

Ultrasəsli emal olunan $(RCOO)_2Ni$ -in katalitik iştirakı ilə tetradekanın mayefazalı aerob oksidləşməsi

Ü.Ə. Kərimova k.ü.f.d.

Neft-Kimya Prosesləri İnstitutu

Açar sözlər: aerob mayefazalı oksidləşmə, tetradekan, nikel(II) naftenat, ultrasəsli emal, sintetik yağ turşuları, katalizator.

DOI.10.37474/0365-8554/2021-9-42-46

e-mail: kerimova-ulya@rambler.ru

Жидкофазное аэробное окисление тетрадекана при каталитическом присутствии $(RCOO)_2Ni$, обработанного ультразвуком

У.А. Керимова, д.ф.х.н.
Институт нефтехимических процессов

Ключевые слова: жидкофазное аэробное окисление, тетрадекан, никель наftenат, ультразвуковая обработка, синтетические жирные кислоты, ультразвуком обработанный катализатор.

Приведены результаты жидкофазного аэробного окисления тетрадекана при каталитическом присутствии обработанной ультразвуком никелевой соли, синтезированной на основе природных нефтяных кислот. В итоге исследований было определено, что ультразвук способствует увеличению рентабельности и продуктивности процесса ~ в 2 раза, а также уменьшению продолжительности реакции в 2 раза. Представлены ИК спектры синтетических и оксинтетических жирных кислот.

Fluid-phase aerobic oxidation of tetradecane in the presence of $(RCOO)_2Ni$ treated via ultrasound

U.A. Kerimova, PhD in Ch.Sc.
Institute for Petrochemical Processes

Keywords: fluid-phase aerobic oxidation, tetradecane, nickel naphthenate, ultrasound treatment, synthetic fatty acids, catalyst treated via ultrasound.

The paper presents the results of fluid-phase aerobic oxidation of tetradecane in the presence of ultrasound treated nickel salt synthesized on the natural oil acids. In the results of the studies it was defined that the ultrasound contributes to the increase of profitability and productivity of the process ~twice, as well as to the reduction of reaction durability twice. IR-spectrums of synthetic and oxysynthetic fatty acids are presented as well.

Üzvi maddələrin, xüsusilə neft karbohidrogenlərinin aerob oksidləşməsi prosesləri elm və istehsalatda mühüm yer tutur. Üzvi kompozisiyaların – mineral yağ, plastik kütlə, karbohidrogen, dərman preparatı, yeyinti məhsulu, parfümer maye, sellüloza və s. kimi substratların oksidləşmə məhsullarına çevrilmələri məsələləri dünya elmində iki qlobal cərəyan istiqamətində inkişaf etməkdədir: birinci istiqamət – üzvi maddələrin arzu olunan aerob oksidləşməsi və onların nəticəsində qiymətli oksigen saxlayan maddələrin alınması; ikinci istiqamət – aerob oksidləşmə prosesində substratda baş verən arzu olunmayan çevrilmələr və bu prosesin qarşısının alınması yollarıdır. İkinci istiqamət üzrə aparılan tədqiqatlara maddələrin yüksək temperatur, dağıdıcı şüalar, aqressiv mühit, qüvvətli oksidləşdiricilər, atmosferin ziyanlı təsirlərindən qorumaq üçün xammalın məqsədli emalı, eləcə də substratların stabilliyini təmin edən (müxtəlif protektorları, stabilizatorları və konservantları) effektiv qoruyucuların tətbiqini aid etmək olar.

Məqsədli məhsulların əldə edilməsi üçün oksidləşmə reaksiyasının gedişinə münasib şəraitin, oksigenin verilmə təzyiqi, müxtəlif katalitik sistemlərin seçimi, zaman və temperatur rejimi, reaktorların konstruksiyası, fiziki metodların reallaşdırılması və digər faktorların təmin edilməsidir. Yeni təsir üsullarından olan ultrasəs geniş istifadə olunmaqdadır [1]. Ultrasəs kavitasiya (USK) qurğusu elektrik gərginliyinin və ya cərəyanın lazımı dalğaları bərk maddənin səthində mexaniki dalğalara çevrilməsini və ətraf mühitə akustik dalğaların yayılmasını gerçəkləşdirərək hissəciklərin dispersləşməsinə şərait yaradır. Son

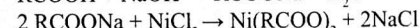
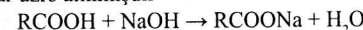
illərdə aparılan elmi tədqiqatlarda ultrasəsli emal olunan metalsaxlayan karbon nanohissəciklər neft fraksiyalarının oksidləşməsində tətbiq edilmiş və məqsədli sintetik neft turşularının yüksək çıxımla alınmasına nail olunmuşdur. Digər işdə, müəlliflər metal naftenatların katalitik iştirakı ilə undekanın mayefazalı oksidləşməsi prosesində reaksiyanın sürətlənməsini ultrasəsin təsiri ilə bağlı olduğunu göstərmişlər [3].

