

UOT 66. 095. 51: 66. 048. 55

**NEFTİN NAFTEN-PARAFİN KARBOHİDROGENLƏRİNİN SİNTETİK NEFT
TURŞULARI QARIŞIĞINA OKSİDLƏSMƏ PROSESİNƏ
Cr- VƏ Mn-ASETİL-ASETONATLARIN KATALİTİK TƏSİRİ****V.M. Abbasov, L.İ. Əliyeva, L.M. Əfəndiyeva, N.N. Babanlı, S.F. Əhmədbəyova
G.Y. Rüstəmli, A.P. Musayeva, A.Q. Quluzadə***AMEA Y.H. Məmmədəliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutu
AZ 1025, Bakı ş., Xocalı pr.30**Fax: (+99412) 490-24-76, E-mail: efendiyevalm7@mail.ru, babanlinermin@gmail.com**Redaksiyaya daxil olub 28.07.2018*

Azərbaycan neftləri qarışıqının 185-329°C temperaturda qaynayan fraksiyasından ayrılmış naften-parafin karbohidrogenlərinin havanın oksigeni iştirakında maye fazada katalitik oksidləşməsi prosesi tədqiq edilmişdir. Oksidləşmə prosesi üçün katalizator kimi Cr- və Mn-asetilasetonatların müxtəlif nisbətlərində qarışığı götürülmüşdür. Müəyyən edilmişdir ki, bu katalizatorların müxtəlif nisbətlərdə qarışığı götürüldükdə sintetik neft turşuları (SNT) və oksiturşular (ONT) qarışıqının çıxımı 35%-ə qədər artır. Alınan turşuların fiziki-kimyəvi göstəriciləri təyin edilmiş və tərkibi İQ spektroskopiyanın köməyi ilə müəyyən edilmişdir.

Açar sözlər: naften-parafin karbohidrogenləri, maye fazada oksidləşmə, oksidləşmə katalizatorları, asetilasetonatlar, xelat komplekslər

Doi.org/10.32737/2221-8688-2019-1-105-111**GİRİŞ**

Hazırda karbohidrogenlərin havanın oksigeni ilə maye fazada oksidləşmə reaksiyaları üçün yeni tip katalizatorların işlənilib hazırlanması sahəsində tədqiqatçılar tərəfindən geniş tədqiqatlar aparılır ki, bu da incə üzvi sintez və neft-kimya sintezi üçün texnologiyanın inkişafında böyük əhəmiyyət kəsb edir [1-3]. Belə ki, karbohidrogenlərin daha effektiv katalizatorların iştirakı ilə maye fazada oksidləşməsi yolu ilə sənaye üçün əhəmiyyətli olan oksigenli üzvi birləşmələr – spirtlər, aldehidlər, efirlər, turşular və s. sintez etmək mümkündür [4-7].

Oksidləşdirici kimi oksigenin istifadəsi reagentləri aktivləşdirmək üçün kənar müdaxiləni tələb edir, belə ki, oksigen zəif oksidləşdiricidir və “yumsaq” şəraitlərdə (aşağı temperatur və atmosfer təzyiqində) reaksiyanı aparmaq qabiliyyətinə malik deyil. Oksigenin təsirini aktivləşdirmək məqsədilə müxtəlif üzvi və qeyri-üzvi liqandlı dəyişkən valentli metal komplekslərdən ibarət katalitik sistemlərdən istifadə edilir [8-10].

Fərdi karbohidrogenlərlə yanaşı, neft karbohidrogenlərinin oksidləşmə prosesi

nəticəsində oksigenli birləşmələrə çevrilməsi təbii xammal olan karbohidrogenlərin effektiv rəşional emal üsullarındandır [11]. Neft karbohidrogenlərinin oksidləşmə prosesi tədqiqatçılar tərəfindən maraqla öyrənilməsinə baxmayaraq, bu sahədə istər nəzəri, istərsə də praktik cəhətdən çox işlər görülməkdədir. Belə ki, təbii neft turşularının geniş tətbiq sahəsinə malik olması və neftin tərkibində onun miqdarının məhdud olması sintetik yolla bu turşuları əvəz edə biləcək məhsulların alınması böyük əhəmiyyət kəsb edir. Bu səbəbdən neft karbohidrogenlərini yeni, daha effektiv katalitik sistemlərin iştirakı ilə oksidləşdirməklə yüksək çıxımla sintetik neft-və oksiturşular qarışıqının alınması olduqca aktual problemdir və bu sahədə geniş tədqiqatlar aparılır [7, 10, 12].

