

**М. З. Зарифьянова, Э. А. Каралин, Г. Г. Елиманова,
Д. Д. Аврамович, Х. Э. Харлампиди**

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ СОДЕРЖАЩИХСЯ В НЕФТИ СУЛЬФИДОВ ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА

Ключевые слова: сульфиды, сульфоксиды, пероксидное окисление, кинетика, эпоксидование пропилена, щелочной отход, трисульфид молибдена, оксид молибдена (VI).

Исследованы кинетические закономерности окисления содержащихся в нефти сульфидов до сульфоксидов пероксидом водорода в гетерофазной системе (жидкость-жидкость) в присутствии ледяной уксусной кислоты и пероксокомплексов молибдена (VI). В качестве сырья использовали прямогонную дизельную фракцию (220-350 °С) высоковязкой битуминозной нефти с содержанием общей серы и сульфидной серы 2,75 и 1,14 мас. % соответственно. Молибденовые катализаторы синтезировали на основе трисульфида молибдена MoS_3 и оксида молибдена MoO_3 . В качестве исходных соединений молибдена использовались вещества реактивной чистоты и соединения, полученные путем переработки молибденсодержащего отхода, образующегося в процессе совместного получения оксида пропилена и стирола ПАО «Нижнекамскнефтехим». Установлено, что скорость каталитического окисления сульфидов в присутствии соединений молибдена существенно превышает скорость окисления в присутствии ледяной уксусной кислоты (в 5-6 раз при температуре 60 °С). На примере окисления сульфидов в присутствии ледяной уксусной кислоты показано, что наблюдаемые энергии активации, рассчитанные по начальным скоростям расходования сульфидной серы (23 кДж/моль) и накопления сульфоксидной серы (25 кДж/моль) соизмеримы со значением, рассчитанным по температурной зависимости эффективной константы скорости накопления сульфоксидов (19 кДж/моль). Установлено, что соотношение начальных скоростей расходования сульфидной и накопления сульфоксидной серы в присутствии молибденовых катализаторов, коррелирует с выходом целевого продукта на момент окончания эксперимента (конверсия реагента ~ 80 %). Наиболее эффективным катализатором, обеспечивающим высокую скорость и селективность окисления пероксидом водорода сульфидной серы до сульфоксидной, является пероксокомплекс молибдена, полученный на основе сульфида молибдена, выделенного из отхода совместного производства оксида пропилена и стирола.

**M. Z. Zarifyanova, E. A. Karalin, G. G. Elimanova,
D. D. Avramovich, Kh. E. Kharlampidi**

KINETIC REGULARITIES OF CATALYTIC OXIDATION OF SULPHIDES CONTAINED IN OIL BY HYDROGEN PEROXIDE

Keywords: sulfides, sulfoxides, peroxide oxidation, kinetics, propylene epoxidation, alkaline waste, molybdenum trisulfide, molybdenum (VI) oxide.

The kinetic patterns of oxidation of sulfides contained in oil to sulfoxides by hydrogen peroxide in a heterophase system (liquid-liquid) in the presence of glacial acetic acid and molybdenum (VI) peroxo complexes have been studied. The straight-run diesel fraction (220-350 °C) of high-viscosity bituminous oil with a total sulfur and sulfide sulfur content of 2.75 and 1.14 wt. %, respectively was used as raw material. Molybdenum catalysts were synthesized based on molybdenum trisulfide MoS_3 and molybdenum oxide MoO_3 . The original molybdenum compounds were substances of reagent A.C.S. purity and compounds obtained by processing molybdenum-containing residues of the propylene oxide and styrene joint production process by PSC «Nizhnekamskneftekhim». It has been determined that the catalytic oxidation rate of sulfides in the presence of molybdenum compounds significantly exceeds the oxidation rate in the presence of glacial acetic acid (5-6 times at a temperature of 60 °C). Observed activation energies calculated from the initial rates of consumption of sulfide sulfur (23 kJ/mol) and accumulation of sulfoxide sulfur (25 kJ/mol) are comparable with the value calculated from the temperature dependence of the effective accumulation rate constant of sulfoxides (19 kJ/mol), what was shown by using the example of sulfide oxidation in the presence of glacial acetic acid. The ratio of the initial rates of sulfide consumption and sulfoxide sulfur accumulation in the presence of molybdenum catalysts correlates with the target product yield at the end of the experiment (reagent conversion ~ 80 %), what has been established. The most effective catalyst, providing high speed and selectivity for the oxidation of sulfide sulfur to sulfoxide sulfur with hydrogen peroxide, is a molybdenum peroxo complex obtained on the basis of molybdenum sulfide, which was separated from propylene oxide and styrene joint production waste.

