выдвинуты положения о предполагаемом воздействии фуллерена на углеводород, на распад гидропероксида, на взаимодействие с продуктами реакции, рассчитаны скорости поглощения кислорода при окислении н-декана в отсутствие и присутствии фуллерена.

Впервые показано, что фуллерен в сочетании с нафтенатом металла переменной валентности образует синергическую смесь катализаторов, приводящую к более высоким выходам в процессе жидкофазного окисления предельных углеводородов и нефтяных фракций Балаханской нефти.

Впервые установлено, что обезвоженный нафтенат металла переменной валентности в реакциях жидкофазного окисления нефтяных углеводородов проявляет наибольшую каталитическую активность, чем обычный. А использование обезвоженного нафтената металла переменной валентности в сочетании с фуллереном приводит к увеличению выхода кислот, уменьшению количества используемого нафтената металла и времени проведения реакции.

Практическая ценность работы. Подготовлены рекомендации:

- по использованию фуллерена C_{60}/C_{70} в качестве эффективного компонента каталитической системы жидкофазного окисления алканов, подкрепленные патентом на изобретение;
- по применению обезвоженного нафтената марганца в реакциях окисления нефтяной фракции;
- использования системы фуллерен+нафтенат марганца для усиления каталитической активности катализатора в реакции окисления нефтяных

фракций с целью получения СНК.

Впервые показано, что фуллерен может являться активным каталитическим компонентом для промышленных органических систем, подвергающихся окислению молекулярным кислородом.

Публикации и апробация работы. Основные результаты диссертационной работы доложены: на 5-ой Бакинской Международной Мамедалиевской конференции по нефтехимии (Баку сентябрь, 2002г.); на 6-ой Бакинской Международной Мамедалиевской конференции по нефтехимии (Баку сентябрь 2005г.); на Республиканской конференции посвященной 95-летию академика М.Ф.Нагиева (г.Баку, май 2003г.); Научной конференции, посвящённой 90-летнему юбилею академика Б.К.Зейналова (Баку, май 2007г.); Республиканской научной конференции, посвящённой 85-летию общенационального лидера Гейдара Алиева (Баку, 7-8 май 2008г.).

По теме диссертации опубликовано 15 научных трудов, в том числе 9 статей, 5 тезисов и получен 1 патент Азербайджана.

В завершении диссертационной работы приводятся заключение, выводы, список литературы.

Объем и структура диссертации. Работа состоит из введения, пяти глав, выводов, списка литературы, включающего 167 библиографические ссылки. Общий объем работы составляет 158 страницы, включая 31 таблиц и 31 рисунок.

Первая глава посвящена литературному обзору, в котором рассматривается современное состояние работ в области исследования фуллеренов в качестве катализатора, а также изложено современное состояние катализа.

Во второй главе диссертации изложены методика эксперимента и анализ сырья, подготовка исходных материалов.

В третьей главе приведены результаты исследований по окислению предельных углеводородов в присутствии фуллерена C_{60}/C_{70} .

В четвертой главе приведены результаты исследований по окислению предельных углеводородов в присутствии смеси фуллерена C_{60}/C_{70} и нафтенатов металлов переменной валентности.

Пятая глава посвящена использованию обезвоженного нафтената марганца при окислении нефтяной фракции Балаханской нефти и в смеси с фуллереном C_{60}/C_{70} .

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Окисление предельных углеводородов в присутствии фуллерена C_{60}/C_{70} (85/15%)

Параметры термической стабильности фуллерена C_{60}/C_{70} были определены на дериватографе «Q-1500D», где видно, что фуллерен до 500°C демонстрирует активную устойчивость - потеря веса составляет всего 2,5%. Основное разложение фуллереновой молекулы происходит после 600°C , где наблюдается потеря веса - 17,5%, при 845°C - 55%, а при 960°C - 83%.

Экзотермические пики кривой дифференциально-термического анализа указывают на сублимацию углеродного кластера в процессе термического воздействия. При 1000°C фуллерен C₆₀/C₇₀ полностью сублимируется. Таким образом, температура до 200°C, используемая в реакциях окисления, никак не влияет на целостность и стабильность углеродного кластера, что является наиболее приемлемым условием в наших исследованиях.

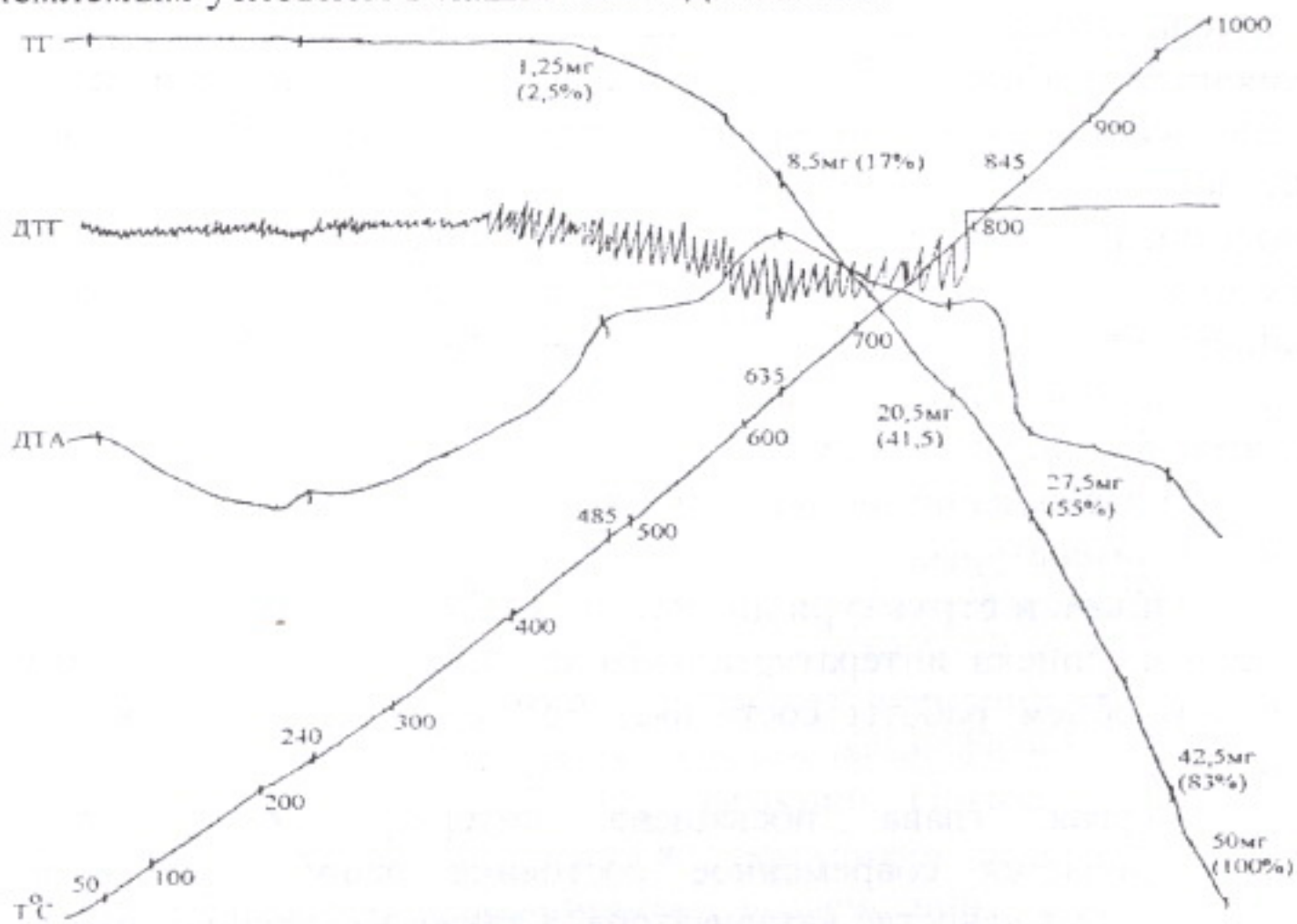
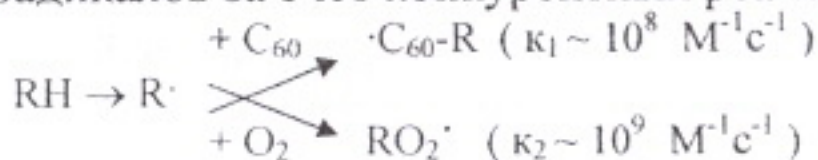
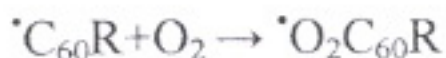


Рис. 1. Дериватограмма фуллерена C₆₀/C₇₀.