Deiyilənləri nəzərə alaraq, təqdim edilmiş məqalə Mn və Cr asetilasetonatların katalitik iştirakı ilə neft karbohidrogenlərinin oksidləşmə prosesinə həsr edilmişdir. İşin əsas məqsədi neft-kimya sənayesi üçün yararlı xammal olan təbii neft turşularının başlıca əvəzləyicisi sayılan sintetik neft- və

oksitürşular qarışığını (SNT və ONT) almaqdır. Qeyd edək ki, ilk dəfə olaraq, dəyişən valentli metalların asetilasetonla əmələ gətirdiyi xelat kompleksləri neft karbohidrogenlərinin oksidləşmə reaksiyaları üçün katalizator kimi istifadə edilmiş və yüksək nəticələr əldə edilmişdir. Ümumiyyətlə metalların β -diketonatları üzvi reaksiyalarda katalizator kimi, polimer materialların

stabilizatoru kimi, lazer texnikasında və NMR-spektroskopiyada metal-oksid təbəqələrin çökəlməsi üçün dəyişdirici reagentlər kimi və s. geniş tətbiq edilir. Bu baxımdan asetilasetonların neft karbohidrogenlərinin maye fazada oksidləşmə prosesində katalizator kimi istifadəsi böyük əhəmiyyət kəsb edir.

TƏCRÜBİ HİSSƏ

Oksidləşmə prosesini həyata keçirmək üçün xammal olaraq H.Əliyev adına NEZ-dən götürülmüş Azərbaycan neftləri qarışığının 185-329°C-də qaynayan fraksiyası götürülmüşdür. Oksidləşmə prosesindən əvvəl fraksiya sulfolaşma yolu ilə aromatisizləşdirilmişdir. Aromatisizləşmə prosesindən əvvəl və sonra

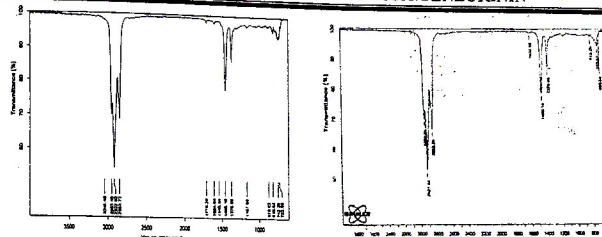
fraksiyaların fiziki kimyəvi göstəriciləri təyin edilmiş və İQ spektrləri çəkilmişdir (cədvəl 1 və şəkil 1). Nümunələrin İQ-spektrləri Almaniyanın BRUKER firmasının istehsal olan ALPHA İQ-Furye spektrometrində çəkilmişdir.

Cədvəl 1. Dizel fraksiyasının aromatisizləşmədən əvvəl və sonra bəzi fiziki-kimyəvi göstəriciləri

Göstəricilərin adı	Dizel fraksiyası	
	Aromatisizləşmədən əvvəl	Aromatisizləşmədən sonra
Orta molekül kütləsi	216	219
20°C-də sıxlıq, kg/m^3	847.4	836.1
Şüasındırma əmsali 20°C, n_D^{20}	1.4704	1.4625
Kinematik özlülük, mm^2/san , 20°C	3.3854	3.4844
Donma temperaturu, °C	Mənfi 38	Mənfi 35
Qaynama temperaturu °C	185-329	220-316
Türşü ədədi (T.ə.), mq KOH/q	2,5	-
Ümumi kütkürd, %	0.0827	0.0201
Aromatik k/h-in miqdarı, %	~17-18	~1

Şəkil 1 (a)-nın İQ spektrinə əsasən alınmışdır: 722 cm^{-1} udulma zolağında $-CH_2$ qrupunun $-C-H$ rabitələrinin riyazi rəqsləri; 1376 cm^{-1} və 1458 cm^{-1} udulma zolağında, uyğun olaraq, CH_3 - və CH_2 - qruplarının $-C-H$ rabitələrinin deformasiya rəqsləri; 2853 cm^{-1} və 2922 cm^{-1} , 2953 cm^{-1} udulma zolağında, uyğun olaraq, CH_3 - və CH_2 - qruplarının $-C-H$ rabitələrinin valent rəqsləri; 742 cm^{-1} , 1604 cm^{-1} əvəz olunmuş benzol həlqəsinin $C-H$ rabitəsinin deformasiya rəqsləri və 3046 cm^{-1} udulma zolağında benzol həlqəsinin $=CH$ qrupunun valent rəqsləri.