Введение

В условиях увеличения добычи высокосернистых нефтей одним из перспективных способов очистки углеводородного сырья от сернистых соединений является окислительная десульфурзация дистиллятных фракций с получением нефтяных сульфоксидов, являющихся ценным нефтехимическим продуктом с широким спектром практических свойств

[1]. Катализаторами окисления сераорганических соединений нефтяных дистиллятов используются алифатические кислоты [2], а также пероксокомплексы металлов переменной валентности [3].

Нами показана возможность окисления сульфидов в составе прямогонной дизельной фракции (производные алкилсульфидов, тиациклопентанов, тиациклогексанов, диалкил- и фенилалкилсульфидов

[4]) пероксидом водорода в присутствии ледяной уксусной кислоты (ЛУК) [5, 6].

Перспективными катализаторами окислительной десульфуризации являются соединения молибдена, проявляющие высокую активность и селективность в реакциях окисления сульфидов, содержащихся в дизельных фракциях [7-12].

Особый интерес в качестве источника молибдена представляют молибденсодержащие отходы нефтехимических производств. Например, на ПАО «Нижнекамскнефтехим» в процессе совместного производства оксида пропилена и стирола (PO/SM) на приготовление гомогенного катализатора эпоксициклопропан пропилена гидропероксидом этилбензола расходуется несколько десятков тонн металлического молибдена в год. Отработанный катализатор удаляется из реакционной смеси на стадии щелочной отмывки тяжелого эпоксициклопропана, в результате чего образуется более 15,2 тыс. т/год высокотоксичного щелочного отхода, осложняющего работу очистных сооружений комбината [13].

Щелочной отход содержит побочные продукты процесса эпоксициклопропан пропилена – органические кислоты (низшие C₁-C₄, бензойные), 1-фенилэтанол, ацетофенон, фенолы, смолы и соединения молибдена в количестве 0,1-0,3 мас. % в пересчете на молибден. Для утилизации отхода используется метод огневого обезвреживания, приводящий к потерям дорогостоящего металла и образованию большого количества вредных выбросов, обостряющих экологическую обстановку в регионе.

Нами предложена технология выделения молибдена из щелочного отхода путем осаждения в виде трисульфида молибдена при степени извлечения молибдена более 90 % [14, 15]. Осадок трисульфида молибдена MoS₃ (отход) содержит присутствующие в маточном растворе продукты разложения гидропероксида этилбензола.

Трисульфид молибдена и полученный на его основе триоксид молибдена были испытаны в качестве катализаторов в процессах окисления сульфидов, содержащихся в нефти [16].

В рамках данной статьи обсуждаются варианты обработки кинетических зависимостей брутто-концентраций сульфидной и сульфоксидной серы, полученные при окислении сульфидов, содержащихся в нефти, пероксидом водорода [6, 16], позволяющие сравнить эффективность различных реакционных систем.

Экспериментальная часть

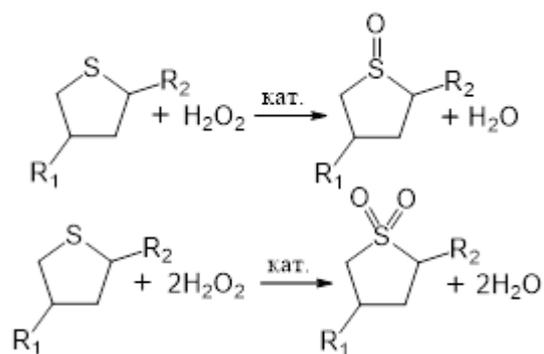
Использовали реактивы квалификации «х.ч.»: кислота уксусная ледяная (АО «ЭККОС-1»), кислота серная (ООО «ЛабХимСнаб»), гидросульфид натрия (ООО «ПК «Юмэкс»), молибдат аммония (ЗХК Экотек), оксид молибдена (VI) (ООО «Химпром-М»). Образец трисульфида молибдена MoS₃ осаждали из раствора молибдата аммония гидросульфидом натрия. Пероксид водорода техн. (ООО «СтартТрэйд») с содержанием H₂O₂ ~37 мас. % (для проведения экспериментов использовался 30 мас. % водный раствор).

В качестве сырья была выбрана прямогонная дизельная фракция 220-350°C высоковязкой битуминозной нефти с содержанием общей серы S_{общ} = 2,75 мас. %, сульфидной серы S_{R2S} = 1,14 мас. %.

