

УДК 547.7(655.644.245)

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ НЕФТЯНЫХ СУЛЬФИДОВ ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА ПОД ВЛИЯНИЕМ МОЛИБДЕНОВОЙ ИЛИ ВОЛЬФРАМОВОЙ КИСЛОТ В ПРИСУТСТВИИ ДОБАВОК АЦЕТОНА

© 2015 г. И. М. Борисов, З. Ш. Газизова, Г. Р. Шаяхметова¹, И. С. Файзрахманов²

Башкирский государственный педагогический университет им. М. Акмуллы, Уфа

¹*Институт ТатНИПИнефть ОАО “Татнефть”, Бугульма*

²*Башкирский государственный университет, Уфа*

E-mail: zarina1955@rambler.ru

Поступила в редакцию 27.06.2014 г.

Показано, что при окислении нефтяных сульфидов пероксидом водорода, катализированном молибденовой или вольфрамовой кислотами в присутствии добавок ацетона, удельная скорость образования и выход сульфоксида возрастают. Определены эффективные константы скорости образования сульфоксидов, характеризующие каталитическую активность молибденовой и вольфрамовой кислот и окислительную способность аддукта ацетона и пероксида водорода при 60°C.

Ключевые слова: пероксидное окисление, нефтяные сульфиды, сульфоксиды, межфазный катализ.

DOI: 10.7868/S0028242115020057

Нефтяные сульфоксиды, получаемые каталитическим (молибденовая или вольфрамовая кислота) окислением нефтяных сульфидов с участием пероксида водорода используются в производстве ингибиторов асфальто-смолистых парафиновых отложений в нефтепроводах [1], в качестве экстрагентов благородных металлов, при очистке отходящих газов от диоксида серы [2]. Актуальной остается задача повышения выхода сульфоксидов при окислении сульфидов различными окислителями, для решения которой требуется знать механизм реакции окисления сульфидов. Настоящая работа является продолжением ранее выполненных исследований механизма окисления нефтяных сульфидов пероксидом водорода на катализаторах (H_2MoO_4 , H_2WO_4) [3]. Для улучшения гидродинамического режима проведения процесса окисления в реакционную систему вводили добавки ацетона.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Окисление сульфидов проводили в реакторе с механическим перемешивающим устройством по методике [4]. В качестве катализатора использовали молибденовую и вольфрамовую кислоты. Опыты проводили при варьировании концентрации ацетона 3 мас. % при температуре 60°C и начальной концентрации субстрата 1.5 мас. % в присутствии и в отсутствие катализаторов.

В окисленном продукте (оксидате) определяли сульфоксидную серу методом, основанным на неводном титровании анализируемого продукта раствором хлорной кислоты в диоксане [5]. Содержание S (мас.%) вычисляли по формуле: $S = \frac{VN \times 32 \times 100}{P \times 1000} = \frac{3.2 \times VN}{P}$, где V – объем 0.05 моль/дм³ (0.05 н) раствора хлорной кислоты в диоксане, пошедший на титрование, см³; N – молярность раствора хлорной кислоты в диоксане; P – навеска пробы, г; 32 – атомная масса серы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Окисление нефтяных сульфидов под действием пероксида водорода и катализатора молибденовой кислоты проходит в условиях межфазного катализа [6]. Ключевым интермедиатом в механизме катализированного пероксидного окисления сульфидов, как показано в [7], выступает комплекс пероксомолибденовой кислоты с сульфидом $H_2MoO_4 \cdots R_2S$, образующийся на границе углеводородной и водной фаз. Для достижения оптимального гидродинамического режима реакции осуществляли перемешивание реакционной смеси объемом 50 мл со скоростью 1000 об./мин, что обеспечивало образование в реакционной смеси обратных эмульсий (рис. 1).

