

УДК 678.019.253;678.675.126

ГОМОГЕННЫЙ КАТАЛИЗ ОКИСЛЕНИЯ *n*-ПРОПИЛМЕРКАПТАНА КОБАЛЬТОВЫМ КОМПЛЕКСОМ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНА

© 2015 г. Т. М. Зиядова¹, В. А. Бурмистров^{1,2}, И. В. Новиков¹,
Е. В. Бобрицкая¹, О. И. Койфман^{1,2}

¹НИИ Макрогетероциклов, Ивановский государственный химико-технологический университет

²Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново

E-mail: ziyadova_tm@mail.ru

Поступила в редакцию 22.04.2015 г.

Проведены кинетические исследования окисления *n*-пропилмеркаптана (ПМ) хлоридтетрафенилпорфиринатом Со(III) в отсутствие кислорода. Выявлена близость активационных параметров этой реакции и стадии окисления комплекса Со(II), сделаны предположения о структуре переходного состояния. Предложен ступенчатый механизм окисления ПМ в присутствии комплексов Со, заключающийся в последовательном окислении ПМ тетрафенилпорфиринатом кобальта(III) и окислении образующегося комплекса Со(II) кислородом. Адекватность предложенной схемы кинетики обоснована с использованием полученных экспериментальных данных.

Ключевые слова: пропилмеркаптан, окисление, кобальтовый комплекс тетрафенилпорфирина.

DOI: 10.7868/S0028242115060209

[1]. Вопросы, касающиеся каталитической гидропереработки нефтяных фракций, по-видимому, наиболее полно рассмотрены в [1, 2], проблемы гидрогенолиза полиароматических серосодержащих соединений – авторами [3], особенности гидроочистки – в обзоре [4]. Демеркаптанизация заключается в окислении тиолов до дисульфидов в присутствии металлокомплексных катализаторов. Наиболее эффективным способом очистки углеводородов от меркаптанов является их экстракция водным раствором щелочи путем окисления меркаптанов кислородом воздуха в присутствии катализаторов комплексов фталоцианина с металлами переменной валентности [4]. Меркаптаны при этом окисляются до дисульфидов, которые могут быть выделены в чистом виде.

Анализ литературных данных [58], свидетельствует о том, что, несмотря на многочисленные исследования каталитических реакций окисления серосодержащих соединений, выполненных в последние десятилетия, представления о механизме окисления меркаптанов до сих пор остаются противоречивыми. Все это сдерживает создание высокоэффективных катализаторов сероочистки углеводородов, способных решить ряд экологических и технологических проблем. Достоверные представления о механизме процесса необходимы при разработке современных катализаторов, поскольку они обуславливают реализацию оптимального состояния реакционного центра каталитической системы.

В связи с этим настоящая работа в продолжение [9, 10] посвящена изучению окисления *n*-пропилмеркаптана (ПМ) хлоридтетрафенилпорфиринатом кобальта (III) (СiСо^{III}ТФП) в отсутствие кислорода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Хлоридтетрафенилпорфиринат кобальта(III) (СiСо^{III}ТФП) был получен путем окисления тетрафенилпорфирината кобальта(II) (Со^{II}ТФП) кислородом воздуха (барботирование в течение 2 ч) и при добавлении соляной кислоты (Со^{II}ТФП : HCl ~ 1 : 1). Со^{II}ТФП синтезирован по методике, описанной в [10]. В качестве растворителя был выбран абсолютный этанол 99.9%. Реакцию окисления *n*-пропилмеркаптана хлоридтетрафенилпорфиринатом кобальта (III) в среде абсолютного этанола проводили путем быстрого смешения освобожденных от кислорода воздуха растворов СiСо^{III}ТФП и ПМ.

Электронные спектры поглощения растворов регистрировали с помощью универсального спектрометра для работы в УФ и видимой областях спектра фирмы Perkin-Elmer "UV-VIS Lambda 20" с точностью установки длины волны ±0.1 нм. Для измерений при разных температурах использовалась термостатирующая приставка "Peltier". Все измерения проводили в стандартных кварцевых кюветах толщиной 0,499 и 1 см в интервале температур 298.15–318.15 К.

