

C₆-C₉ N-ALKANLAR FRAKSİYASININ MAYE FAZALI OKSİDLƏŞMƏSİ İLE C₆-C₉ YAĞLI SPİRTLƏRİN YENİ TEXNOLOGİYANIN İŞLƏNİLMƏSİ

Ağayev Yaşar¹, Ayrarova Tamara²

^{1,2} Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti

² tamara.ayralova@gmail.com

XÜLASƏ

Məqalədə C₆-C₉ n-alkanlar fraksiyasının hidrogen peroksidin 30%-lik sulu məhlulu ilə kapsullaşdırılmış titan silikalitdə maye faza oksidləşməsi yolu ilə C₆-C₉ yağ spirtlərinin istehsalı üçün yeni texnologiyanın işlənilməsinin nəticələri təqdim olunur. Bu sintez aşağı enerji xərcləri ilə yüksək keyfiyyətli məhsul əldə etməyə imkan verir. İş zamanı aşağıdakı məsələlər həll edilmişdir: C₆-C₉ n-alkanların maye fazalı oksidləşməsi prosesinin optimal şəraiti tapılmış və əsas texnoloji sxem müəyyən edilmişdir. C₆-C₉ fraksiyasının ikincil spirtlərinin istehsalı üçün hazırlanmışdır.

Açar sözlər: C₆-C₉ yağlı spirtlər, C₆-C₉ n-alkanlar fraksiyasının oksidləşməsi, C₆-C₉ n-alkanların maye fazalı oksidləşməsi, hidrogen peroksidin 30% sulu məhlulu, kapsullaşdırılmış titan silikalit DP-2, fasiləsiz laboratoriya quraşdırılması, təsiri temperatur, spirt məhsuldarlığı.

Giriş

C₆-C₉ yağlı spirtləri vinil polimerlər üçün plastifikatorlar və yağlar və yanacaqlar üçün əlavələr istehsalında istifadə olunur; həlledicilər kimi polimer və boya-lak sənayesində; mədən sənayesində flotasiya reagentləri, həlledicilər və köpük əleyhinə maddələr kimi; sulu məhlullardan metal duzlarının seçmə çıxarılması üçün metallurgiya sənayesində; neftdən köpüyüdücu kimi yanacaq və sürtkü materiallarının istehsalında; kənd təsərrüfatında herbisidlərə və funqisidlərə əlavələr kimi; toxuculuq və dəri sənayesində elastiklik vermək üçün, köpükdən təmizləyicilər kimi və s. C₆-C₉ spirtlərinin qarışığına əsaslanan plastifikatorlar 2-etilheksil spirti əsasında plastikləşdiricilərlə eyni keyfiyyətdə polivinilxlorid plastik birləşməni təmin edir.

Eksperimental hissə

Heterogen katalizator DP-2 üzərində C₆-C₉ n-alkanlar fraksiyasının hidrogen peroksidin 30%-li sulu məhlulu ilə maye fazalı oksidləşməsi prosesinin əsas fiziki-kimyəvi və kinetik qanunları tədqiq edilmişdir. DP-2-də hidrogen peroksidin sulu məhlulu ilə n-alkanların maye fazalı oksidləşməsi zamanı müvafiq olaraq hidroksil və ya karbonil qrupunun vəziyyətində izomerik olan ikinci dərəcəli spirtlərin və ketonların qarışığı əmələ gəlir. Hidrogen peroksidin parçalanmasının əlavə məhsulları oksigen və sudur.