Окисление сульфидов дизельной фракции проводили в присутствии катализатора ЛУК при температурах 60°C, 80°C, 100°C, время окисления 60 мин. Расход реагентов брали из расчета на сульфидную серу при мольном соотношении [S_{R2S}] : [H₂O₂] : [CH₃COOH] = 1 : 1,2 : 0,6 [6]. Содержание ЛУК составляло ~ 1,2 мас. % к сырью. 20%-й избыток окислителя от стехиометрического соотношения реагентов обусловлен частичным нецелевым разложением пероксида водорода [5].

Интервал отбора проб оксида – 10 мин. После промывки пробы водой и сушки под вакуумом определяли содержание сульфидной и сульфоксидной серы (S_{so}). Содержание S_{R2S} определяли методом потенциометрического титрования (йодатометрия, рН-метр рН-150 МИ, платиновый индикаторный электрод ЭРП-101 и хлорсеребряный электрод сравнения ЭВЛ-1М3) [17]. Содержание S_{so} определяли путем неводного титрования раствором хлорной кислоты в диоксане [18].

В процессе окисления сульфидов дизельных фракций протекают следующие реакции:



где R₁ и R₂ – алкильные радикалы C₁-C₃.

Окисление сульфидов происходит в тройном комплексе «R₁R₂S – H₂O₂ – CH₃COOH», где за счет образования связи «O–S» разрывается связь «O–O» в окислителе и образуется катион (OH)⁺, который с переносом заряда присоединяется к сере сульфида, образуя частицу R₁R₂S⁺⋯OH [19]. Образующаяся соль [R₁R₂S–OH]⁺[CH₃COO][–] способствует разрыву связи «O–O» пероксида водорода с образованием сульфоксидных >S=O-групп (конверсия сульфидов при 100°C составляет 79 %), а при более глубоком окислении протекают побочные реакции с образованием сульфонных >SO₂-групп (содержание сульфонов в сульфоксидном оксидате составляет не более 0,07 мас. %). Однако использование ЛУК приводит к образованию трудноутилизуемых кислых стоков.

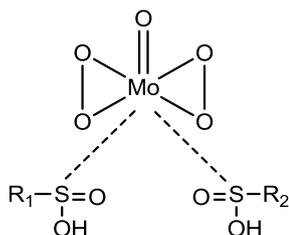
Высокую каталитическую активность в реакциях окисления сульфидов дизельных фракций проявляют молибденовые катализаторы (пероксокомплексы молибдена), полученные растворением соединений молибдена в пероксиде водорода. При этом окисление

протекает в более мягких условиях, что предотвращает смолообразование.

Молибденовые катализаторы готовились на основе трисульфида молибдена MoS_3 и оксида молибдена MoO_3 . В качестве исходных соединений молибдена применяли вещества реактивной чистоты и соединения, полученные путем переработки молибденосодержащего отхода с ПАО «Нижнекамскнефтехим» [20].

Окисление проводилось в реакторе с механическим перемешиванием при температуре $60^\circ C$ и времени окисления 60 мин. Расход пероксида водорода брали из расчета на сульфидную серу при мольном соотношении $[S_{R2S}] : [H_2O_2] = 1 : 1,2$, количество молибденового катализатора вводилось из расчета 0,004 мас. % молибдена к сырью [15]. Отбор проб проводился через каждые 5 мин, после промывки пробы водой и просушки под вакуумом определялось содержание сульфидной и сульфоксидной серы.

При растворении трисульфида молибдена в среде пероксида водорода органические примеси, входящие в состав MoS_3 (отход), способствуют образованию сложных диарилсульфинатных комплексов молибдена, обладающих высокой каталитической активностью в реакциях окисления сульфидов до сульфоксидов [21, 22].



где R_1 и R_2 – ароматические радикалы.

Для количественного определения содержания молибдена в растворах использовали абсорбционный метод (фотоэлектроколориметр «КФК-3», фильтр $\lambda = 453$ нм, размер кюветы 10 мм и 50 мм) [23, 24].

Регрессионный анализ проводился в программе MS Office Excel.

Обсуждение результатов

При описании кинетики каталитического и некаталитического окисления содержащихся в нефти сульфидов пероксидом водорода Уфимская научная школа в качестве обязательного элемента рассматривает нахождение эффективных констант скоростей и наблюдаемых энергий активации [7, 12, 25]. Для всех систем предлагается определять эффективную константу скорости по линеаризованной кинетической кривой накопления продукта реакции:

$$\ln\left(1 - \frac{C_\tau}{C_{\text{кон}}}\right) = -k_{\text{eff}} \cdot \tau \quad (1)$$

где C_τ и $C_{\text{кон}}$ – текущая и конечная концентрация сульфоксидной серы.