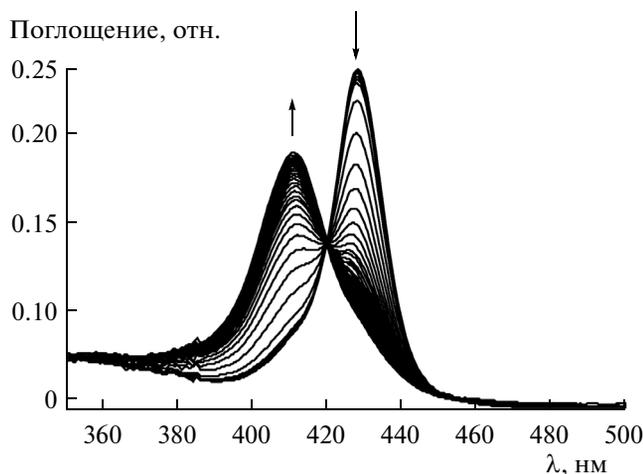


Рис. 1. Изменения ЭСП при окислении *n*-пропилмеркаптана хлоридтетрафенилпорфирином кобальта(III) при $T = 298.15$ К; $C(\text{ClCo}^{\text{III}}\text{ТФП}) = 8.11 \times 10^6$ моль/л; $C(\text{C}_3\text{H}_7\text{SH}) = 3.70 \times 10^4$ моль/л.

Для расчета констант скорости использовали программу, основанную на обобщенном нелинейном методе наименьших квадратов, реализуемом с помощью метода деформируемых многогранников [11]. Эксперимент основан на измерении оптической плотности электронных спектров поглощения (ЭСП) с помощью спектрофотометра с автоматической цифровой регистрацией. В расчетную программу вводятся значения оптических плотностей на всем задаваемом интервале длин волн, а также время регистрации ЭСП. Погрешность в определении констант скорости реакции не превышала 5%. Значения энергии активации и предэкспоненциального множителя определяли по графической зависимости $\ln k_v = f(1/T)$ и остальных активационных параметров (энтальпию, энергию Гиббса и энтропию) — как указано в [12].

Константу равновесия процесса окисления K_p рассчитывали по формуле, предложенной в [13]:

$$K_p = \frac{A_\tau - A_0}{A_\infty - A_\tau} \frac{1}{C_l^0 - C_{\text{МП}}^0} \frac{A_\tau - A_0}{A_\infty - A_\tau},$$

где A_0 , A_τ , A_∞ — оптические плотности на рабочей длине волны растворов металлокомплексов в моменты времени 0, τ и по окончании реакции; C_l^0 — начальная концентрация лиганда, моль/л; $C_{\text{МП}}^0$ — начальная концентрация металлокомплекса, моль/л. Значения термодинамических величин — энтропию и энтальпию определяли по графической зависимости $\ln K_p = f(1/T)$.