Şəkil 1 (b)-yə əsasən qeyd etmək olar ki, İQ spektrində: 722 cm^{-1} udulma zolağında parafin karbohidrogenlərinin $-(CH_2)_n$ qrupunun $-C-H$ rabitələrinin riyazi rəqsləri ($n \geq 6$); 1376 cm^{-1} və 1458 cm^{-1} udulma zolağında, uyğun olaraq, CH_3 - və CH_2 - qruplarının $-C-H$ rabitələrinin deformasiya rəqsləri; 2853 cm^{-1} və 2921 cm^{-1} , 2953 cm^{-1} udulma zolağında, uyğun olaraq, CH_3 - və CH_2 - qruplarının $-C-H$ rabitələrinin valent rəqsləri qeydə alınmışdır.



a) Aromatisizləşmədən əvvəl

b) Aromatisizləşmədən sonra

Şəkil 1. Dizel fraksiyasının aromatisizləşmədən əvvəl (a) və sonra (b) İQ spektrləri

Oksidləşmə prosesi üçün katalizator kimi istifadə edilən Cr- və Mn-asetilasetonatlar ədəbiyyatlardan məlum

metodika üzrə sintez edilmiş [13] və onların struktur xüsusiyyətləri müasir spektroskopik cihazların köməyi ilə təyin edilmişdir.

MÜZAKIRƏLƏR VƏ NƏTİCƏLƏR

Katalitik oksidləşmə prosesi barbotaj götürüldükdə müsbət nəticələr əldə olunduğundan, qarışıq şəklində onlar həmin qatılıqda sınaqdan keçirilmişdir. (Belə ki, Cr- və Mn-asetilasetonatların hər birinin xammala nəzərən miqdarı 0.2% kütlə götürüldükdə alınan SNT+ONT-nin çıxımı uyğun olaraq, 19.3% və 24% təşkil edir). Alınmış nəticələr cədvəl 2-də təqdim edilmişdir.

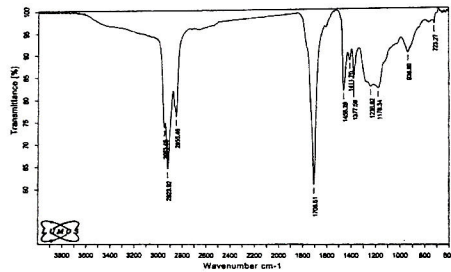
Cədvəl 2. Cr və Mn duzlarının müxtəlif nisbətlərdə qarışığı iştirakında naften-parafin konsentrasiyasının oksidləşmə prosesinin nəticələri ($t=135-140^\circ C$, havanın veriləmə sürəti 300 l/kq-saat, katalizatorun xammala nəzərən miqdarı 0.2% kütlə, reaksiya müddəti 5 saat)

№	Katalizatorun adı	Oksidatın t.ə. mqKOH/q	SNT		ONT		SNT+ONT	
			Çıxım, %	T.ə./E.ə. mqKOH/q	Çıxım, %	T.ə., mqKOH/q	Çıxım, %	
1	Cr(asas) ₃ :Mn (asas) ₂ =1:1	60.2	10.8	147.6	22.8	16	118.6	26.8
2	Cr(asas) ₃ :Mn (asas) ₂ =2:1	61.1	11.1	151.2	23.4	15.8	116.4	26.9
3	Cr(asas) ₃ :Mn (asas) ₂ =3:1	63.8	15	176	22	20	145.4	35