İşin məqsədi təbii neft turşusu əsasında alınan Ni naftenatın ultrasəsli emal edilməsindən sonra uzunzəncirli karbohidrogenin (tetradekan) mayefazalı aerob oksidləşməsində katalizator kimi istifadə imkanlarının araşdırılması və ultrasəsin karbohidrogenin oksidləşməsi prosesinə təsirinə öyrənilməsidir.

Ekspərimental hissə

Turşu adədi 230–280 mq KOH/q olan təbii neft turşuları (H.Əliyev adına NEZ), götürülərək, heksan, heptan və ya yüngül benzində həll edilmiş (1:3, 1:4 və ya 1:5 kütlə nisbətində), neytrallaşana qədər 35–40 %-li NaOH məhlulu əlavə edilmiş və 30 dəq. ərzində reaksiya məhsulu 40 °C-də qarışdırılmışdır. Daha sonra $NiCl_2$ duzu quru və ya məhlul halında hissə-hissə mühiyə əlavə edilərək 3 saat ərzində qarışdırılır. Proses başa çatdıqdan sonra reaksiya məhsulu ayırıcı qıfıdan keçirilir və alt təbəqə (sulu məhlul) ayrılır [2]. Qeyd edək ki, bu üsulla alınan duzun tərkibində qeyri-üzvi anionlar qalmır və alınan duz mineral yağlarda daha yaxşı həll olur.

Tərkibinə Ni metalının daxil olduğu təbii naften turşularının duzu aşağıda göstərilən reaksiyalar üzrə alınmışdır



Reaksiyalar nəticəsində alınan məhsulların infraqırmızı spektrləri “Thermo Scientific”-Nicolet İS10 İQ (Furye) (rəqş diapazonu = 400–4000 sm^{-1}) spektrometrində çəkilmişdir.

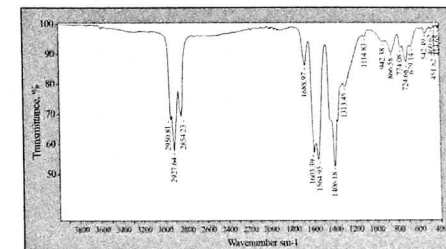
$(RCOO)_2Ni$ katalizatoru “Hielscher” (Ultrasound Technology, Almaniya istehsalı) markalı kavitatoru vasitəsilə karbohidrogenə ultrasəsli emal edilmişdir (şəkil 1). Kavitasiya prosesi UP200St (AMEA NKPI) 20–100 % amplitudun dəyişməsində, impuls iş sikli $V_{san} = 0.1–0.9$ dəyişərək, ultrasəsin 200W (Power) verim gücündə aparılmışdır. Ultrasəs dalğaları – yüksək tezlikli dalğalar olub, diapazonu 20000 Hz-dən 1000000000 Hz-ə qədər yüksələ bilər. Bizim istifadə etdiyimiz kavitasiya qurğusunun gücü 26 kHz-ə bərabərdir (şüşə sanatrod – S26d40,

d-40, amplitud – 9 μm).

Ultrasəsli emal olunan Ni naftenatın katalitik iştirakı ilə tetradekanın mayefazalı aerob oksidləşməsi laborator qurğuda həcmi 240.21 sm^3 olan barbotaj tipli şüşə reaktorda aparılmışdır [4].

Müzakirə və nəticə

Təbii neft turşusu əsasında sintez olunan $(RCOO)_2Ni$ katalizatorunun İQ spektri şəkil 1-də təsvir edilmişdir.