Известно, что сульфиды хорошо растворяются в ацетоне, который, в свою очередь, хорошо рас-

Таблица 1. Выход сульфоксида в реакции окисления нефтяных сульфидов в присутствии и отсутствии катализатора. $[R_2S] = 1.5$ мас. %, $[H_2O_2] = 5.9$ мас. %, $[H_2MoO_4] = 0.005$ мас. %, $[H_2WO_4] = 0.005$ мас. %, $T = 60^\circ C$, продолжительность окисления 2 ч

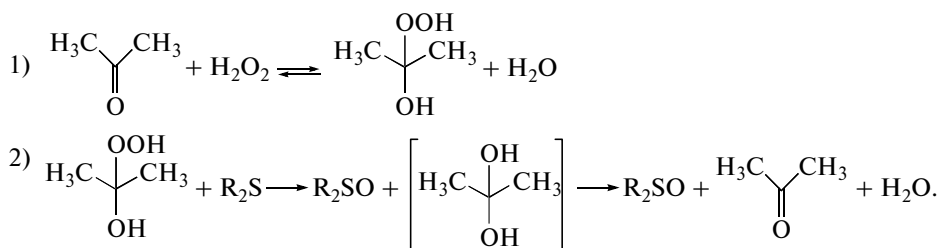
CH ₃ COCH ₃ , мас. %	Катализатор		Без катализатора
	H ₂ MoO ₄	H ₂ WO ₄	
0	93.1	66.6	—
3	93.8	66.7	58.8
5	94.2	68.2	59.6
7	94.8	68.8	60.4
9	95.2	70.7	61.1

творим в воде. Вследствие этого добавление ацетона в реакционную смесь может повысить взаимную растворимость компонентов и способствовать увеличению доли молекул сульфида в углеводородной оболочке обратных эмульсий; вследствие этого должна возрастать концентрация комплексов $H_2MoO_4 \cdots R_2S$ и повышаться выход целевого продукта.

Действительно, как видно из табл. 1, добавки ацетона повышают выход сульфоксидов при пероксидном окислении нефтяных сульфидов, как в

присутствии катализатора (на 3 и 9 мас. %), так и без него (на 2–4 мас. %).

Такое увеличение выхода сульфоксидов в присутствии молибденовой и вольфрамовой кислот, соответственно, видимо, связано с увеличением концентрации комплексов $H_2MoO_4 \cdots R_2S$ или $H_2WO_4 \cdots R_2S$ в обратных эмульсиях. Накапливание же сульфоксида в отсутствие катализатора, вероятно, связано с тем, что пероксид водорода и ацетон образуют дополнительный окислитель, образующийся при взаимодействии пероксида и ацетона [8] и участвующий в данной реакции:



Кинетические закономерности окисления сульфидов зависят от природы используемого окислителя. Как показано в [1], при окислении нефтяных сульфидов системой “ $H_2O_2 + H_2MoO_4$ ” сульфоксиды накапливаются с убывающей во времени скоростью, а в конце опыта достигается предельная концентрация $[R_2SO]_\infty$. Кинетическая кривая накопления сульфоксида линеаризуется в полулогарифмических координатах $\ln([R_2SO]_\infty - [R_2SO]_t) = \ln[R_2SO]_\infty - k_{эф}t$.

Аналогичные кинетические закономерности накопления сульфоксидов наблюдаются и в ходе окисления сульфидов под действием окислительной системы “ $H_2O_2 + H_2WO_4$ ”. Скорее всего, ключевым интермедиатом в этой системе также выступает комплекс перексвольфрамовой кислоты с сульфидом $H_2WO_4 \cdots R_2S$.

В опытах с добавками ацетона скорость накопления сульфоксида также падает во времени, а в

конце опыта достигается предельная концентрация $[R_2SO]_\infty$ (рис. 1). Кинетические кривые накопления сульфоксида в полулогарифмических

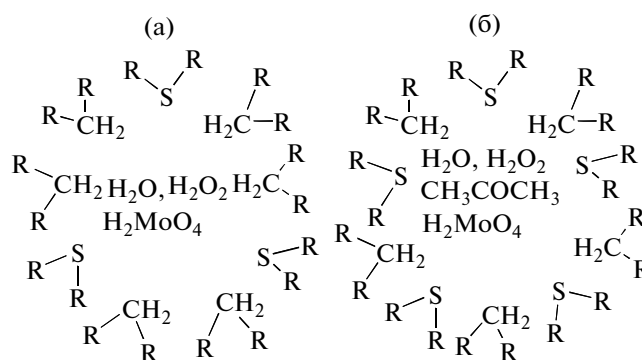


Рис. 1. Строение обратных эмульсий в отсутствие (а) и в присутствии (б) ацетона.