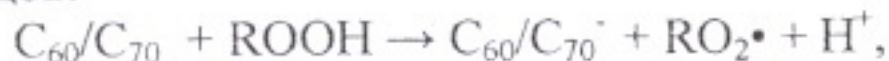
Известно, что фуллерен активизирует C-H связи в углеводороде, способствует распаду гидропероксидов и чрезвычайно активно притягивает к себе свободные радикалы и электроны. Присоединение алкильных радикалов к фуллерену в процессе окисления может происходить активно и многократно, в результате чего должны снижаться скорость инициирования и стационарная концентрация свободных радикалов за счёт конкурентных реакций.



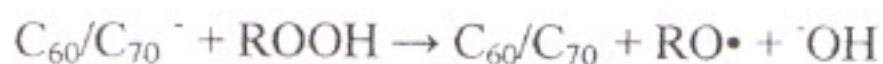
Возрождение фуллереналкильных радикалов $\cdot\text{C}_{60}\text{R}$ должны способствовать увеличению концентрации радикалов в случае их активности по реакции



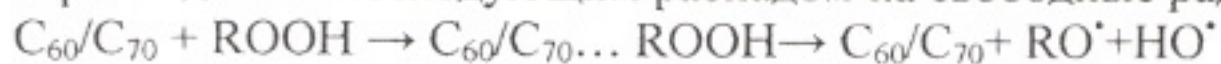
и ускорению процесса. Учитывая эти свойства фуллеренов, можно предположить следующую схему протекания реакции окисления углеводородов:



если же в системе присутствуют анионные формы, то образование радикалов может также проходить по реакции



Возможно также, что фуллерены в определенных условиях непосредственно взаимодействуют с гидропероксидами и по аналогии с металлами в состоянии высшей валентности образуют комплексы с гидропероксидами с последующим распадом на свободные радикалы:



Для проверки каталитической активности фуллерена в реакциях окисления нефтяных углеводородов, на первом этапе работы была изучена скорость поглощения кислорода в реакции окисления н-декана в присутствии фуллерена C_{60}/C_{70} . Скорость окисления фиксировали по количеству поглощенного кислорода в минуту. На рисунке 2 представлены результаты тестовых экспериментов. Кривая 1 указывает на результаты окисления чистого н-декана без фуллерена, кривые 2 и 3 на результаты окисления в присутствии различных концентраций фуллерена.

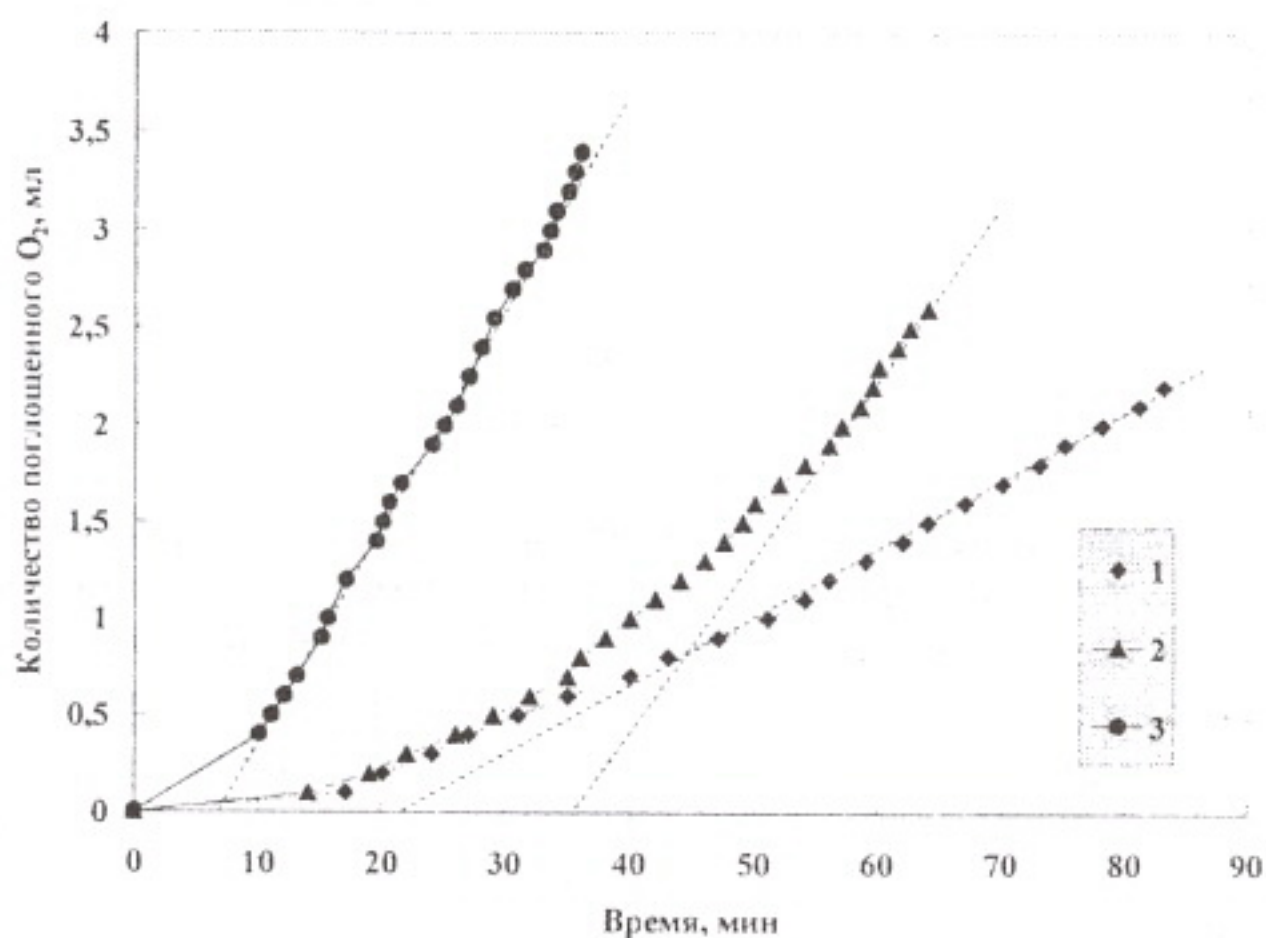


Рис. 2. Кинетические зависимости поглощения кислорода при окислении н-декана (10мл) в отсутствии и присутствии фуллерена C_{60}/C_{70} , т-ра $120^{\circ}C$, давление кислорода 20 кПа. Количество фуллерена C_{60}/C_{70} мас %: 1 – 0; 2 – 0,001; 3 – 0,003.

Результаты измерения скорости окисления, рассчитанные из представленных кинетических кривых следующие: $W_1 = 30 \text{ мм}^3 O_2/\text{мин}$; $W_2 = 85 \text{ мм}^3 O_2/\text{мин}$; $W_3 = 115 \text{ мм}^3 O_2/\text{мин}$, где W_n – скорость поглощения кислорода.

По результатам вышеприведенных результатов экспериментов была определена каталитическая активность фуллерена в реакциях жидкофазного окисления нефтяных углеводородов. Дальнейший этап работы состоял в определении количества использования фуллерена в реакциях жидкофазного окисления предельных углеводородов. Были проведены серии экспериментов

по окислению н-декана в присутствии различных концентраций фуллерена, данные которых приведены в таблице 1.

Таблица 1.