На рис. 1 приведена логарифмическая анаморфоза кинетической кривой накопления сульфоксидной серы

в присутствии ЛУК [6, 16], а в табл. 1 результаты регрессионного анализа данной зависимости.

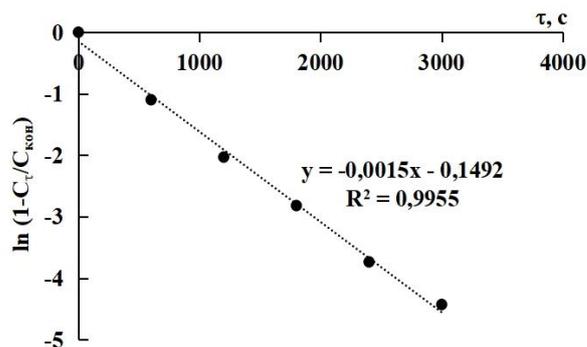


Рис. 1 – Логарифмическая анаморфоза кинетической кривой накопления сульфоксидной серы ($80^\circ C$; концентрация ЛУК 1,2 мас. % от массы дизельной фракции; $[S_{R2S}]_0 = 0,3061$ моль/л; мольное соотношение $[S_{R2S}] : [H_2O_2] = 1 : 1,2$; продолжительность окисления 60 мин)

Fig. 1 – Logarithmic anamorphosis of the kinetic curve of sulfur sulfoxide accumulation ($80^\circ C$; concentration acetic acid 1,2 wt. % of the mass of the diesel fraction; $[S_{R2S}]_0 = 0,3061$ mol/l; molar ratio $[S_{R2S}] : [H_2O_2] = 1 : 1,2$; oxidation duration 60 min)

Таблица 1 – Регрессионный анализ логарифмической анаморфозы кинетической кривой накопления сульфоксидной серы в присутствии ЛУК (доверительная вероятность 95%)

Table 1 – Regression analysis of the logarithmic anamorphosis of the kinetic curve of sulfur sulfoxide accumulation in the presence of acetic acid (confidence probability 95 %)

Множественный R	0,9977	
R-квадрат	0,9955	
Наблюдения	6	
F расчетное	881	
Значимость F	$8 \cdot 10^{-6}$	
Коэффициенты уравнения линейной регрессии		
Параметр уравнения	свободный член	угловой коэффициент
Значение	$-1,49 \cdot 10^{-1}$	$-14,70 \cdot 10^{-4}$
Стандартная ошибка	$8,99 \cdot 10^2$	$4,95 \cdot 10^{-5}$

Как видно, кинетическая кривая накопления сульфоксидной серы в данной системе линеаризуется

в координатах $\ln\left(1 - \frac{C_\tau}{C_{\text{кон}}}\right) = f(\tau)$.

По данным табл. 1 значение эффективной константы скорости в условиях эксперимента составило $(14,7 \pm 1,4) \cdot 10^{-4} \cdot c^{-1}$, при относительной погрешности K_{eff} соизмеримой с данными работы [6].

Аррениусовская зависимость K_{eff} для диапазона температур $60-100^\circ C$ приведена на рис. 2, значение наблюдаемой энергии активации составляет 19 кДж/моль. Близкие значения E_n ($15,9-26,0$ кДж/моль) получены по аналогично найденным константам

скорости для реакции окисления сульфидной серы в присутствии пероксомолибденовой кислоты [7].

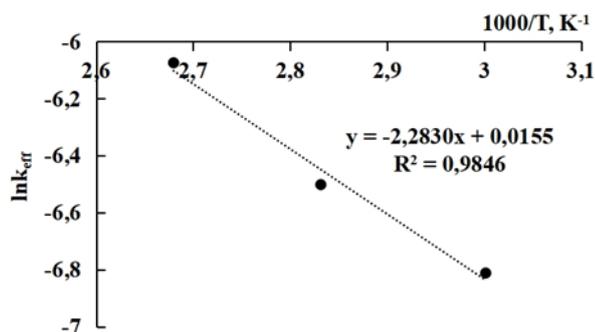


Рис. 2 – Температурная зависимость наблюдаемой константы скорости накопления сульфоксидной серы

Fig. 2 – Temperature dependence of the observed rate constant of sulfur sulfoxide accumulation

Поскольку в ходе экспериментального исследования окисления сульфидной серы в присутствии ЛУК [6, 16] выполнялся анализ проб на содержание не только сульфоксидной, но и сульфидной серы, интерес представляло оценить активационные параметры реакции по кинетике расходования реагента. Согласно [26] энергия

активации может быть определена «по температурной зависимости скорости реакции при постоянной концентрации реагентов» по уравнению:

$$E_H = -R \cdot \frac{\Delta \ln r}{\Delta T^{-1}}, \quad (2)$$

Выражение (2) соотносится с видом уравнения Аррениуса, в котором константа скорости заменена на скорость реакции, поэтому для нахождения E_H можно использовать зависимость $\ln r = f(1000/T)$, угловой коэффициент которой равен « $-E/R$ ».