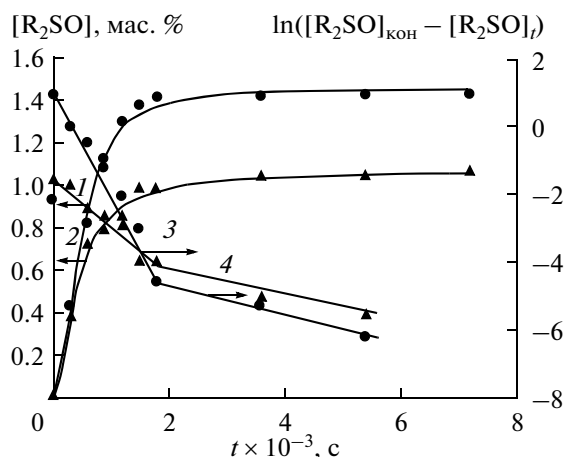


Рис. 2. Кинетическая кривая накопления сульфоксидов (1, 2) и ее логарифмическая анаморфоза (3, 4). $[R_2S] = 1.5$ мас. %, $[H_2MoO_4] = 0.005$ мас. % (1, 3), $[H_2WO_4] = 0.005$ мас. % (2, 4), $T = 60^\circ C$, $[CH_3COCH_3] = 9$ мас. %, $[H_2O_2]_0 = 5.9$ мас. %.

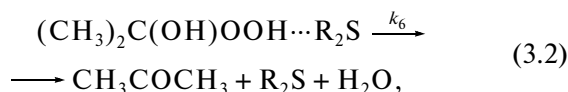
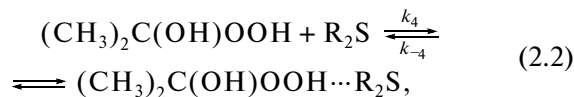
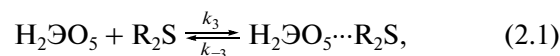
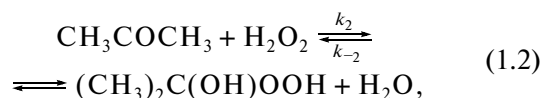
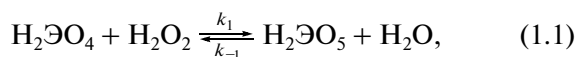
координатах также трансформируются в прямые линии, однако на трансформации имеется два линейных участка независимо от применяемой кислоты-катализатора.

При окислении нефтяных сульфоксидов под действием окислительной системы “ $H_2O_2 + CH_3COCH_3$ ” без катализаторов сульфоксиды также накапливаются с постепенно убывающей скоростью и в конце опыта достигается предельная концентрация $[R_2SO]_\infty$. Но при этом кинетическая кривая в полулогарифмических координатах не имеет излома (рис. 2). Окислителем в данной системе, очевидно, также выступает α -гидроксогидропероксид $(CH_3)_2C(OH)OOH$, образующийся из ацетона и пероксида водорода

Используя значения найденных предельных концентраций, мы и находили выход сульфоксида в виде отношения $([R_2SO]_\infty/[R_2S]_0) \times 100\%$ (см. выше, табл. 1).

Полученные экспериментальные данные указывают на то, что в реакционной системе “ $R_2S + H_2O_2 + HMoO_4(H_2WO_4) + CH_3COCH_3$ ” окисление сульфида происходит под действием пероксокислоты H_2MoO_5 (или H_2WO_5) [7], а также α -гидроксогидропероксида $(CH_3)_2C(OH)OOH$.