Жидкофазное окисление н-декана молекулярным воздухом в присутствии фуллерена C_{60}/C_{70} . (К.ч.-кислотное число)

№ экс.	н- декан, мл (г)	T°, C	Время, час	фуллерен		К.ч., мг КОН/г
				мг	% к сырью	
1	150 (110)	100	12	11	0.01	1
2	« -----»	« -----»	« -----»	110	0.1	3
3	300 (219)	« -----»	« -----»	22	0.02	2
4	« -----»	« -----»	14	22	0.02	3
5	« -----»	« -----»	12	220	0.2	4
6	150 (110)	130	12	11	0.01	37
7	« -----»	« -----»	« -----»	44	0.04	34
8	« -----»	« -----»	« -----»	110	0.1	40
9	« -----»	« -----»	« -----»	220	0.2	42
10	« -----»	« -----»	18	11	0.01	67
11	300 (219)	« -----»	12	22	0.02	43
12	« -----»	« -----»	18	22	0.02	78
13	« -----»	« -----»	12	220	0.2	52
14	150 (110)	140	12	11	0.01	57
15	« -----»	« -----»	« -----»	110	0.1	60

По итогам исследований каталитическая активность фуллерена очевидна – так, введение фуллерена в концентрации 0,01 мас% увеличивает конверсию н-декана при окислении в 2 раза и более. Помимо этого, несмотря на десятикратное увеличение концентрации фуллерена от 0,01 до 0,1 мас%, двукратное увеличение количества сырья и продолжительности реакции, при температуре 100 °С окисление протекает с малыми конверсиями. Таким образом, полученные данные указывают на каталитическую активность фуллерена в реакциях окисления предельных углеводородов, лишь в растворимых количествах, а значит 0,01 мас% на сырье.

Далее для усиления каталитической активности фуллерена в реакции окисления н-декана был использован приём «термического удара». Приём заключался в резком подъёме температуры до 170°С (н.к. н-декана -174 °С) и продержании её в течении 5-15 минут на начальной стадии реакции, а затем с последующим понижением до основных рабочих температур. Основная идея этой операции заключалась в реализации способности фуллерена интенсифицировать процессы зарождения – разветвления цепи.

Окисление проводилось в присутствии фуллерена C_{60}/C_{70} в гомогенной фазе при температуре 130°С. Концентрация $[C_{60}/C_{70}] = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л. ИК-спектр полученных образцов (рис. 2.), при жидкофазном окислении н-декана с использованием метода «термического удара» указывает на наличие функциональных групп в диапазоне 900-1200 $см^{-1}$ соответствующие С-О-О группам, а валентные колебания карбонильных групп, отвечают полосе

поглощения 1710 см^{-1} . Таким образом, при использовании этого метода фуллерен проявляет каталитическую активность уже при температуре 130°C в реакциях жидкофазного окисления *n*-декана и ускоряется в 3-4 раза.

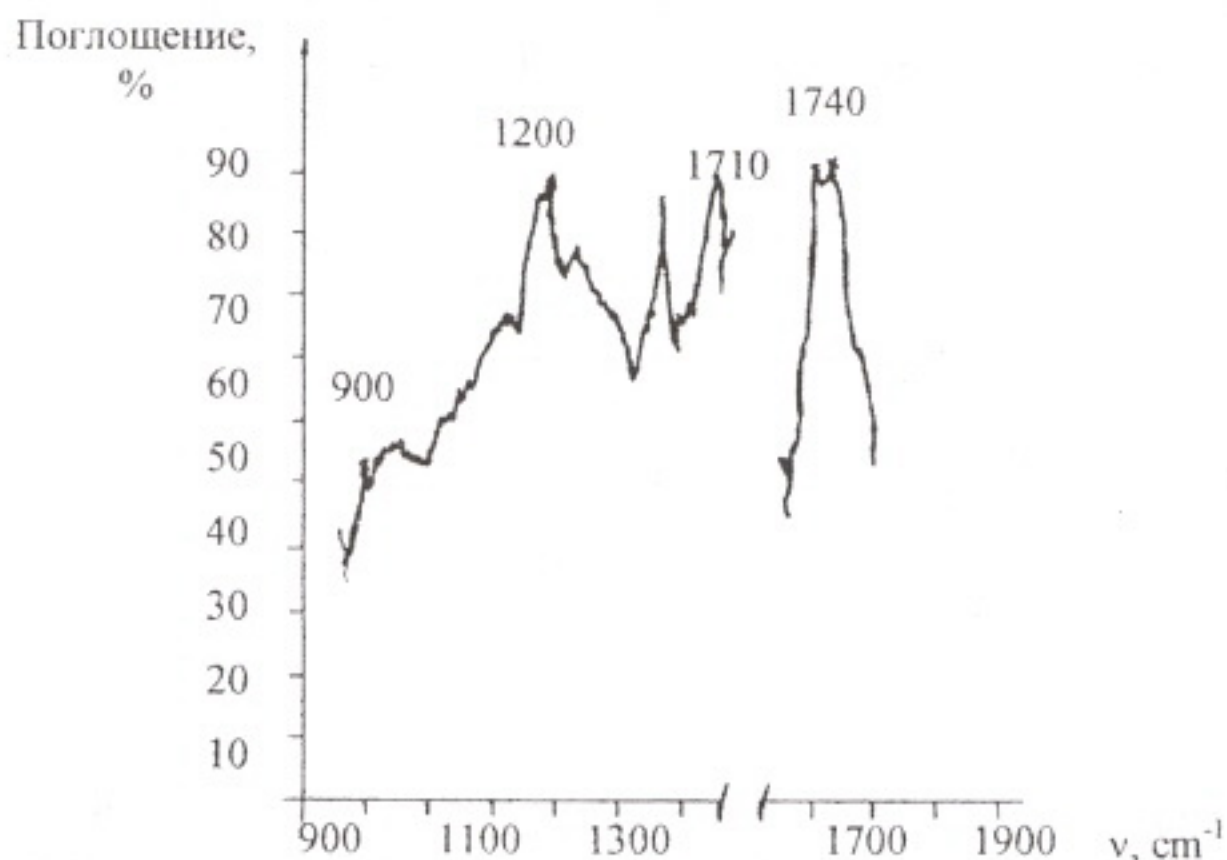


Рис. 3. ИК-спектр продуктов окисления *n*-декана, с применением приёма «термического удара».

Далее для интенсификации каталитической активности фуллерена в реакциях окисления предельных углеводородов была проведена реакция окисления *n*-декана в присутствии фуллерена C_{60}/C_{70} под воздействием видимого света. Из литературы известно, что фуллерен под влиянием видимого света переводит кислород из триплетного в синглетное состояние, активизируя процесс окисления. Для этого *n*-декан был проокислен молекулярным кислородом в присутствии фуллерена C_{60}/C_{70} под воздействием видимого света.

Результаты жидкофазного окисления *n*-декана в присутствии фуллерена под воздействием видимого света представлены в таблице 2.

Присутствие фуллерена в реакционной зоне, повышает конверсию углеводорода в 2 раза, т.е. одновременное воздействие фуллерена и видимого света интенсифицирует процесс окисления. Повышение концентрации фуллерена от 0,01% до 0,1% мас приводит к увеличению эфирного числа в 2 раза практически при том же значении кислотного числа, т.е. процесс окисления перенаправляется в сторону образования эфиров.

Образцы исследований были даны на хром-масс-спектрометрический анализ, результаты которых приведены в таблице 3 и которые свидетельствуют об аспекте образования соединений со сложно-эфирными группами. Таким образом, использование воздействия видимого света в реакциях окисления углеводородов значительно усиливает каталитическую активность фуллерена и приводит к ускоренному образованию эфиров и лактонов.

Таблица 2.