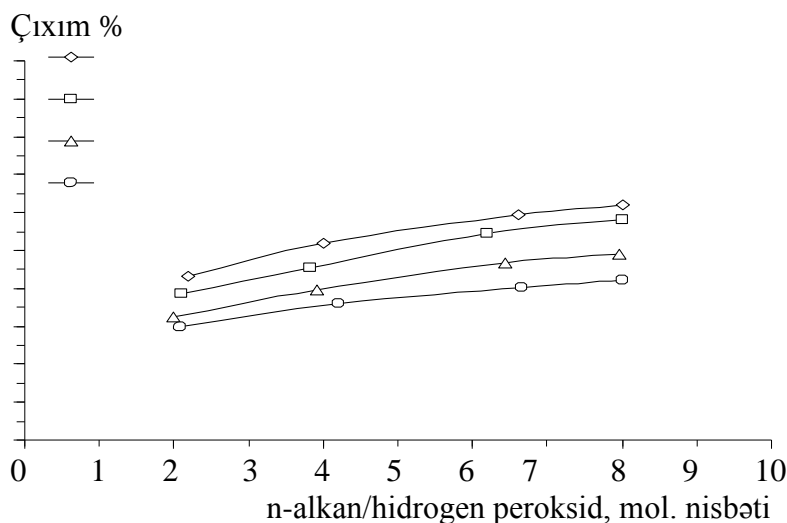
Hər bir n-alkan üçün əsas proses parametrlərinin (temperatur, n-alkan/hidrogen peroksidin ilkin molyar nisbəti) prosesin əsas göstəricilərinə təsiri ilə bağlı sistemli tədqiqatlar aparılmışdır.

(hidrogen peroksidin çevrilmə dərəcəsi, spirtlərin və ketonların məhsuldarlığı, reaksiya kütləsində spirt/ketonun kütlə nisbəti).

Prosesin əsas göstəricilərinin hesablanması əmələ gələn izomer spirtlərin və ya ketonların ümumi miqdarına əsasən aparılmışdır. Hər bir fərdi n-alkan üçün reaksiya kütləsindəki spirt/keton kütlə nisbəti əmələ gələn izomerik ikincili spirtlərin ümumi kütləsinin əmələ gələn izomerik ketonların ümumi kütləsinə nisbəti kimi müəyyən edilmişdir. Təcrübələr davamlı laboratoriya qurğusunda stasionar katalizator yatağı olan axın vasitəsilə inteqrasiya olunmuş reaktorda aparılmışdır.

İlkin reagentlərin ilkin molar nisbətini prosesin əsas parametrlərinə təsirinin tədqiqi 60°C temperaturda, “ilkin molar nisbət” parametrlərini 1:1-dən 4:1-ə qədər dəyişməklə aparılmışdır. Temperaturun prosesin əsas parametrlərinə təsirinin öyrənilməsi (hidrogen peroksidin çevrilmə dərəcəsi, hədəf məhsulların məhsuldarlığı, reaksiya kütləsində spirt/ketonun kütlə nisbəti) n molyar nisbətdə aparılmışdır. 4:1 alkan/hidrogen peroksid, “temperatur” parametrlərini 30 ilə 60 oC arasında dəyişən. Temperaturun və reagentlərin ilkin molyar nisbətini prosesin əsas parametrlərinə təsirini öyrənən təcrübələrdə katalizatorun yükü 9,54 q(cat) min/ml olmuşdur.

Şək. 1-də spirtlərin və ketonların çıxımının ilkin n-alkan/hidrogen peroksidin molar nisbətindən asılılığını göstərir.



Şək 1. Spirtlərin və ketonların çıxımının 60°C temperaturda ilkin n-alkan/hidrogen peroksidin molyar nisbətindən və katalizatorun yükündən asılılığı.

Spirtlərin və ketonların ən yüksək məhsulu n-hekzanın (48,2-64,0%) oksidləşməsi zamanı, ən aşağısı n-oktan (29,0-48,2%) və n-nonanın (28,6-44,9%) oksidləşməsi zamanı müşahidə olunur. Spirtlərin və ketonların ümumi məhsuldarlığı çevrilmə dərəcəsinin artması səbəbindən artır və hədəf məhsulların - n-alkan/hidrogen peroksidin ilkin molyar nisbətini artırması ilə spirtlər və ketonların formalaşmasının seçiciliyi artır.

Hidrogen peroksidin çevrilmə dərəcəsi oksidləşə bilən C₆-C₉ n-alkanların bütün seriyası üçün artan reaksiya temperaturu ilə kəskin şəkildə artır. Oksidləşən n-alkandan asılı olaraq,

temperaturun 30-dan 60 °C-ə qədər artması ilə çevrilmə dərəcəsinin artması n-nonan üçün 47,5%-dən n-heksan üçün 57,7%-ə qədər dəyişir. Dönüşüm dərəcəsinin artması spirtlərin və ketonların məhsuldarlığının artmasına səbəb olur, lakin qeyd etmək lazımdır ki, eyni zamanda n-alkanların müvafiq spirtlərə və ketonlara oksidləşməsinin seçiciliyində azalma var, çünki hidrogen peroksidin parçalanmasının yan reaksiyasının sürəti n-alkanların oksidləşmə sürətindən daha sürətli artır.