Наблюдаемые кинетические закономерности как в присутствии, так и в отсутствие добавок ацетона возможно объяснить на основе обобщенной схемы. Катализированное пероксидное окисление нефтяных сульфидов в присутствии добавок ацетона можно представить в следующем виде:



где H_2MoO_4 и H_2WO_4 представлены в обобщенном виде H_2EO_4 .

Можно предположить, что накопление сульфоксида R_2SO лимитируется протеканием двух параллельных стадий (3.1) и (3.2). Кинетическое уравнение в соответствии с основным постулатом химической кинетики и принципом независимости будет иметь вид:

$$-\frac{d[R_2S]}{dt} = k_5[H_2EO_5 \cdots R_2S] + k_6[(CH_3)_2C(OH)OOH \cdots R_2S]. \quad (I)$$

Интегрирование уравнения (I) с учетом квазистационарности концентрации активных промежуточных комплексов и образования пероксомолибденовой кислоты и α -гидроксогидропероксида в равновесных стадиях (1.1) и (1.2) дает уравнение кинетической кривой расходования сульфидов

$$\ln \frac{[R_2S]_0}{[R_2S]_t} = k_{\text{эф1}}t + k_{\text{эф2}}t, \quad (II)$$

где

$$k_{\text{эф1}} = \frac{k_3k_5[H_2EO_5]_{\text{равн}}}{k_{-3} + k_5},$$

$$k_{\text{эф2}} = \frac{k_4k_6[(CH_3)_2C(OH)OOH]_{\text{равн}}}{k_{-4} + k_6}.$$

Из условий материального баланса, указанных ранее в [7], получаем уравнение кинетической кривой накопления сульфоксида:

$$\ln \frac{[R_2SO]_\infty}{[R_2SO]_\infty - [R_2SO]_t} = k_{\text{эф1}}t + k_{\text{эф2}}t \quad (III)$$

или

$$\ln([R_2SO]_\infty - [R_2SO]_t) = \ln[R_2SO]_\infty - (k_{\text{эф1}}t + k_{\text{эф2}}t).$$

В отсутствие катализатора (по этой схеме) окислителем выступает только α -гидроксогидропероксид, и поэтому реализуются стадии 1.2, 2.2 и 3.2.

Таблица 2. Значение эффективных констант скорости накопления сульфоксидов в реакции пероксидного окисления нефтяных сульфидов в присутствии молибденовой кислоты. $[R_2S] = 1.5$ мас. %, $[H_2MoO_4] = 0.005$ мас. %, $[CH_3COCH_3] = 9$ мас. %, $T = 60^\circ C$, $[H_2O_2]_0 = 5.9$ мас. %, продолжительность окисления 2 ч

$[CH_3COCH_3]$, мас. %	$k_{эф} \times 10^3, c^{-1}$		
	В присутствии катализатора		
	начальная стадия ($k_{эф1}$)	глубокая стадия ($k_{эф2}$)	без катализатора ($k_{эф3}$)
0	1.03 ± 0.46	—	—
3	2.29 ± 0.41	0.25 ± 0.02	0.28 ± 0.61
5	2.57 ± 0.48	0.29 ± 0.06	0.32 ± 0.10
7	2.57 ± 0.59	0.30 ± 0.15	0.35 ± 0.40
9	2.87 ± 0.62	0.52 ± 0.08	0.46 ± 0.58

Таблица 3. Значения эффективных констант скорости накопления сульфоксидов в реакции пероксидного окисления нефтяных сульфидов в присутствии вольфрамовой кислоты. $[R_2S] = 1.5$ мас. %, $[H_2WO_4] = 0.005$ мас. %, $T = 60^\circ C$, $[H_2O_2]_0 = 5.9$ мас. %, продолжительность окисления 2 ч

$[CH_3COCH_3]$, мас. %	$k_{эф} \times 10^3, c^{-1}$	
	В присутствии катализатора	
	начальная стадия ($k_{эф1}$)	глубокая стадия ($k_{эф2}$)
0	0.34 ± 0.10	—
3	1.03 ± 0.31	0.24 ± 0.14
5	1.15 ± 0.42	0.28 ± 0.08
7	1.17 ± 0.28	0.30 ± 0.21
9	1.39 ± 0.34	0.44 ± 0.63