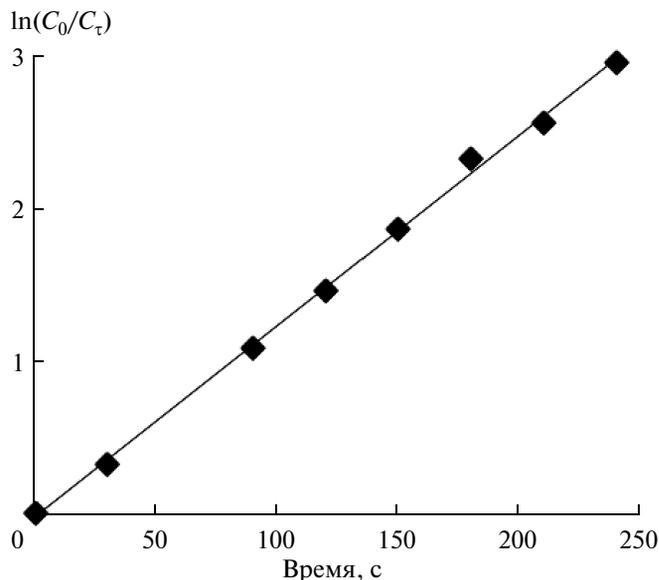


Рис. 2. Изменение оптической плотности на полосе 425 нм в реакции окисления *n*-пропилмеркаптана хлоридтетрафенилпорфирином кобальта(III) при $T = 298.15$ К в среде этанола; $C(\text{ClCo}^{\text{III}}\text{ТФП}) = 8.11 \times 10^6$ моль/л; $C(\text{C}_3\text{H}_7\text{SH}) = 2.47 \times 10^4$ моль/л.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Типичный пример спектральных изменений при добавлении к $\text{ClCo}^{\text{III}}\text{ТФП}$ пропилмеркаптана представлен на рис. 1. Интенсивность полосы, принадлежащей $\text{ClCo}^{\text{III}}\text{ТФП}$ (427.4 нм), постоянно уменьшается, и растет поглощение полосы, соответствующей восстановленной форме — $\text{Co}^{\text{II}}\text{ТФП}$. Единственная четкая изобестическая точка свидетельствует об образовании только одного продукта.

Для определения порядка реакции по $\text{ClCo}^{\text{III}}\text{ТФП}$ и *n*-пропилмеркаптану была проведена серия опытов при постоянной концентрации порфирина и температуре 298.15 К в анаэробных условиях в среде абсолютного этанола.

Линейный характер зависимости $\ln(C_0/C_\tau) = f(\tau)$ (где C_0 и C_τ — начальная и текущая концентрация $\text{ClCo}^{\text{III}}\text{ТФП}$) при 30-кратном избытке ПМ по отношению к $\text{ClCo}^{\text{III}}\text{ТФП}$ (рис. 2) указывает на первый порядок реакции по комплексу.

Количественный анализ ЭСП (рис. 1) позволил рассчитать эффективные константы скорости, которые использовали для оценки порядка реакции по меркаптану. Линейная зависимость $\ln k_{\text{эфф}}$ от $\ln C(\text{C}_3\text{H}_7\text{SH})$ с тангенсом угла наклона равным единице (рис. 3) свидетельствует о первом порядке реакции окисления по субстрату. Таким образом, можно утверждать, что окисление *n*-пропилмеркаптана тетрафенилпорфирином кобальта(III) в отсутствие кислорода соответствует следующей схеме:

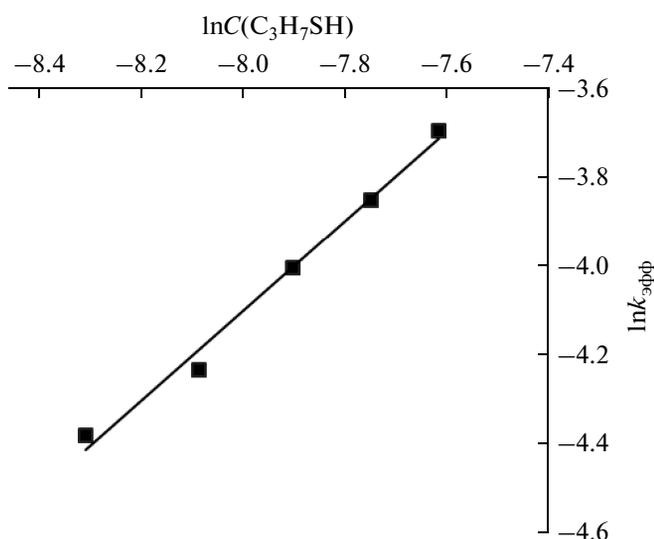


Рис. 3. Зависимость $k_{\text{эфф}}$ от концентрации *n*-пропилмеркаптана в среде этанола. $T = 298.15$ К, концентрация $Co^{III}TФП = 8.11 \times 10^6$ моль/л.

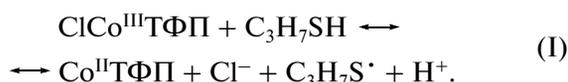


Схема (I) противоречит [14–16], где высказывается предположение о невозможности окисления субстрата в отсутствие кислорода, но подтверждает схему реакции, обоснованную в [6, 7, 17].

По найденным (табл. 1) эффективным константам скорости реакции окисления рассчитывали истинные константы скорости k_v .

Первый кинетический порядок по порфирину и по меркаптану в реакции (I) согласуется с данными [6, 18]. Энергию активации вычисляли посредством обработки линейной зависимости $\ln k_v = f(1/T)$ (рис. 4а) методом наименьших квадратов с использованием величин k_v при несколь-

ких температурах. Рассчитанные активационные параметры представлены в табл. 2.