C₆-C₉ n-alkanların hidrogen peroksidin 30%-lik sulu metanol məhlulu ilə polimer matrisinə kapsullaşdırılmış titan silikit DP-2 üzərində oksidləşməsinin əsas parametrlərinə reaksiya temperaturunun təsiri ilə bağlı eksperimental məlumatlar cədvəl 1.1.də verilmişdir.

Cədvəl 1. C₆-C₉ n-alkanların oksidləşmə prosesinin əsas göstəricilərinə reaksiya temperaturunun təsiri

N-alkan	Temperatur, °C	Spirtlərin və ketonların cəmi çıxımı, %	Spirt / keton nisbəti, kütlə.
n-heksan (C ₆ H ₁₄)	30	14.7	2.1
	40	29.5	1.9
	50	51.6	1.6
	60	64.0	1.4
n-heptan (C ₇ H ₁₆)	30	10.6	6.4
	40	20.8	5.6
	50	39.6	4.5
	60	58.7	3.0
n-oktan (C ₈ H ₁₈)	30	6.3	8.7
	40	11.1	7.9
	50	25.8	6.9
	60	48.2	5.5
n-nonan (C ₉ H ₂₀)	30	5.3	9.7
	40	9.2	8.7
	50	22.8	7.2
	60	44.9	5.2

n-alkan/hidrogen peroksidin ilkin molyar nisbəti 4:1, katalizatorun yükü 9,54 q (cat) min/ml-dir.

Müəyyən edilmişdir ki, bu prosesdə ikinci dərəcəli spirtlərin və ketonların alınması üçün optimal şərtlər aşağıdakılardır:

temperatur – 60°C, ilkin n-alkan/hidrogen peroksidin molyar nisbəti – 4:1.

Prosesin temperaturu və ilkin n-alkan/hidrogen peroksidin molyar nisbəti də məhsulların izomerik tərkibinə təsir göstərir. N-alkan/hidrogen peroksidin ilkin molyar nisbətindən artması ilə n-heksan üçün 2 və 3 mövqələrdə və digər n-alkanlar üçün 2 və 3, 4 mövqələrdə hidroksil qrupları olan spirtlərin tərkibi artır və tərkibi 2, 3, 4 mövqələrində karbonil qrupları olan ketonların reaksiya kütləsi azalır.

Spirtlər reaksiyaya girməmiş n-alkanlardan, sudan və metanoldan ayrıldıqdan sonra onların tərkibində müvafiq ketonların 20%-ə qədəri ola bilər. Buna görə də spirtlərin ayrılması və təmizlənməsi üçün texnoloji sxemin növbəti mərhələsi ketonların spirtlərə selektiv hidrogenləşdirilməsi mərhələsidir.

Ədəbiyyat məlumatlarına əsasən, C₆-C₉ ketonlarının müvafiq ikinci dərəcəli spirtlərə hidrogenləşməsi prosesində onların aktivliyini və seçiciliyini öyrənmək üçün hidrogenləşmə prosesi üçün bir neçə katalizator seçdik. Nəticələri cədvəl 2-də verilmişdir.

Cədvəl 2. Hidrogenləşmə prosesinin şərtləri və nəticələri

Katalizatorun Növü	T _{əvvəl} , °C	P _{əvvəl} atm	Prosesin spirtə görə selektivliyi, %
Ni Re	72.0	3.5	99.9
Pd/Al ₂ O ₃	110.0	5.0	99.9
PKA-2	101.0	4.0	7.3
G-33	72.0	3.5	3.7
iCrO ₃	72.0	3.5	4.0
KP-64	60.0	3.1	0.0

Spirtlərin və ketonların qarışığının hidrogenləşdirilməsinə dair təcrübələrin nəticələrinə əsasən, PVC üçün plastifikatorların istehsalı üçün yüksək təmizlikli C₆-C₉ ikincil spirtlərinin məqsədyönlü istehsalı üçün ketonların hidrogenləşdirilməsi üçün texnoloji qurğu təklif edirik.

Spirit və keton qarışığının hidrogenləşməsi üzrə təcrübələrin nəticələrindən əldə edilmiş məlumatlardan əsas texnoloji sxemin işlənilməsində istifadə edilmişdir.