Наиболее вероятно, что лимитирующей является стадия 3.2, поэтому скорость расходования сульфида может быть представлена в следующем виде:

$$-\frac{d[R_2S]}{dt} = k_6 [(CH_3)_2C(OH)OON] \cdots [R_2S]. \quad (IV)$$

С учетом условия квазистационарности активных промежуточных комплексов и равновесной концентрации α -гидроксогидропероксида уравнение (IV) в интегральной форме предстает в виде уравнения кинетической кривой расходования сульфидов:

$$\ln \frac{[R_2S]_0}{[R_2S]_t} = \frac{k_4 k_6 [(CH_3)_2C(OH)OON]_{равн}}{k_{-4} + k_6} t = k_{эф3} t, \quad (V)$$

где

$$k_{эф3} = \frac{k_4 k_6 [(CH_3)_2C(OH)OON]_{равн}}{k_{-4} + k_6}.$$

Из условия материального баланса следует: $[R_2S]_t = [R_2S]_0 - [R_2SO]_t$, причем при $t = 0$ $[R_2S]_t = [R_2S]_0$, а при $t \rightarrow \infty$ $[R_2S]_t \rightarrow 0$ и поэтому $[R_2SO]_\infty = [R_2S]_0$ и $[R_2S]_t = [R_2SO]_\infty - [R_2SO]_t$.

Подставив полученные соотношения в уравнение (V), получим уравнение кинетической кривой накопления сульфоксида

$$\ln([R_2SO]_\infty - [R_2SO]_t) = \ln [R_2SO]_\infty - k_{эф3} t. \quad (VI)$$

Действительно, кинетическая кривая накопления сульфоксида при пероксидном окислении сульфидов с участием ацетона в отсутствие катализатора линейаризуется в координатах уравнения (VI) с коэффициентом корреляции 0.992 (рис. 2). По тангенсу угла наклона трансформаций кинетических кривых определили значения эффективных констант скорости $k_{эф3}$ (табл. 2).

Кинетические кривые накопления сульфоксидов в каталитических окислительных системах " $R_2S + H_2O_2 + H_2MoO_4 + CH_3COCH_3$ " или " $R_2S + H_2O_2 + H_2WO_4 + CH_3COCH_3$ " в соответствии с предложенной выше схемой описываются уравнением (III). Данное уравнение содержит в правой части два слагаемых, которые описывают два линейных участка на полулогарифмической анаморфозе кинетических кривых накопления сульфоксидов (рис. 2). По тангенсу угла наклона линейных участков определили эффективные константы $k_{эф1}$ и $k_{эф2}$ (табл. 2, 3).

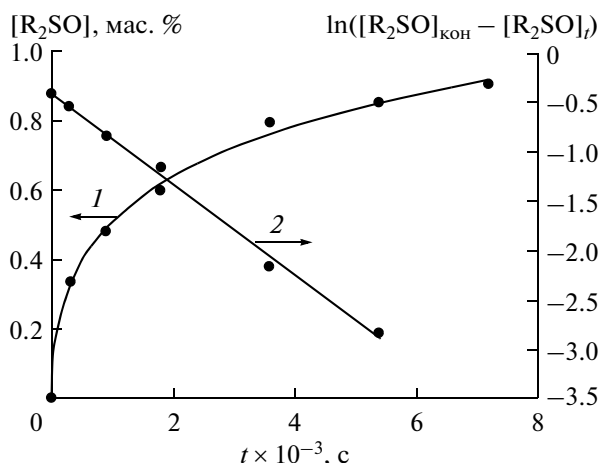


Рис. 3. Кинетическая кривая накопления сульфоксида (1) и ее логарифмическая анаморфоза (2) в реакционной системе “ $R_2S + H_2O_2 + CH_3COCH_3$ ”. $[R_2S] = 1.5$ мас. %, $T = 60^\circ C$, $[CH_3COCH_3] = 9$ мас. %, $[H_2O_2]_0 = 5.9$ мас. %.