Низкое значение энтропии активации (182 Дж/(моль К)) указывает на то, что реакция окисления протекает через активированный комплекс, включающий одновременно молекулы обоих реагентов ($Co^{III}TФП$ и C_3H_7SH). По-видимому, в таком комплексе образование новых и разрушение старых связей в молекулах исходных веществ происходит одновременно. В пользу этого предположения говорит и небольшое значение энергии активации процесса (11.6 кДж/моль) (табл. 2). Результатом взаимодействия является восстановленный по кобальту макрогетероцикл и радикал $C_3H_7S^{\cdot}$, последний впоследствии рекомбинирует до дипропилдисульфида ($C_3H_7SSC_3H_7$).

Представлялось интересным оценить константы равновесия реакции окисления *n*-пропилмеркаптана хлоридтетрафенилпорфирином кобальта(III). На рис. 4б приведены температурные зависимости полученных констант, а в табл. 2 — термодинамические параметры описываемой реакции.

Данные табл. 2 показывают, что константы равновесия реакции (I) близки к аналогичным константам реакции окисления $Co^{II}TФП$ молекулярным кислородом, что означает, что обе стадии сдвинуты в сторону продуктов реакций. Кроме этого, обращает на себя внимание и близость активационных параметров реакции окисления тетрафенилпорфирина кобальта(II) кислородом и реакции (I) (табл. 2 и [10]) — малая положительная энтальпия (9.7 и 9.2 кДж/моль, соответственно) и высокая отрицательная энтропия (147 и 182 Дж/(моль К), соответственно). Эти экспериментальные факты позволяют предположить, что указанные реакции могут являться стадиями единого окислительно-восстановительного процесса, схема которого может быть представлена следующим образом:

Таблица 1. Эффективные и истинные константы скорости, константы равновесия окисления *n*-пропилмеркаптана хлоридтетрафенилпорфирином кобальта(III)

$C(Co^{III}TФП)$, моль/л	$C(C_3H_7SH)$, моль/л	T , К	$k_{\text{эфф}}$, s^{-1}	k_v , л/(моль с)	K_p
$(8.11 \pm 0.39) \times 10^6$	$(3.70 \pm 0.17) \times 10^4$	298.15	$(1.82 \pm 0.05) \times 10^2$	49.2 ± 2.6	$(5.32 \pm 0.45) \times 10^5$
		303.15	$(1.93 \pm 0.05) \times 10^2$	52.2 ± 2.8	$(3.75 \pm 0.33) \times 10^5$
		308.15	$(2.07 \pm 0.06) \times 10^2$	56.0 ± 3.0	$(2.73 \pm 0.25) \times 10^5$
		313.15	$(2.25 \pm 0.05) \times 10^2$	60.8 ± 3.1	$(2.07 \pm 0.19) \times 10^5$
		318.15	$(2.44 \pm 0.06) \times 10^2$	66.0 ± 3.4	$(1.23 \pm 0.11) \times 10^5$