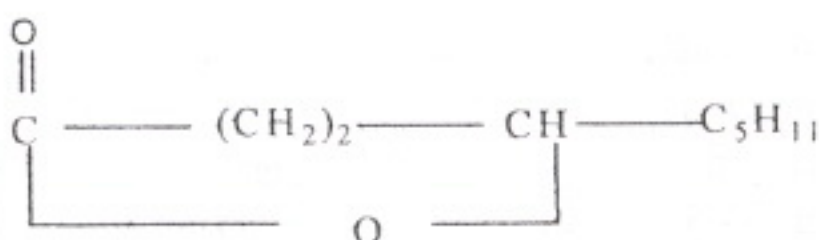
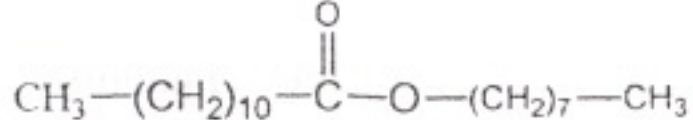
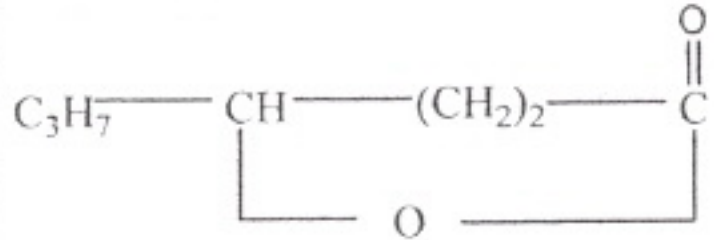
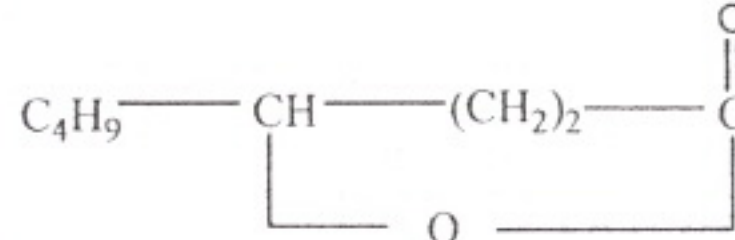
Результаты жидкофазного окисления н-декана
под воздействием видимого света.

Количество сырья -150мл, время проведения реакции -12 часов
(К.ч.-кислотное число, Ч.о.-число омыления, Э.ч.-эфирное число)

Кол-во фуллерена на сырье, %мас	Облучение	К.ч., мгКОН/г	Ч.о., мгКОН/г	Э.ч., мгКОН/г	n_D^{20}	ρ_4^{20}
-	-	16	18	2	1,4150	0,7521
0,01	-	37	40	3	1,4178	0,7489
0,01	Видимый свет	32	69	37	1,4168	0,7531
0,1	Видимый свет	27	88	61	1,4187	0,7888

Таблица 3.

Продукты хром-масс-спектрометрического анализа из окисления н-декана в
присутствии фуллерена, под воздействием видимого света

<p>2(3Н)-Фуранон, дигидро-5-пентил ($C_9H_{16}O_2$)</p> 	<p>Изооктиловый эфир додекановой кислоты ($C_{20}H_{40}O_2$)</p> 
<p>2(3Н)-Фуранон -5- пропилдигидро ($C_7H_{12}O_2$)</p> 	<p>2(3Н)-Фуранон 5-бутилдигидро ($C_8H_{14}O_2$)</p> 

Для определения влияния каталитического действия фуллерена на углеводороды более длинной цепи к дальнейшим исследованиям были привлечены н-ундекан и н-гексадекан. Можно было полагать, что при переходе к высшим алканам, где растворимость фуллерена больше, чем в н-декане, то активность фуллерена в реакциях окисления, за счет резерва растворимой части, как катализатора, возрастёт. В таблице 4 показаны результаты жидкофазного окисления н-ундекана $C_{11}H_{24}$ и н-гексадекана $C_{16}H_{34}$ в присутствии фуллерена C_{60}/C_{70} .

Таблица 4.

Жидкофазное окисление предельных углеводородов в присутствии фуллерена C_{60}/C_{70} в токе воздуха.

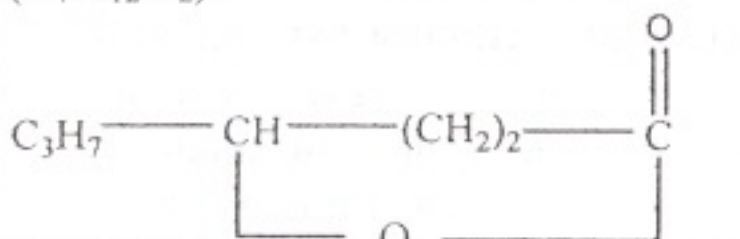
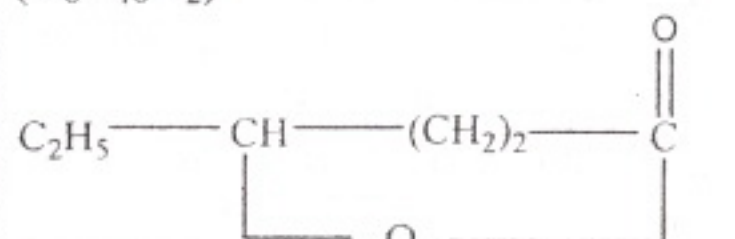
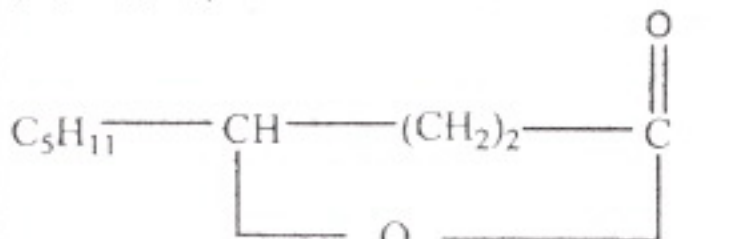
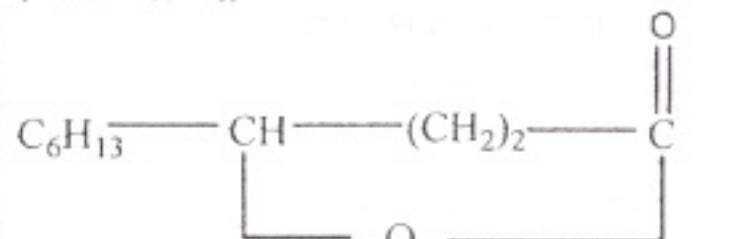
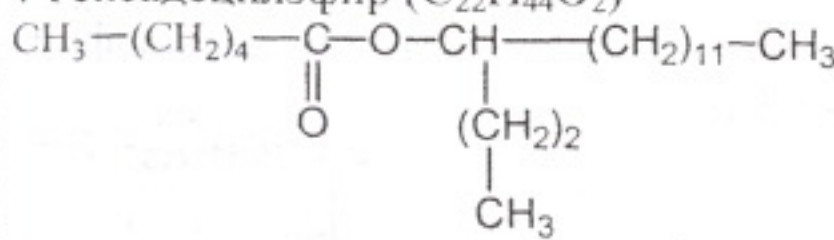
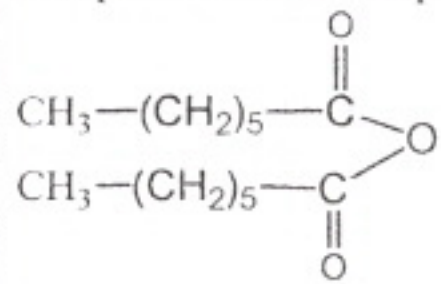
Кол-во фуллерена 0,01 мас.% (к исходному сырью); время р-ции – 12 часов.