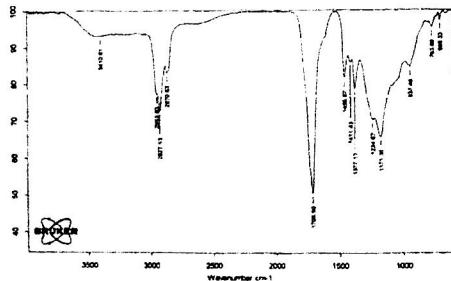
Cədvəl 2-dən görünür ki, ən yaxşı nəticə SNT+ONT-nin çıxımı 35% təşkil edir. Bu isə 3-ü nümunə ilə alınmışdır. Belə ki, zaman digər nümunələrlə müqayisədə ən yüksək

nəticədir. Belə ki, birinci nümunədə SNT+ONT-nin çıxımı 26.8%, ikinci nümunədə 26.9% təşkil etdiyi halda, üçüncü nümunədə 35% çıxımla SNT+ONT qarışığı alınmışdır. Cədvəla əsasən qeyd etmək olar ki, 3-cü nümunədə həm SNT-nin, həm də ONT-nin turşu ədədləri də maksimum qiymətlər alır (176 mEqKOH/q və 145,4 mEqKOH/q). Ümumiyyətlə, Cr və Mn asetilasetonatları qarışığı şəklində götürüldükdə katalitik aktivlik nəzərə çarpacaq dərəcədə artır və onları ayrı-

ayrılıqda götürüldükdə alınan nəticələrə nisbətən, bu halda alınan turşuların çıxımı daha da yüksək olur. Deyilənləri ümumiləşdirərək qeyd etmək olar ki, katalizatorlar qarışığı iştirakında oksidləşmə prosesi aparılıqda, ən optimal variant kimi üçüncü nümunəni qəbul etmək olar. Cr(asas)₃:Mn(asas)₂=3:1 götürüldükdə alınan SNT-nin və ONT-nin İQ spektrləri şəkil 2-də təqdim edilmişdir.



a) SNT-nin İQ spektri



b) ONT-nin İQ spektri

Şəkil 2. Cr(asas)₃:Mn(asas)₂=3:1 götürüldükdə alınan SNT-nin (a) və ONT-nin (b) İQ spektrləri

SNT-nin İQ spektrinə əsasən alınmışdır (şəkil 2 (a)): 723 sm⁻¹, 1377 sm⁻¹, 1458 sm⁻¹ udulma zolağında CH₃ və CH₂ qruplarının C-H rabitəsinin deformasiya və 2855 sm⁻¹, 2923

sm⁻¹ udulma zolağında isə həmin qrupların C-H rabitəsinin valent rəqsləri, 1706 sm⁻¹ udulma zolağında turşunun C=O əlaqəsi, 1178 sm⁻¹, 1238sm⁻¹ udulma zolağında C-O əlaqəsi, 936 sm⁻¹, OH qrupunun O-H əlaqəsi.

ONT-nin İQ spektrinə əsasən alınmışdır (şəkil 2 (b)): turşuya aid olan 937, 1708 sm⁻¹ udulma zolaqları, 1234 sm⁻¹ turşuya aid C-O rabitəsinin valent rəqsləri, 1171 sm⁻¹ spirtə aid olan C-O rabitəsinin valent rəqsləri və 3000-

3500 sm⁻¹ (3410 sm⁻¹ maksimum ilə) turşuya və spirtə aid olan OH qrupunun O-H rabitəsinin valent rəqsləri.

Naften-parafin karbohidrogenlərinin maye fazada katalitik oksidləşməsi zamanı ən yaxşı nəticə katalizatorlar qarışığını 3:1 nisbətində götürüldükdə alındığı üçün bu halda prosesin katalizatorlar qarışığının müxtəlif qatılıqlarından və zamandan asılılığı da tədqiq edilmişdir (cədvəl 3).

Cədvəl 3. Cr(asas)₃:Mn(asas)₂=3:1 qarışığının katalitik iştirakı ilə naften-parafin konsentratının oksidləşmə prosesinin katalizatorun qatılığında və zamandan asılılığının nəticələri

Katalizatorun xammala görə miqdarı, %	Oksidat		SNT		ONT		SNT+ONT
	T.Ə, mEqKOH/q	Çıxım, %	T.Ə, mEqKOH/q	Çıxım, %	T.Ə, mEqKOH/q	Çıxım, %	Çıxım, %
5 saat sonra							
0.1	58.91	97.7	150	13	148	15	28
0.2	63.8	95	176	15	145.4	20	35
0.3	63.2	96	150.5	15	130.2	14	29
0.4	63	95.6	140.9	14.2	122.6	14	28.2
0.5	61.8	95.2	138.5	13.5	125.8	14.2	27.7
6 saat sonra							
0.3	64	94.8	145.2	12.2	116.2	16.8	29
0.5	65	94.2	144.5	12	115.7	16.5	28.5

Cədvəl 3-dən görünür ki, proses zamanı itki az olur. Belə ki, bu zaman alınan oksidatın (oksidat - oksidləşmə prosesi zamanı alınan oksigenli birləşmələr və reaksiyaya daxil olmayan karbohidrogenlər qarışığıdır) çıxımı 94-97.7% intervalında qiymətlər alır.