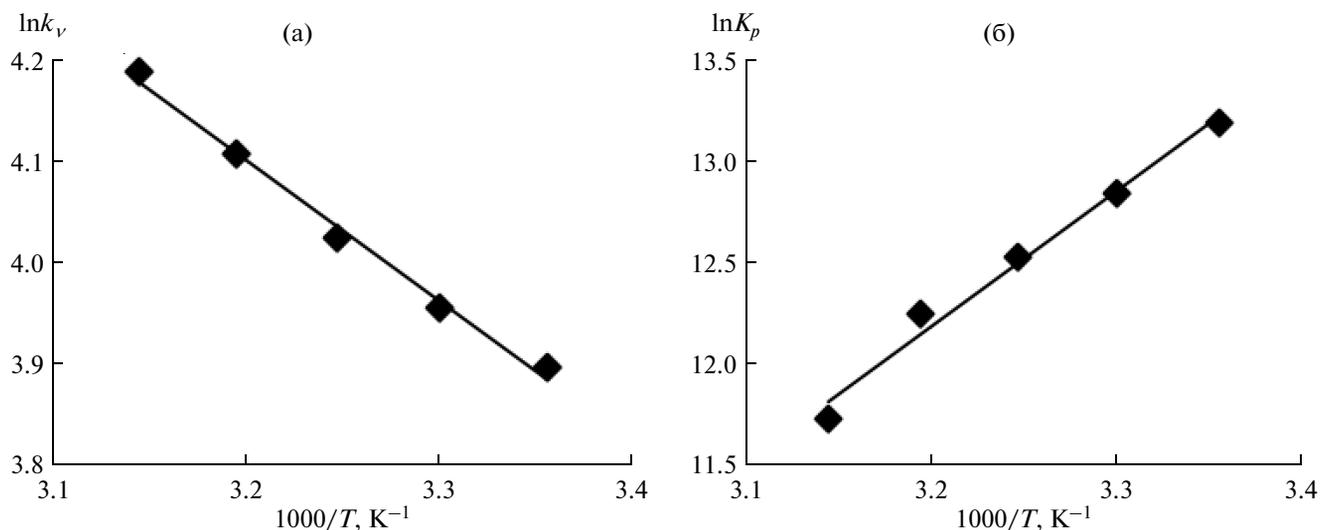
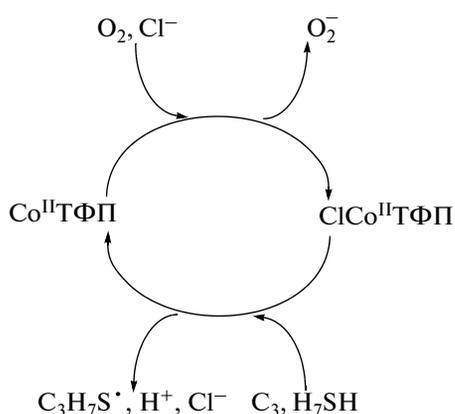


Рис. 4. Логарифмические зависимости константы скорости (а) и константы равновесия (б) от обратной температуры в реакции окисления *n*-пропилмеркаптана тетрафенилпорфирином кобальта(III).



В циклическом окислительно-восстановительном процессе (схема II) скорости его стадий должны быть равными:

$$-d[\text{Co}^{\text{II}}\text{ТФП}]/d\tau = k_{v1}[\text{Co}^{\text{II}}\text{ТФП}][\text{Cl}^-][\text{O}_2], \quad (\text{III})$$

$$-d[\text{ClCo}^{\text{III}}\text{ТФП}]/d\tau = k_{v2}[\text{ClCo}^{\text{III}}\text{ТФП}][\text{RSH}], \quad (\text{IV})$$

$$k_{v1}[\text{Co}^{\text{II}}\text{ТФП}][\text{Cl}^-][\text{O}_2] = k_{v2}[\text{ClCo}^{\text{III}}\text{ТФП}][\text{RSH}]. \quad (\text{V})$$

При расчете “равновесных” концентраций $[\text{Co}^{\text{II}}\text{ТФП}]$ и $[\text{ClCo}^{\text{III}}\text{ТФП}]$ были выбраны следующие исходные данные: $[\text{Co}^{\text{II}}\text{ТФП}] + [\text{ClCo}^{\text{III}}\text{ТФП}] =$

$= 1.34 \times 10^5$ моль/л; $[\text{HCl}] = 1.34 \times 10^5$ моль/л; $[\text{C}_3\text{H}_7\text{SH}] = 3.70 \times 10^4$ моль/л, использованные ранее в эксперименте. Концентрация кислорода $[\text{O}_2] = 9.80 \times 10^3$ моль/л соответствовала растворимости кислорода в этаноле в условиях эксперимента [19]; $k_{v1} = 2.49 \times 10^3$ л²/(моль² с) [10], $k_{v2} = 49.19$ л/(моль с) (табл. 2).

Расчет концентраций комплексов по уравнению (V) дал следующие результаты:

$$[\text{Co}^{\text{II}}\text{ТФП}]_{\text{равн}} = 1.21 \times 10^5 \text{ моль/л};$$

$$[\text{ClCo}^{\text{III}}\text{ТФП}]_{\text{равн}} = 0.13 \times 10^5 \text{ моль/л}.$$

Соотношение концентраций комплексов Co^{II} и Co^{III} обусловлено более высокой эффективной константой скорости стадии (I) $k_{\text{эфф2}} = 1.82 \times 10^2$ с⁻¹ при 298.15 К (табл. 1) по сравнению со стадией окисления $\text{Co}^{\text{II}}\text{ТФП}$ $k_{\text{эфф1}} = 4.47 \times 10^6$ с⁻¹ [10]. Тем не менее концентрации комплексов Co^{II} и Co^{III} соизмеримы, что не противоречит механизму каталитического окисления меркаптана, соответствующему схеме (II).