Şəkil 1. $(RCOO)_2Ni$ katalizatorunun İQ-spektri

Spektrdə 724 sm^{-1} – CH_2 qrupunun C-H rabitəsinin riyazi rəqsi; 1313, 1406 sm^{-1} – CH_3 və CH_2 qruplarının C-H rabitəsinin deformasiya rəqsi; 2854, 2921, 2950 sm^{-1} – CH_3 və CH_2 qruplarının C-H rabitəsinin valent rəqsi; 1564, 1603 sm^{-1} – COO- (karboksilat) qrupunun C-O əlaqəsi; 1688 sm^{-1} – C=O əlaqəsi; 1406 sm^{-1} – sahəsindəki udma zolağı, həm də karboksilat qrupunun C-O əlaqəsi təsvir edilmişdir (bax: şəkil 1). Spektrin analizi göstərir ki, naften turşusuna xas olan udma zolağı (1708 sm^{-1}) itir, duzun əmələ gəldiyini göstərən yeni udma zolaqları (1564 və 1603 sm^{-1}) əmələ gəlir.

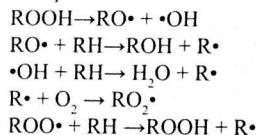
Parafin karbohidrogenlərinin quruluşuna ultrasəs kavitasiyasının təsirinə öyrənilməsi məqsədilə naftenat katalizatoru, otaq temperaturunda $T = 25$ °C, 1-10 dəq. müddətində ultrasəs dalğaları ilə emal olunmuş və nümunələr infraqırmızı spektroskopik analiz üsulu ilə tədqiq edilmişdir. Nəticədə məlum olmuşdur ki, otaq temperaturunda, 10 dəq. müddətində ultrasəs karbohidrogenin quruluşuna heç bir təsir göstərmir. Analiz olunan nümunələrin İQ-spektrləri (ilkin nümunə – parafin karbohidrogeni və USK ilə emal olunan) üst-üstə düşür [5]: 721 sm^{-1} – CH_2 qrupunun C-H rabitəsinin riyazi rəqsi; 1303, 1341, 1378, 1465 sm^{-1} – CH_3 , CH_2 qruplarının C-H rabitəsinin deformasiya rəqsi; 2853, 2872, 2921, 2956 sm^{-1} – CH_3 , CH_2 qruplarının C-H rabitəsinin valent rəqsinə aid olduğu bildirilir.

Təzyiq, MPa	Katalizatorun miqdarı, %	Ultrasəs kavitasiya, daq.	Reaksiyanın aparılma müddəti, saat	Oksidləşmə, turşu ədədi, mq KOH/q	SYT		OSYT	
					Cıxım, %	Turşu ədədi, mq KOH/q	Cıxım, %	Turşu ədədi, mq KOH/q
4	-	-	12	41.2	1.8	-	0.5	-
4	0.4	-	12	76.0	6.6	141.5	8.1	149.6
2	0.4	1.0	5.5	120.3	9.0	150.9	15.9	146.1

USK ilə emal olunan Ni naftenatın katalitik iştirakı ilə tetradekanın mayefazalı aerob oksidləşməsi nəticələri cədvəldə verilmişdir.

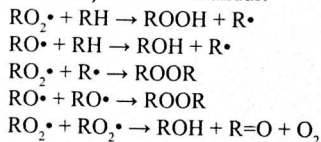
Aparılan tədqiqatlar nəticəsində məlum olub ki, tetradekanın mayefazalı aerob oksidləşməsində, avtorəjim şəraitində, 12 saat müddətində, yüksək nəticə alınır. Lakin $(RCOO)_2Ni$ katalizatoru bu sistemə daxil edildikdə oksidləşmə reaksiyasının sürətlənməsi baş verir, USK tətbiq edildikdə isə son məhsulların çıxımı daha da artır. Nəzərə almaq lazımdır ki, 100 MPa gücünə qədər təzyiq yaradan akustik kavitasianın təsiri, şok dalğalar növünə aid olduğu halda mikrometr səviyyəsində olan kolloid hissəciklərin dağılmasına yetərli mexaniki gücdür [6].

Fərdi parafin karbohidrogenlərinin maye fazada molekulyar oksigenin iştirakı ilə oksidləşməsi, ilk növbədə, $R\cdot$ və $RO\cdot$ radikalının əmələ gəlməsi ilə müşahidə olunur, sonra isə zəncirin şaxələnməsi baş verir.