Katalizatorun qatılığında asılı olaraq prosesin gedişinə nəzarə etsə, görünür ki, bu zaman reaksiya müddəti 5 saat götürüldükdə ən yüksək nəticələr katalizatorun xammala nəzərə alın 0.2% kütlə qatılığında alınmışdır.

NƏTİCƏ

Beləliklə, neft karbohidrogenlərinin havanın oksigeni ilə asetilasetonatların katalitik iştirakında maye fazada oksidləşməsi zamanı sənaye əhəmiyyətli sintetik neft və oksitürşülər qarışığının yüksək çıxımla alınması

mümkündür və bu zaman optimal şərait belədir: reaksiya müddəti 5 saat, katalizator Cr(asas)₃-in Mn(asas)₂-la 3:1 kütlə nisbətində qarışığı (xammala nəzərə alın 0.2% kütlə)

REFERENCES

- Papahagi L., Ponoran I., Parausanu V. N-alkanes liquid-phase oxidation with molecular-oxygen in the presence of some synergetic catalyts mixtures. *Revista de Chimie*. 1994, vol. 45 (12), pp. 1057-1061.
- Yamaguchi K., Mizuno N. Heterogeneously catalyzed liquid-phase oxidation of alkanes and alcohols with molecular oxygen. *New Journal of Chemistry*. 2002, vol. 26 (8), pp. 972-974.

3. Tashmukhambetova J.H., Shokorova L.A., Sokolova V.V. et al. New nanoscale catalysts for the oxidation of hydrocarbons with oxygen based on metal complexes. *Chemical Bulletin of Kazakh National University*. 2012, no.4, pp. 29-37.
4. Litvintsev I.Yu. Oxidation processes in industrial organic chemistry. *Soros Educational Journal*. 2004, vol. 8, no. 1, pp. 24-31.
5. Akkihebbal Krishnamurthu Suresh, Man Mohan Sharma, Tamarapu Sridhar. Engineering Aspect of Industrial Liquid Phase Air Oxidation of Hydrocarbons. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2000, vol. 39, no. 11, pp. 3958-3997.
6. Abbasov V.M., Efendiyeva L.M., Zeynalov E.B. et al. Synthesis of synthetic naphthenic acids by catalytic oxidation of naphthenic hydrocarbons of baku oils in a liquid phase. *Chemical Problems*. 2010, no. 2, pp. 258-262.
7. Aliyeva L.I., Afandiyeva L.M., Abbasov V.M. et al. Study of oxidation process of naphthene-paraffinic concentrate in the presence of the reduced graphene oxide modified by different Mn salts. *Processes of petrochemistry and oil-refining*. 2017, vol.18, no. 3 (65), pp. 202-214.
8. Kuznetsova N.I., Kuznetsova L.I., Kirillova N.V. et al. Oxidation of hydrocarbons with molecular oxygen with the participation of peroxide compounds formed in situ. *Kinetics and Catalysis*. 2005, vol. 46, no. 2, pp. 219-232.
9. Liang Xuebo, Hu Boyu, Yuan Yongjun et al. Optimization of aerobic oxidation of cyclohexane catalyzed by metalloporphyrins. *J. Chem. Ind. And End. (China)*, 2007, vol. 58, no. 3, pp. 794-798.
10. Afandiyeva L.M., Abbasov V.M., Ismailov E.H., Nuriyev L.G., Suleymanova S.A., Aliyeva N.M. Liquid-Phase Oxidation of Naphthenic Petroleum Hydrocarbons in the Presence of Chromium and Cobalt Nanocomplexes. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 2017, vol. 57, no. 6, pp. 373-379.
11. Efendiyeva L.M. Study of the process of liquid-phase oxidation of individual and petroleum hydrocarbons. The works of young scientists, 2015, no. 11, pp. 51-58.
12. Efendiyeva L.M., Abbasov V.M., Alyeva L.I. et al. Synthesis of Synthetic Petroleum Acids Based on Naphthene-Paraffinic Concentrate in the Catalytic Presence of Reduced Graphene Oxide. *Processes of petrochemistry and oil-refining*, 2016, vol. 17, no. 4 (65), p. 302-315.
13. Glidewell C. Metal Acetylacetonate Complexes: Preparation and Characterisation. /In *Inorganic Experiments*, Third Edition, Woolins, D., Ed.; Wiley VCH: Weinheim, Germany, 2010, pp. 109-119.
14. Abbasov V.M., Aliyeva L.I., Efendiyeva L.M., Nuriev L.G., Abbasov M.M. Synthesis of naphthenic acids by liquid-phase oxidation of naphthenic concentrates with oxygen in the presence of salts and complexes of transition metals. *Catalysis in Industry*. 2014, no.6, pp.28-32.