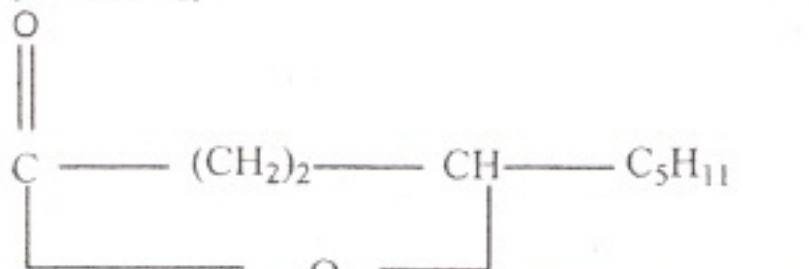
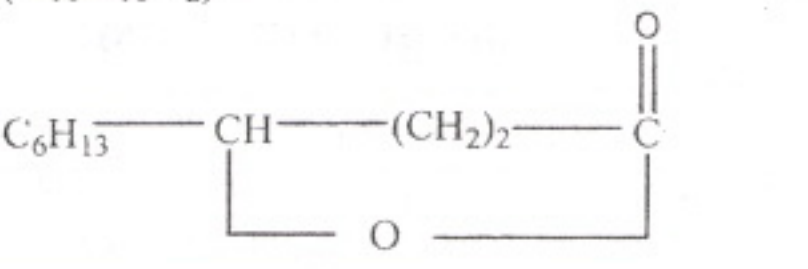
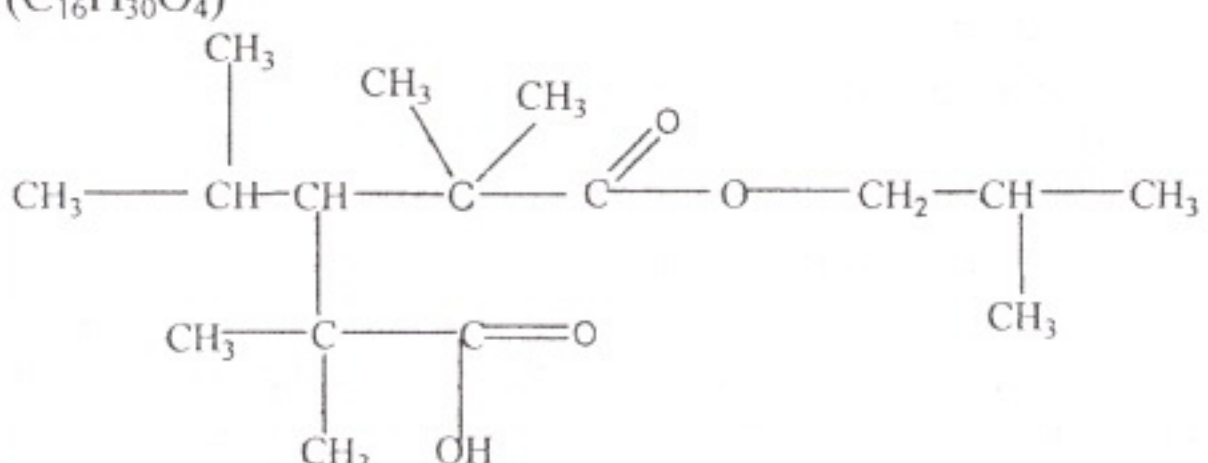
углеводород	Т, °С	К.ч.	Ч.о.	Э.ч.	Выход кислот, %	
					СЖК	ОЖК
н-ундекан	130	46	51	5	3	3
н-ундекан	140	75	113	38	6	5
н-гексадекан	130	68	75	7	8	4
н-гексадекан	140	89	134	45	10	8

Если сравнить данные н-декана с результатами окисления н-ундекана и н-гексадекана, то можно сделать вывод, что чем длиннее цепь углеводородной цепи, тем интенсивнее идет окисление: при идентичных условиях все параметры, указывающие на конверсию, наиболее высокие для гексадекана. Температура 140°С является наиболее приемлемой для окисления предельных углеводородов в жидкой фазе в присутствии фуллерена. Образцы проведенных экспериментов по окислению н-ундекана в присутствии фуллерена, были проанализированы хром-масс-спектрометрией, результаты которого представлены в таблице 5.

Таблица 5.

Продукты из окисления н-ундекана в присутствии фуллерена C_{60}/C_{70}

<p>2(3Н)-Фуранон -5- пропилдигидро ($C_7H_{12}O_2$)</p> 	<p>2(3Н)-Фуранон -5- этилдигидро ($C_6H_{10}O_2$)</p> 
<p>2(3Н)-Фуранон -5- пентилдигидро ($C_9H_{16}O_2$)</p> 	<p>2(3Н)-Фуранон -5- гексилдигидро ($C_{10}H_{18}O_2$)</p> 
<p>Гексановая кислота, 4-гексадецилэфир ($C_{22}H_{44}O_2$)</p> 	<p>Каприловый ангидрид ($C_{16}H_{30}O_3$)</p> 

<p>2(3H)-Фуранон, дигидро-5-пентил ($C_9H_{16}O_2$)</p> 	<p>2(3H)-Фуранон -5- гексилдигидро ($C_{10}H_{18}O_2$)</p> 
<p>Пентановая кислота, 2,2,4-триметил-3-карбоксиизопропил, изобутилэфир ($C_{16}H_{30}O_4$)</p> 	

Таким образом, результаты проведенных аналитических исследований в области окисления некоторых предельных углеводородов в присутствии фуллерена приводят к следующим выводам:

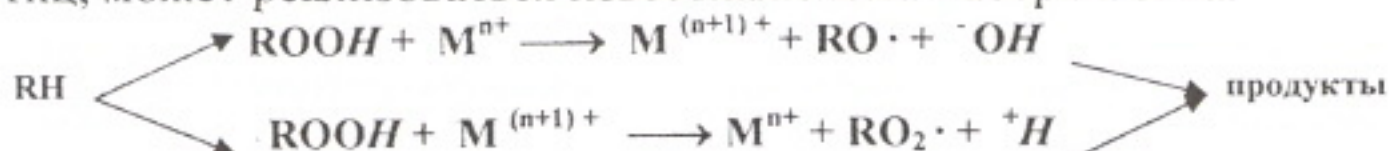
- на активное каталитическое участие фуллерена в процессе жидкофазного окисления;
- образование кислородсодержащих продуктов, а именно спиртов, кетонов, кислот и лактонов;
- присоединение алкильных групп с образованием аналоговых углеводородов;
- рекомбинация промежуточных радикальных фрагментов с образованием продуктов большего молекулярного веса, чем исходный углеводород.

Жидкофазное окисление предельных углеводородов в присутствии фуллерена C_{60}/C_{70} и солей металлов переменной валентности

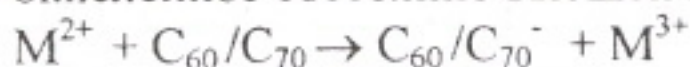
С целью нахождения эффективной каталитической системы для увеличения выхода синтетических кислот при окислении предельных углеводородов молекулярным кислородом в жидкой фазе, представлялось целесообразным использовать фуллерен в сочетании с солями металлов переменной валентности. Механизм этого катализа включает элементарные стадии, характерные для ионных и радикальных реакций, а вовлечение фуллерена, обладающего сильными электроноакцепторными свойствами в эту систему должно было активизировать окислительно-восстановительный потенциал каталитического действия металлов переменной валентности на процесс окисления.

При наличии в системе соединений металлов переменной валентности и

полярной среды, способствующей ионному маршруту образования активных частиц, может реализоваться известная схема Габера-Вейса:



А в случае дополнительного участия фуллерена в системе распад на радикалы может промотироваться облегчением перевода металла переменной валентности в окисленное состояние высшей валентности по реакции



Были проведены исследования по окислению н-декана, н-ундекана и н-гексадекана в присутствии фуллерена $\text{C}_{60}/\text{C}_{70}$ и нафтенатов Co, ZrO, Mn поочередно. Полученные результаты указывают на высокую каталитическую активность фуллерена в реакциях окисления предельных углеводородов в присутствии нафтенатов металлов переменной валентности.

Таблица 7.

Результаты жидкофазного окисления н-декана в отсутствии и присутствии фуллерена $\text{C}_{60}/\text{C}_{70}$ и нафтенатов(Nft.): $\text{Co}(\text{RCOO})_2$, $\text{ZrO}(\text{RCOO})_2$ и $\text{Mn}(\text{RCOO})_2$
 Время реакции = 12 часов, температура - 130°C.

$\text{C}_{60}/\text{C}_{70}$, мас. %	Nft.Co ⁺² , мас. %	Nft.ZrO ⁺² , мас. %	Nft.Mn ⁺² , мас. %	К.ч./ Ч.о./ Э.ч. оксидата, мгКОН/г	n_D^{20}	ρ_4^{20}	Карбоновые кислоты	
							вых. %	К.ч., мгКОН/г
-	-	-	-	16 / - / -	1,4168	0,7531	-	-
0,01	-	-	-	37 / 40 / 3	1,4187	0,7888	2,1	246
-	-	-	0,01	22 / 23 / 1	1,4140	0,7456	1,6	285
0,005	-	-	0,005	54 / 78 / 24	1,4165	0,7520	5,1	299
0,005	0,005	-	-	45 / 54 / 9	1,4180	0,7545	4,5	254
0,005	-	0,005	-	40 / 51 / 11	1,4154	0,7654	4,1	277

Таблица 8.