Работа выполнена в рамках Государственного задания Министерства образования и науки РФ и

Таблица 2. Активационные и термодинамические параметры реакции окисления *n*-пропилмеркаптана хлорид-тетрафенилпорфирином кобальта(III) в среде этанола при 298.15 К

k_v , л/(моль с)	ΔG^\ddagger , кДж/моль	ΔH^\ddagger , кДж/моль	ΔS^\ddagger , Дж/(моль К)	E_a , кДж/моль
49.19 ± 2.63	63.3 ± 3.1	9.2 ± 0.7	-182 ± 24	11.6 ± 0.7
K_p	ΔG° , кДж/моль	ΔH° , кДж/моль	ΔS° , Дж/(моль К)	
$(5.32 \pm 0.45) \times 10^5$	-32.7 ± 3.5	-55.5 ± 7.6	-76 ± 11	

при финансовой поддержке гранта Президента РФ МК-5844.2013.3.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Верчижинская С.В.* Дисс. ... канд. хим. наук. М.: Рос. хим.-техн. ун-т им. Д. И. Менделеева. 2005.
2. *Леффлер У.Л.* Переработка нефти. М.: Олимп-Бизнес. 2009. 224 с.
3. *Whitehurst D.D., Isoda T., Mochida I.* // Adv. Catal. 1998. V. 42. P. 345.
4. *Vasudevan P.T., Fierro J.L.G.* // Catal. Rev. Sci. Eng. 1996. V. 38. P. 161.
5. *Майзлиш В.Е., Шапошников Г.П.* // Успехи химии порфиринов / под ред. О.А. Голубчикова. СПб.: НИИ химии СПбГУ. 2004. Т. 4. С. 327.
6. *Hoffman M.R., Hong A.P.K.* // The Science of the Total Environment. 1987. V. 64. P. 99.
7. *Шишкин В.Н., Кудрик Е.В., Макаров С.В., Шапошников Г.П.* // Кинетика и катализ. 2007. Т. 48. № 5. С. 706.
8. *Кундо Н.Н., Кейер Н.П.* // Журн. физической химии. 1968. Т. 42. № 6. С. 1352.
9. *Зиядова Т.М., Бурмистров В.А., Семейкин А.С., Койфман О.И.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2013. Т. 56. № 11. С. 48.
10. *Ziyadova T.M., Burmistrov V.A., Semeikin A.S., Koifman O.I.* // Macroheterocycles. In print.
11. *Очеретовый А.С., Трифонова И.П.* // Изв. Вузов. Химия и хим. технология. 2007. Т. 50. № 2. С. 20.
12. *Шмид Р., Сапунов В.Н.* Неформальная кинетика. М.: Мир. 1985. 264 с.
13. *Койфман О.И., Агеева Т.А.* // Успехи химии порфиринов / под ред. О.А. Голубчикова. СПб.: НИИ Химии СПбГУ. 1997. Т. 1. С. 6.
14. *Борисенкова С.А.* // Нефтехимия. 1991. Т. 31. № 3. С. 391.
15. *Козляк Е.И., Ерохин А.С., Яцимирский А.К., Березин И.В.* // Изв. АН СССР. Сер. Хим. 1986. Т. 54. № 9. С. 815.
16. *Фомин В.А., Мазгаров А.М.* // Нефтехимия. 1981. Т. 21. № 2. С. 265.
17. *Mei H., Hu M., Ma H., Shen J.* // Fuel Processing Technology. 2007. V. 88. P. 343.
18. *Майзлиш В.Е., Бородкин В.Ф.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1984. Т. 27. № 9. С. 1003.
19. Химическая энциклопедия: в 5 т./ гл. ред. Кнунянц И.Л. М.: Большая Рос. энцикл. 1990. 2 т.