Данные таблицы свидетельствуют о том, что при введении катализатора в реакционную смесь удельная скорость реакции накопления сульфоксидов возрастает. При этом эффективные константы скорости, измеренные на глубокой стадии $k_{эф2}$, в пределах ошибки эксперимента совпадают с эффективными константами скорости, найденными в опытах с добавками только ацетона $k_{эф3}$. Этот факт позволяет предположить, что второй участок на полулогарифмической анаморфозе кинетической кривой накопления сульфоксида в реакционных системах “ $R_2S + H_2O_2 + H_2MoO_4 + CH_3COCH_3$ ” или “ $R_2S + H_2O_2 + H_2WO_4 + CH_3COCH_3$ ” отражает вклад в процесс окисления сульфида окислителя, образующегося из пероксида водорода и ацетона, о чем сказано выше. В этом случае начальный участок трансформации (рис. 2) очевидно, связан с пероксидным окислением, катализированным молибденовой (вольфрамовой) кислотой. Значения $k_{эф1}$, представленные в табл. 2 и 3, свидетельствуют, что молибденовая кислота по своей каталитической активности превосходит вольфрамовую. Однако, эффективная константа скорости пероксидного катализированного окисления сульфидов при $60^\circ C$ в отсутствие ацетона значительно ниже $k_{эф1}$, найденной по начальным участкам логарифмической транс-

формации кинетической кривой в опытах с добавкой ацетона. Очевидно, это связано со строением образующихся обратных эмульсий в реакционной среде (схема) в отсутствие и присутствии ацетона. Видимо, добавки ацетона повышают взаимную растворимость компонентов реакционной системы (в том числе и пероксида) в приграничном слое углеводородной и водной частей обратных эмульсий. Как показано выше, величина эффективной константы $k_{эф1}$ прямо пропорциональна равновесной концентрации пероксида. Поэтому увеличение $[H_2EO_5]_{равн}$ в приграничном слое обратных эмульсий ведет к росту $k_{эф1}$.

Таким образом, при введении ацетона в реакционную смесь “ $R_2S + H_2O_2 + \text{катализатор}$ ”: во-первых, повышается взаимная растворимость компонентов на границе раздела углеводородной и водной фаз и улучшается гидродинамический режим реакции окисления; во-вторых, из ацетона и пероксида водорода образуется дополнительный окислитель.

Работ выполнена в рамках базовой части Гос. задания Минобрнауки РФ в сфере научных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Саматов Р.Р., Шарипов А.Х., Закиров Р.В. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2003. № 5. С. 29.
2. Шарипов А.Х., Нигматуллин В.Р. // Нефтехимия. 2005. Т. 45. № 5. С. 351 // Petrol. Chemistry. 2005. V. 45. № 5. P. 323.
3. Шарипов А.Х., Нигматуллин В.Р., Нигматуллин И.Р. // Химия и технология топлив и масел. 2006. № 6. С. 45.
4. Шарипов А.Х., Нигматуллин И.Р., Нигматуллин В.Р., Мухаметова Р.Р. // Нефтехимия. 2008. Т. 48. № 6. С. 462. // Petrol. Chemistry. 2008. V. 48. № 6. P. 462.
5. Саматов Р.Р., Джемилев У.М., Шарипов А.Х. // Нефтехимия. 2006. Т. 46. № 6. С. 468 // Petrol. Chemistry. 2006. V. 46. № 6. P. 465.
6. Саматов Р.Р., Шарипов А.Х., Кольчев В.М., Джемилев У.М. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2006. № 1. С. 27.
7. Борисов И.М., Файзрахманов И.С., Шаяхметова Г.Р., Талипов Р.Ф., Ягафаров Н.З. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 53. № 2. С. 102.
8. Саматов Р.Р., Круглов Э.А., Шарипов А.Х. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2003. № 10. С. 36.