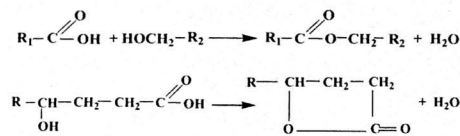
$R\cdot$ – aktiv radikal olaraq oksigeni özünə tez bir zamanda birləşdirməyə qadirdir. Karbohidrogenlərin C-H rabitəsinin aktivliyi xeyli fərqləndiyi üçün oksidləşmə zamanı $R\cdot$ – radikalın “ötürücü” rolunu oynaması da istisna deyil.

Reaksiya zamanı yeni əmələ gələn karbohidrogenlər də, ilkin xammal kimi, oksidləşmə zamanı yeni radikalın yaranmasına səbəb ola bilər və hidroperoksidlərin əmələ gəlməsi zamanı, oksidləşmə reaksiyasında yenidən $R\cdot$, $RO\cdot$ və $RO_2\cdot$ kimi radikalın yaranır və onların da oksidləşmə sistemində iştirakı mümkündür:

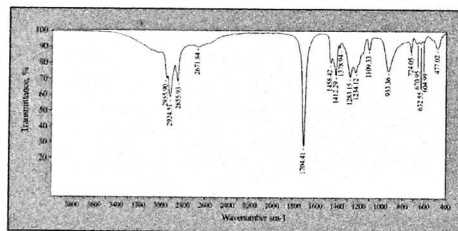


Həmçinin digər reaksiyaların da getməsi istisna olunmur. Oksidləşmə reaksiyası daha dərin getdikdə müxtəlif radikalın və reaksiya məhsul-

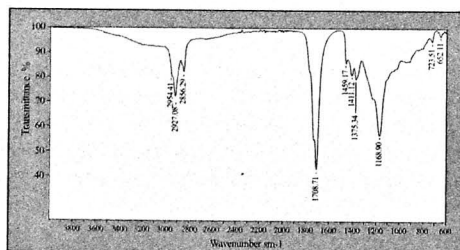
larının arasında daha qəliz reaksiyalar gedə bilər. Burada oksitürşuların yüksək dərəcədə çıxımı müşahidə edilərək furanonların da əmələ gəlməsi istisna olunmur [7]. Nəzəriyyəyə görə oksidləşmənin vaxtı artanda efir ədədi yüksəlir, bu da sistemdə turşularla spirtlərin qarşılıqlı əlaqəsi nəticəsində baş verir [1]. Həmçinin γ - β - oksitürşuların parçalanmasından laktonların da əmələ gəlməsi mümkündür.



Havanın oksigenilə karbohidrogenlərin oksidləşməsi prosesinin dəqiq mexanizmi və ya kimyası bu gün tam tədqiq olunmayıb, hazırda göstərilən mexanizmlər kimyaçıların fərziyyəsi olub, spektral və metodik analizlərlə funksional qrupların aşkarlanması ilə izah edilir (şəkil 2).



Şəkil 2. SYT-nin İQ spektri



Şəkil 3. OSYT-nin İQ spektri

Parafin karbohidrogenin oksidləşməsi nəticəsində alınan sintetik yağ turşularının (SYT) infraqırmızı spektri çəkilmiş və aşağıdakı siqnallar qeydə alınmışdır: 724 cm^{-1} – CH_2 qrupunun CH rabitəsinin riyazi rəqəsi; 933 cm^{-1} – karbon turşusunun COOH qrupu; 1109, 1234, 1283 cm^{-1} – C-O əlaqəsi; 1378, 1412, 1458 cm^{-1} – CH_3 , CH_2 və CH qruplarının C-H rabitəsinin deformasiya rəqələri; 2855, 2924, 2955 cm^{-1} – CH_3 , CH_2 və CH qruplarının CH rabitəsinin valent rəqələri; 1704 cm^{-1} – karbon turşusunun COOH qrupunun C = O rabitəsi; 2671 cm^{-1} – COOH qrupuna uyğun udma zolağı (şəkil 3).

Oksisintetik yağ turşularının (OSYT) infraqırmızı spektrinə nəticələrinə görə: 723 cm^{-1} – CH_2 qrupunun C-H rabitəsinin riyazi rəqəsi; 1168 cm^{-1} – C-O əlaqəsi; 1375, 1411, 1459 cm^{-1} – CH_3 , CH_2 , CH qruplarının C-H rabitəsinin deformasiya rəqəsi; 1708 cm^{-1} – C=O əlaqəsi; 2856, 2927, 2954 cm^{-1} – CH_3 , CH_2 , CH qruplarının C-H rabitəsinin valent rəqəsinə aiddir.