CATALYTIC EFFECT OF Cr- AND Mn- ACETYLACETONATES ON OXIDATION OF NAPHTHENE-PARAFFIN HYDROCARBONS INTO SYNTHETIC PETROLEUM ACIDS

V.M. Abbasov, L.I. Aliyeva, L.M. Afandiyeva, N.N. Babanly, G.Y. Rustamly, S.S. Ahmadbayova, A.P. Musayeva, A.G. Guluzade

Y.H. Mammadaliyev Institute of Petrochemical Processes of ANAS
30, Khojaly ave., Az 1025, Baku, Azerbaijan
e-mail: efendiyevalm7@mail.ru, babanlinermin@gmail.com

Catalytic oxidation process of the naphthene-paraffinic hydrocarbons, extracted from the fraction of Azerbaijan oils mixture boiling at 185-329°C has been studied in the presence of atmospheric oxygen in liquid phase. A mixture of Cr- and Mn-acetylacetonates in various ratios had first been used as a catalyst in the oxidation process. The catalytic oxidation process lasted for 5 hours at a temperature 135-140°C in

a barbotage type reactor in the presence of air oxygen. It found that the use of the mixture of these catalysts in various ratios contributes to the increase of the yield synthetic petroleum acids (SPA) and oxyacids (OPA) yields up to 35% (yield of SPA – 15%, OSPA – 20%). Dependence of the yield of the obtained synthetic oil acids and oxyacids on the concentration of catalyst, temperature and time was studied and physical-chemical properties of obtained acids identified, as well as structural properties determined by IR spectroscopy.

Keywords: naphthene-paraffinic hydrocarbons, liquid phase oxidation, oxidation catalysts, acetylacetonates, chelate complexes

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ Cr- И Mn- АЦЕТИЛАЦЕТОНАТОВ НА ОКСИДЕНИЕ НАФТЕНО-ПАРАФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ В СИНТЕТИЧЕСКИЕ НЕФТЯНЫЕ КИСЛОТЫ

V.M. Abbasov, L.I. Aliyeva, L.M. Efendiyeva, N.N. Babanly, G.Y. Rustamly, S.S. Ahmadbayova, A.P. Musayeva, A.G. Guluzade

Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г. Мамедалиева
Национальной АН Азербайджана
AZ 1025, просп. Ходжалы, 30,
e-mail: efendiyevalm7@mail.ru, babanlinermin@gmail.com

Изучен процесс жидкофазного каталитического окисления нафтенно-парафиновых углеводородов, выделенных из фракции 185-329°C смеси азербайджанских нефтей, в синтетические нефтяные кислоты. Смесь ацетилацетонатов Cr- и Mn- в различных соотношениях впервые была использована в процессе окисления в качестве катализатора. Процесс каталитического окисления реализуется в течение 5 часов при температуре 135-140°C в реакторе барботажного типа кислородом воздуха. Установлено, что применение смеси этих катализаторов в различных соотношениях способствует повышению выхода синтетических нефтяных кислот (СНК) и оксикислот (ОНК) до 35% (выход СНК – 15%, ОНК – 20%). Изучена зависимость выхода синтетических нефтяных кислот и оксикислот от концентрации катализатора, температуры и времени реакции и определены физико-химические свойства полученных кислот, а также структурные особенности с помощью ИК-спектроскопического метода анализа.

Ключевые слова: нафтенно-парафиновые углеводороды, жидкофазное окисление, катализаторы окисления, ацетилацетонаты