Результаты окисления н-ундекана в отсутствии и присутствии фуллерена $\text{C}_{60}/\text{C}_{70}$ и нафтенатов переходных металлов. Время реакции – 12 часов.

T, C°	$\text{C}_{60}/\text{C}_{70}$, мас. %	Nft.Co ⁺² , мас. %	Nft.Mn ⁺² , мас. %	К.ч./ Ч.о./ Э.ч. оксидата, мгКОН/г	Общий выход карбоновых кислот, %
130	-	-	-	14 / - / -	-
	0,01	-	-	46 / 51 / 5	6
	-	-	0,01	28 / 32 / 4	4
	0,005	-	0,005	77 / 111 / 34	8
140	-	-	-	34 / 56 / 22	2
	0,01	-	-	75 / 113 / 38	11
	-	-	0,01	52 / 70 / 18	7
	0,005	-	0,005	120 / 211 / 91	15
	0,005	0,005	-	78 / 175 / 97	12

Таблица 9.

Результаты из окисления n- гексадекана в отсутствие и присутствии фуллерена C₆₀/ C₇₀ и нафтенатов переходных металлов. Время реакции – 12 часов.

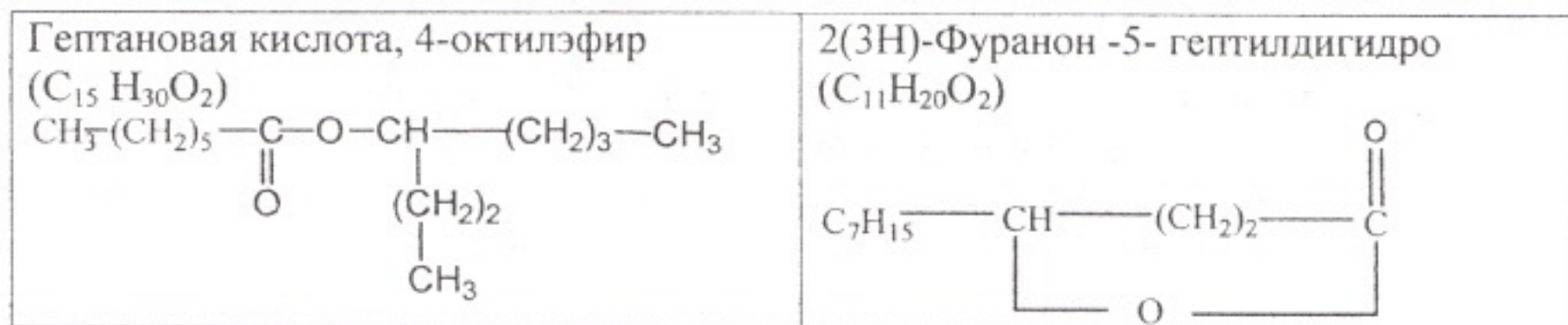
T, C°	C ₆₀ /C ₇₀ , мас. %	Nft.Co ⁺² , мас. %	Nft.Mn ⁺² , мас. %	К.ч./ Ч.о./ Э.ч. оксидата, мгКОН/г	Общий выход карбоновых кислот, %
130	-	-	-	17/-/-	-
	0,01	-	-	68/75/7	12
	-	-	0,01	41/47/6	8
	0,005	-	0,005	100/147/47	18
140	-	-	-	42/65/23	3
	0,01	-	-	89/134/45	18
	-	-	0,01	56/82/26	12
	0,005	-	0,005	140/240/100	28
	0,005	0,005	-	130/200/70	25

Полученные результаты указывают на высокую каталитическую активность фуллерена в реакциях окисления предельных углеводородов нормального строения в присутствии нафтенатов металлов переменной валентности, а также на каталитический эффект применения данной каталитической системы. Также мы наблюдаем, что нафтенат марганца в реакциях окисления в присутствии фуллерена проявляет наибольшую каталитическую активность по сравнению с другими нафтенатами. Результаты работ по окислению n-декана в присутствии нафтената марганца (табл.10), n-ундекана в присутствии фуллерена и нафтената марганца (табл.11) были даны на хром-масс-спектрометрический анализ, где были идентифицированы продукты окисления.

Таблица 10.

Продукты, полученные в результате жидкофазного окисления n-декана в присутствии нафтената марганца.

Декановая кислота (C ₁₀ H ₂₀ O ₂) $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_8-\text{CO}_2\text{H}$	Валериановая кислота, 2-тридецил эфир (C ₁₈ H ₃₆ O ₂) $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-(\text{CH}_2)_{11}-\text{CH}_3$
2(3H)-Фуранон -5- этилдигидро (C ₆ H ₁₀ O ₂) $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}_2\text{H}_5-\text{CH}-(\text{CH}_2)_2-\text{C} \\ \quad \quad \quad \\ \text{O} \quad \quad \quad \text{O} \end{array}$	Гексановая кислота, 4-гексадецилэфир (C ₂₂ H ₄₄ O ₂) $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\underset{\begin{array}{c} (\text{CH}_2)_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}}{\text{CH}}-(\text{CH}_2)_{11}-\text{CH}_3$



Окисление фракции 220-340°С Балаханской нефти в присутствии фуллерена C₆₀/C₇₀

Результаты окисления индивидуальных углеводородов в жидкой фазе навели нас на проведение реакций окисления Балаханской нефтяной фракции 220-340°С в присутствии фуллерена C₆₀/C₇₀ и совместно с нафтенатом марганцем.

Таблица 12.

Жидкофазное окисление фракции 220-340°С Балаханской нефти
Количество взятого сырья - 128 г, температура реакции - 140 °С, поток воздуха 100-120 л/час, продолжительность реакции – 6 часов.

мас % содер. аромат. в сырье	Катали- затор	Содер. катализ., мас %.	К.ч., мгКОН/г	Ч.о., мгКОН/г	Э.ч., мгКОН/г	Выход СНК, %
6	-	-	2,1	-	-	-
6	C ₆₀ /C ₇₀	0,01	9,0	-	-	-
2	C ₆₀ /C ₇₀	0,01	45,3	60	24,7	16
2	C ₆₀ /C ₇₀	0,01	60,0	103,7	43,7	19
	Нафт. Mn	0,4				

Результаты окисления нефтяной фракции 220-340°С Балаханской нефти, указывают на то, что наличие ароматических углеводородов ингибируют процесс, то есть уменьшение количества ароматики в нефтяной фракции от 6 до 2% способствует резкому увеличению окислительной конверсии углеводородов. А также совместное использование фуллерена C₆₀/C₇₀ и нафтената марганца приводит к синергетическому каталитическому эффекту каталитической смеси, где выход СНК составляет 19%.

Исследования многих лет в области окисления нефтяных фракций в присутствии нафтенатов металлов переменной валентности, показали, что эти катализаторы, будучи катализаторами нефтяной основы, легко гомогенизируются с сырьем и наиболее активны в окислении.

Мы предполагаем, что эти реакции могут быть ещё более усовершенствованы, если высушить нафтенат марганца до полного обезвоживания, с дальнейшим использованием его в процессах жидкофазного окисления нефтяных углеводородов.

Таблица 13.

Жидкофазное окисление фракции 220-340 °С Балаханской нефти
в присутствии нафтената марганца и фуллерена C₆₀/C₇₀.

Количество взятого сырья -128 г, 2%- ого содержания ароматики в сырье,
температура реакции - 140 °С, поток воздуха 100-120 л/час.