Beləliklə, ultrasəsle emal olunmuş $(RCOO)_2Ni$ katalizatoru tetradekanın oksidləşməsində yüksək katalitik aktivlik nümayiş etdirir və oksigen tərkibli birləşmələrin az vaxtda alınmasına imkan yaradır.

Ədəbiyyat siyahısı

1. Киселев Е.С., 2003. Интенсификация процессов механической обработки использованием энергии ультразвукового поля: уч. пос., Ульяновск, с. 191.
2. Алиева А.З., Ибрагимов Х.Д., Исмаилов Э.Г., Амиров Ф.А., Алиева Н.М., 2019. Effect of ultrasonic treatment of nanostructured Mn-containing catalyst for the oxidation of petroleum hydrocarbons // Theoretical and Experimental Chemistry, v. 55, № 4, pp. 287-292.
3. Kerimova U.A. Ultrasound effect on catalytic activity of chromium salt of petroleum acids in the process of aerobic oxidation of n-undecane // Journal Processes of Petrochemistry and oil Refining, 2020, v. 21, № 3, pp. 372-377.
4. Zeynalov E., Friedrich J., Aliyeva A. et al., 2013. Plasma-chemically brominated single-walled carbon nanotubes as novel catalysts for oil hydrocarbons aerobic oxidation // Applied Catalysis A: General, Elsevier, 454, pp. 115-118.
5. Керимова У.А., Алиева А.З., Ибрагимов Х.Д., Аббасов В.М., Алиева Н.М. Влияние ультразвуковой кавитации на структуру парафинового углеводорода // “Müasir kimyanın problemləri və inkişaf tendensiyaları” Respublika elmi-praktiki konfrans, Qərbi Kaspi Universiteti, 2020.
6. Маргулис М.А., 1986. Звукохимические реакции и сонолюминесценция. – М.: Химия, с. 47-53.
7. V. Abbasov, A. Aliyeva, U. Karimova. Liquid-phase aerobic oxidation of n-pentadecane in the presence of an ultrasound-treated Cr containing catalyst // 9th Rostocker International Conference: “Thermophysical Properties for Technical Thermodynamics”, Rostock, Germany, 2020, p. 50.

References

1. *Kiselev E.S.* Intensifikatsiya protsessov mekhanicheskoy obrabotki ispol'zovaniya energii ultrazvukovogo polya: uch. pos., Ulyanovsk, 2003, 191 s.
2. *Alieva A.Z., Ibragimov Kh.D., Ismailov E.G., Amirov F.A., Alieva N.M.* Effect of ultrasonic treatment of nanostructured Mn-containing catalyst for the oxidation of petroleum hydrocarbons // *Theoretical and Experimental Chemistry*, 2019, vol. 55, No 4, pp. 287-292.
3. *Kerimova U.A.* Ultrasound effect on catalytic activity of chromium salt of petroleum acids in the process of aerobic oxidation of n-undecane // *Journal of Processes of Petrochemistry and Oil Refining*, 2020, vol. 21, No 3, pp. 372-377.
4. *Zeynalov E., Friedrich J., Aliyeva A. et al.* Plasma-chemically brominated single-walled carbon nanotubes as novel catalysts for oil hydrocarbons aerobic oxidation // *Applied Catalysis A, General*, Elsevier, 2013, 454, pp. 115-118.
5. *Kerimova U.A., Alieva A.Z., Ibragimov Kh.D., Abbasov Y.M., Alieva N.M.* Vliyanie ultrazvukovoy kavitatsii na strukturu parafinovogo uglevodoroda // "Muasir Kimyanin Problemleri ve Inkisaf Tendensiyaları" Respublika elmi-praktik konfrans, Gerbi Kaspi Universiteti, 2020, s.
6. *Margulis M.A.* Zvukokhimicheskie reaktzii i sonolyuminestsensiya. – M.: Khimia, 1986, s. 47-53.
7. *V. Abbasov, A. Aliyeva, U. Karimova.* Liquid-phase aerobic oxidation of n-pentadecane in the presence of an ultrasound-treated Cr containing catalyst // 9th Rostocker International Conference, "Thermophysical Properties for Technical Thermodynamics", Rostock, Germany, 2020, p. 50.