Nəticə

1. Fasiləsiz laboratoriya qurğusunda C₆-C₉ n-alkanların kapsullaşdırılmış titan silikalit DP-2 üzərində hidrogen peroksidin 30%-li sulu məhlulu ilə maye fazalı oksidləşməsi prosesinin əsas qanunauyğunluqları, əsas göstəricilərin asılılıqları öyrənilmişdir.

2. Prosesin parametrləri (temperatur, ilkin n-alkan/hidrogen peroksidin molar nisbəti) üzrə (xammal ehtiyatının, hədəf məhsullara selektivlik, spirt/keton kütlə nisbəti) müəyyən edilmiş, C₆-C₉ yağ spirtlərinin sintezi üçün optimal şərait müəyyən edilmişdir.

References

1. Лунин А. В., Данов С. М., Федосова М. Е., Федосов А. Е., Новый катализатор окисления углеводородов ДП-1 // Химическая промышленность сегодня. 2011. № 3. С. 11-16.
2. Данов С. М., Федосова М. Е., Федосов А. Е. Способ иммобилизации катализатора окисления углеводородов силиката титана в полимерной матрице // Химия в интересах устойчивого развития. 2013. Т. 3. № 2. С. 235-242.
3. Федосова М. Е., Федосов А. Е., Лунин А. В., Орехов С. В. Исследование влияния параметров процесса окисления n-алканов C₆-C₉ пероксидом водорода на катализаторе ДП-2 на изомерное распределение продуктов // Химическая промышленность сегодня. 2013. № 3. С. 30-36.
4. Орехов С. В., Федосова М. Е., Федосов А. Е., Лунин А. В., Исследование закономерностей процесса окисления n-алканов фракции C₆-C₉ 30 %- ным водным раствором пероксида водорода на катализаторе ДП-2 // Химическая промышленность сегодня. 2013. № 4. С. 31-39.

PREPARATION OF C₆-C₉ FATTY ALCOHOLS BY LIQUID PHASE OXIDATION OF C₆-C₉ N-ALKANES FRACTION

Agayev Yashar¹, Ayralova Tamara²

^{1,2} Azerbaijan State Oil and Industry University

² tamara.ayralova@gmail.com

ABSTRACT

The article presents the results of the development of a new technology for the production of C₆-C₉ fatty alcohols by liquid phase oxidation of the C₆-C₉ n-alkanes fraction in titanium silica encapsulated with a 30% aqueous solution of hydrogen peroxide. This synthesis allows obtaining a high-quality product with low energy costs. During the work, the optimal conditions for the process of liquid phase oxidation of C₆-C₉ n-alkanes were found and the main technological scheme was determined. The C₆-C₉ alkane fraction was developed for the production of secondary alcohols.

Keywords: C₆-C₉ fatty alcohols, C₆-C₉ n-alkanes, liquid phase oxidation, 30% H₂O₂ solution, encapsulated titanium silicalite DP-2, effect of temperature, yield of alcohols

ПОЛУЧЕНИЕ ЖИРНЫХ СПИРТОВ C₆-C₉ ЖИДКОФАЗНЫМ ОКИСЛЕНИЕМ ФРАКЦИИ N-АЛКАНОВ C₆-C₉

Агаев Яшар¹, Айралова Тамара²

^{1,2} Азербайджанский Государственный Университет Нефти и Промышленности, Баку, Азербайджан

² tamara.ayralova@gmail.com

РЕЗЮМЕ

В статье представлены результаты разработки новой технологии получения жирных спиртов C₆-C₉ жидкофазным окислением фракции n-алканов C₆-C₉ в титаноксиде кремния, капсулированном 30% водным раствором перекиси водорода. Данный синтез позволяет получить высококачественный продукт с низкими энергетическими затратами. В ходе работы были найдены оптимальные условия проведения процесса жидкофазного окисления n-алканов C₆-C₉ и определена основная технологическая схема. Алкановая фракция C₆-C₉ разработана для производства вторичных спиртов.

Ключевые слова: Жирные спирты C₆-C₉, n-алканы C₆-C₉, жидкофазное окисление, 30% раствор H₂O₂, капсулированный титансиликалит ДП-2, влияние температуры, выход спиртов