Катали- затор	Вид катализ.	Содер. катализ., мас %.	Время р-ии, час /	К.ч., мгКОН/г	Ч.о., мгКОН/г	Э.ч., мгКОН/г	Выход СНК, %	Выход ОНК, %
Нафт.Мп	водный	1,5	5,5 (скорость подачи воздуха 300л/ч)	50	-	-	13-16	7-8
Нафт.Мп	обезвож	1,5	3,5	50	125	75	19-22	8,2
Нафт.Мп	обезвож	0,4	6	58	115	57	20-21	6,3
C ₆₀ /C ₇₀	-	0,01	3	53	104	51	21-24	8
Нафт.Мп	обезвож	0,04						

При сравнении результатов экспериментов, мы наблюдаем каталитический эффект использования обезвоженного нафтената металла переменной валентности в реакции жидкофазного окисления нефтяной фракции, а использование его совместно с фуллереном приводит к наилучшему результату процесса окисления, то есть к сокращению многих параметров реакции и с наибольшим выходом конечных продуктов реакции (21-24% выхода СНК). Таким образом, появилась возможность активизировать каталитический потенциал нафтенатов металлов переменной валентности в реакциях жидкофазного окисления нефтяных углеводородов.

Данные результаты являются основой для улучшения известного процесса получения синтетических нефтяных кислот в присутствии нафтената марганца.

Для идентификации продуктов полученных при окислении нефтяной фракции в жидкой фазе, образец полученной синтетической нефтяной кислоты был идентифицирован ИК-спектроскопией. Было установлено, что наблюдаются валентные колебания карбонильных групп, отвечающие полосе поглощения 1700 см⁻¹, а полоса 1400 см⁻¹ отвечает колебаниям связи С-О-Н. О межмолекулярном взаимодействии ОН-групп свидетельствует полоса поглощения в диапазоне 3200-3370 см⁻¹. Полоса поглощения 950 см⁻¹ свидетельствует о присутствии нафтеновых структур в составе синтетических нефтяных кислот, а полосы 2865 см⁻¹, 2920 см⁻¹ и 2950 см⁻¹ соответствуют С-Н валентным колебаниям в СН-, СН₂- и СН₃- группах.

На основании полученных данных составлен материальный баланс реакции жидкофазного окисления фракции 220-340°С Балаханской нефти в присутствии смеси катализаторов нафтенат марганца+фуллерен C₆₀/C₇₀, который представлен в таблице 14.

Таблица 14.

Сводный материальный баланс процесса получения синтетических нефтяных кислот методом окисления фракции 220-340°С Балаханской нефти в присутствии смеси нафтената марганца и фуллерена C_{60}/C_{70} .

Наименование продуктов	количество	
	г	вес. %
Дистиллят фракции Балаханской нефти	150	21,9
Нафтенат марганца	0,055	0,008
Фуллерен	0,011	0,002
Воздух для окисления	45	6,5
NaOH(20% водного раствора)	5,5	0,8
Серная кислота (конц.)	4,8	0,7
Растворитель для промывки (легкий)	180	26,3
Вода для промывки	300	43,79
ИТОГО	685,4	100
Получено		
Наименование продуктов	г	вес. %
Синтетические нефтяные кислоты	31,2	4,6
Реакционная вода	9,8	1,4
Отработанный воздух	43,2	6,3
Сульфат натрия	7,9	1,2
Непрореагировавшие углеводороды	98,6	14,4
Отработанная вода	280,4	40,9
Петролейная часть	192,6	28,0
Потери	21,8	3,2
ИТОГО	685,4	100

Таким образом, в результате исследований, проведенных в данной диссертационной работе по жидкофазному окислению нафтенно-парафиновой фракции, была предложена новая каталитическая система фуллерен C_{60}/C_{70} +обезвоженный нафтенат Mn, позволившая значительно улучшить все параметры процесса получения СНК, положенного в основу технологического регламента по промышленному производству синтетических нефтяных кислот..

Анализ полученных результатов позволяет отметить эффективность использования данной рецептуры приготовления сырьевой смеси для синтеза нафтенновых кислот и рекомендовать в качестве новой каталитической системы для внедрения в промышленном масштабе.

ВЫВОДЫ

1. Показано в принципиальном плане наличие каталитической активности фуллерена C_{60}/C_{70} в реакциях жидкофазного окисления предельных углеводородов (н-декан, н-ундекан и н-гексадекан) и нафтенно-парафинового концентрата из фракции 220-340°С Балаханской нефти. При этом показаны условия реакции и определена оптимальная концентрация катализатора.

2. Определены скорости реакции и периоды индукции при окислении н-декана в присутствии и отсутствии фуллерена C_{60}/C_{70} и показано, что фуллерен в растворимых концентрациях сокращает период индукции и ускоряет реакцию в 3-4 раза.
3. Показано, что катализ окисления предельных углеводородов происходит исключительно в истинном растворе при концентрациях фуллерена 0.01 - 0.02 мас.%. При этом по сравнению с автокатализом реакция ускоряется в 2 и более раз. Увеличение концентрации фуллерена и его выделение в гетерогенную фазу не оказывает никакого влияния на рост кислотного числа, являющегося критерием конверсии при окислении.
4. Установлено, что при сопоставимых концентрациях (0,01 мас.%), каталитическая активность фуллерена сопоставима с активностью известных катализаторов окисления – нафтенатов металлов переменной валентности
5. Проведен анализ возможного механизма каталитического действия фуллерена на основных стадиях цепного процесса окисления и показано, что активация происходит на стадии распада гидропероксидов и дальнейшего превращения молекулярных интермедиатов и свободных радикалов.
6. Для усиления каталитической активности фуллерена использован метод термического удара, позволяющий реализовать способность фуллерена к активации на стадии зарождения цепи и распада гидропероксидов.
7. Реализована способность фуллерена к активации окисляющейся системы за счёт генерации синглетного кислорода при облучении светом с длинами волн в видимой области спектра. При облучении видимым светом реакция окисления н-декана сдвигается в сторону преимущественного образования продуктов со сложноэфирными группами, таких как, алкилфураноны.
8. На основании данных хром-масс-спектрометрии впервые идентифицированы и детально продемонстрированы продукты окисления предельных углеводородов в присутствии фуллерена и его комбинации с нафтенатом марганца.
9. Впервые, при окислении предельных углеводородов использована система нафтенат металла переменной валентности и фуллерен C_{60}/C_{70} (0,005:0,005 мас%). Выявлено, что фуллерен активно участвует в окислительно-восстановительном катализе процесса, приводя к синергическому эффекту от применения двух компонентов. Система фуллерен + нафтенат Mn рекомендована для практического применения.
10. Впервые, при жидкофазном окислении нафтенано-парафинового концентрата дизельной фракции балаханской нефти применена система фуллерен C_{60}/C_{70} + нафтенат Mn в соотношении 0,01:0,4 мас%, в результате которого значительно повышен выход целевых синтетических нефтяных кислот, в частности 19% выхода СНК.
11. Определена высокая каталитическая активность обезвоженных нафтенатов металлов переменной валентности по сравнению с обычно

используемыми. Установлено, что применение обезвоженных образцов нафтената Mn в смеси с фуллереном при концентрации катализаторов в 30 раз меньшей по сравнению с концентрацией водного нафтената Mn+фуллерен приводит к двукратному сокращению времени образования целевых продуктов и повышению выхода СНК на 5-8% по сравнению с показателями известного технологического промышленного получения СНК.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Зейналов Э.Б., Нуриев Л.Г., Алиева А.З. О возможностях катализа окислительных процессов с участием фуллереновых систем / 5-ая Бакинская Международная Мамедалиевская конференция по нефтехимии, г. Баку, 3-6 сентября, 2002, с.230.
2. Зейналов Э.Б., Магеррамова М.Я., Алиева А.З. Двойственная функция фуллеренов в реакциях окисления органических веществ / Тезисы докладов конференции посвященной 95-летию академика М.Ф.Нагиева, сентябрь 2003, Баку, с. 146.
3. Zeynalov E.B., Nuriev L.H., Alieva A.Z., Qarayeva Z.Y., Nəsirova T.Ə. Fulleren-miks C₆₀/C₇₀ - in iştirakı ilə n-dekanın termiki oksidləşməsinin formal kinetik qanunauyğunluqlarının öyrənilməsi / Тезисы докладов конференции посвященной 95-летию академика М.Ф.Нагиева, сентябрь 2003, Баку, с. 147.
4. Patent İ 2007 0124, 05.07.2007. Karbon turşularının alınması. Zeynalov E.B., Nəsiyev T.P., Nuriyev L.Ə., Ələsgərova O.M., Qasımzadə E.Ə., Sədiyeva N.F., Jdan Y.A., Əliyeva A.Z.
5. Зейналов Э.Б., Алиева А.З., Нуриев Л.Г., Гаджиев Т.П., Агаев Б.К. Кинетика аэробного окисления n-декана в присутствии фуллерена C₆₀/C₇₀. // Доклады Национальной Академии Наук Азербайджана, № 5-6, 2003, с.166-169.
6. Зейналов Э.Б., Алиева А.З., Кабеткина Ю.П. (Zeynalov E.B., Alieva A.Z., Kabetkina Yu.P.) Свободнорадикальная полимеризация и окисление с участием фуллеренов (Free-radical polymerization and oxidation with participation of fullerenes) // Процессы нефтехимии и нефтепереработки (Processes of Petrochemistry and Oil Refining), 2004, 3(18), с. 65-73.
7. Зейналов Э.Б., Алиева А.З., Солтанов Р.И., Исмаилов Е.Г., Нуриев Л.Г. Каталитический эффект фуллерена в реакции окисления n-декана // Доклады Национальной Академии Наук Азербайджана, 2004, т LX, 1-2, с.130-133.
8. Zeynalov E.B., Soltanov R.İ., Əliyeva A.Z., Nuriyev L.H., İsmaylov E.H. C₆₀/C₇₀ fullerenin iştirakı ilə aparılan n-dekanın maye fazalı oksidləşmə prosesinin öyrənilməsi // Azərbaycan kimya jurnalı, 2006, 4, s. 130-133.

9. Зейналов Э.Б., Алиева А.З., Агаев Б.К., Ждан Е.А. Использование принципа «термического удара» при окислении н-декана в присутствии фуллерена C_{60}/C_{70} // Доклады Национальной Академии Наук Азербайджана, 2005, т. LXI, 1, с. 105-108.
10. Алиева А.З., Нуриев Л.Г., Садиева Н.Ф., Ахмедбекова С.Ф., Зейналов Э.Б. Окисление н-декана в присутствии фуллерена C_{60}/C_{70} в гомогенной фазе // Доклады Национальной Академии Наук Азербайджана, 2005, т. LXI, 2, с. 86-89.
11. Зейналов Э.Б., Нуриев Л.Г., Алиева А.З. и др. Окисление н-декана при совместном присутствии фуллерена C_{60}/C_{70} и нафтената марганца. / Тезисы докладов 6-ой Бакинской Международной Мамедалиевской конференции по нефтехимии, г. Баку, 2005, 27-30 сентябрь, с. 124.
12. Алиева А.З., Нуриев Л.Г., Кулиев А.Д., Зейналов Э.Б. Окисление н-декана при совместном присутствии фуллерена и нафтената марганца // Процессы Нефтехимии и Нефтепереработки (Processes of Petrochemistry and Oil Refining), 2008, 1(33), с. 16-19.
13. Зейналов Э.Б., Нуриев Л.Г., Агаев Б.К., Алиева А.З., Кабеткина Ю.П. Применение фуллеренов и нано-диоксидов титана в качестве перспективных катализаторов жидкофазного окисления углеводородов до карбоновых кислот // «Neft kimyası və neft emalı prosesləri», Спец. выпуск, 3(30)2007, с. 34-37.
14. Алиева А.З. Окисление фракции 220-340°C Балаханской нефти в присутствии фуллерена / Ümummilli Lider Heydər Əliyevin 85 illik yubileyinə həsr olunmuş Respublika Elmi Konfransının materialları, 7-8 may, 2008, Bakı, s. 127-128
15. Зейналов Э.Б., Алиева А.З., Нуриев Л.Г. Каталитическое окисление н-декана в присутствии фуллерена C_{60}/C_{70} под воздействием видимого света // Химические проблемы, 2008, 2, с. 396-398

Fulleren C_{60}/C_{70} və keçid metal naftenatların iştirakı ilə C_{10} , C_{11} , C_{16} doymuş karbohidrogenlərin, neft fraksiyasının maye fazada oksidləşməsi

XÜLASƏ

Doymuş karbohidrogenlərin (n-dekan, n-undekan, n-heksadekan) maye fazada oksidləşməsi prosesində fulleren C_{60}/C_{70} -in katalitik aktivliyi müəyyən edilib.

Fulleren C_{60}/C_{70} -in iştirakı ilə karbohidrogenlərin maye fazada oksidləşmə prosesində oksigenin udulma sürətinin öyrənilmişdir. Alkanların oksidləşmə prosesində fullerenin təsirinin mümkün yolları araşdırılmışdır.

N-dekanın oksidləşmə prosesində «termiki zərbə» üsulundan istifadə etməklə reaksiyanın sürəti 3-4 dəfə artırılmışdır.

Fulleren C_{60}/C_{70} -in iştirakı ilə görünən işığın təsiri altında n-dekan oksidləşdirilməklə reaksiyanın efirlərin və laktonların əmələgəlməsi istiqamətinə yönəlməsinə nail olunmuşdur.

Fulleren C_{60}/C_{70} və keçid metal naftenatların iştirakı ilə n-dekan, n-undekan, n-heksadekan oksidləşdirilmişdir.

Fulleren C_{60}/C_{70} və keçid metal naftenatların birgə iştirakı ilə Balaxanı neftinin 220-340°C fraksiyasının oksidləşdirilməsi nəticəsində turşuların çıxımı 19% təşkil etmişdir.

Fulleren C_{60}/C_{70} və susuzlaşdırılmış manqan naftenatın iştirakı ilə Balaxanı neftinin 220-340°C fraksiyasının oksidləşdirilməsi nəticəsində turşuların çıxımı 21-24% -dək artmışdır.

Tədqiq olunan reaksiyalardan alınan məhsulların bəzi nümunələri xrom-kütlə-spektroskopiya üsulu ilə müəyyənləşdirilmişdir.

Aliyeva Aygun Zabit gizi

The aerobic oxidation of alkanes C_{10} , C_{11} , C_{16} , oil fraction in the presense of fullerene C_{60}/C_{70} and metalnaphthenates of variable valency in liquid phase.

SUMMARY

The catalytic activity of fullerenes C_{60}/C_{70} in the reaction of liquid phase oxidation of paraffin hydrocarbons (n-decane, n-undecane, n-hexadecane) is determined in this thesis.

The rate of absorption oxygen in the reaction of liquid phase oxidation of n-decane in the presence of fullerene C_{60}/C_{70} is determined.

The possible ways of influence by fullerene on the reaction of oxidation of paraffin hydrocarbons are considered.

In the oxidation process n-decane of with using of method «thermal blow» the rate of reaction is increased up to 3-4 times.

Sequential liquid phase oxidation of n-decane in the presence of fullerene C_{60}/C_{70} by visible light, in which the reaction is directed to the formation of esters.

N-decane, n-undecane, n-hexadecane in the presence of fullerene C_{60}/C_{70} and metalnaphthenates is oxidated.

Sequential liquid phase oxidation of fraction 220-340°C of Balakhany oil in the presence of fullerene C_{60}/C_{70} and in combination metalnaphthenates.

Sequential liquid phase oxidation of fraction 220-340°C Balakhany oil in the presence of dehydration of manganese naphthenate and fullerene C_{60}/C_{70} , where parameters of process is improved and rise asids are 21-24%.

The recovery results of some experiments is identified by chrome-mass-spectrometric analyse.



AZƏRBAYCAN MİLLİ ELMLƏR AKADEMİYASI
AKADEMİK Y.H. MƏMMƏDƏLİYEV ADINA
NEFT-KİMYA PROSESLƏRİ İNSTİTUTU

Əlyazması hüququnda

AYGÜN ZABİT QIZI ƏLİYEVƏ

**FULLEREN C₆₀/C₇₀ VƏ KEÇİD METAL NAFTENATLARIN
İŞTİRAKI İLƏ C₁₀, C₁₁, C₁₆ DOYMUŞ KARBOHİDROGENLƏRİN, NEFT
FRAKSİYASININ MAYE FAZADA OKSİDLƏŞMƏSİ**

İxtisas: 02.00.13 – Neft kimyası

Kimya elmləri namizədi alimlik dərəcəsi
almaq üçün təqdim edilmiş dissertasiyanın

AVTOREFERATI

BAKI – 2008