Для нахождения скорости расходования сульфидной серы при ее заданной концентрации (моль/л) нами использован следующий алгоритм:

- аппроксимация таблично заданной кинетической кривой $[S_{R2S}] = f(\text{время})$ полиномом n -го порядка (табл. 2) и расчет времени, отвечающего заданной текущей концентрации $[S_{R2S}]$;

- расчет скорости, отвечающей времени достижения заданной текущей концентрации $[S_{R2S}]$, с использованием первой производной функции $[S_{R2S}] = f(\text{время})$.

Для сравнения этот же алгоритм использовали для расчета скорости реакции по накоплению сульфоксидной серы.

Таблица 2 – Аналитические выражения, отражающие кинетику расходования сульфидной и накопления сульфоксидной серы в присутствии ЛУК

Table 2 – Analytical expressions reflecting the kinetics of sulfide consumption and accumulation of sulfoxide sulfur in the presence of acetic acid

t°C	Полиномиальная зависимость $[S_{R2S}] = f(\text{время, мин})$	R ²
60	$-1,192 \cdot 10^{-9} \cdot \tau^5 + 2,150 \cdot 10^{-7} \cdot \tau^4 - 1,504 \cdot 10^{-5} \cdot \tau^3 + 5,397 \cdot 10^{-4} \cdot \tau^2 - 1,186 \cdot 10^{-2} \cdot \tau + 3,061 \cdot 10^{-1}$	1
80	$5,383 \cdot 10^{-8} \cdot \tau^4 - 9,517 \cdot 10^{-6} \cdot \tau^3 + 6,225 \cdot 10^{-4} \cdot \tau^2 - 1,820 \cdot 10^{-2} \cdot \tau + 3,061 \cdot 10^{-1}$	1
100	$-2,787 \cdot 10^{-9} \cdot \tau^5 + 5,399 \cdot 10^{-7} \cdot \tau^4 - 4,077 \cdot 10^{-5} \cdot \tau^3 + 1,515 \cdot 10^{-3} \cdot \tau^2 - 2,848 \cdot 10^{-2} \cdot \tau + 3,061 \cdot 10^{-1}$	1
Полиномиальная зависимость $[S_{SO}] = f(\text{время, мин})$		
60	$2,533 \cdot 10^{-9} \cdot \tau^5 - 3,558 \cdot 10^{-7} \cdot \tau^4 + 1,953 \cdot 10^{-5} \cdot \tau^3 - 5,909 \cdot 10^{-4} \cdot \tau^2 + 1,292 \cdot 10^{-2} \cdot \tau - 7,034 \cdot 10^{-12}$	1
80	$2,942 \cdot 10^{-9} \cdot \tau^5 - 5,196 \cdot 10^{-7} \cdot \tau^4 + 3,642 \cdot 10^{-5} \cdot \tau^3 - 1,299 \cdot 10^{-3} \cdot \tau^2 + 2,494 \cdot 10^{-2} \cdot \tau - 9,033 \cdot 10^{-12}$	1
100	$6,533 \cdot 10^{-9} \cdot \tau^5 - 1,057 \cdot 10^{-6} \cdot \tau^4 + 6,732 \cdot 10^{-5} \cdot \tau^3 - 2,132 \cdot 10^{-3} \cdot \tau^2 + 3,445 \cdot 10^{-2} \cdot \tau - 9,685 \cdot 10^{-12}$	1

Аррениусовские зависимости скорости окисления сульфидной и накопления сульфоксидной серы (из расчета на начальный момент времени реакции, степень превращения равна 0) приведены на рис. 3.

Как видно оба варианта расчета дают близкие значения наблюдаемой энергии активации (23 и 25 кДж/моль по реагенту и продукту соответственно), соизмеримые со значением 19 кДж/моль, рассчитанному по эффективным константам скорости накопления продукта.

Аналогичный подход, основанный на интерпретации значений начальных скоростей расходования реагента и накопления продукта использован нами для сравнительного анализа эффективности каталитического окисления сульфидной серы в присутствии молибденовых катализаторов (табл. 3).

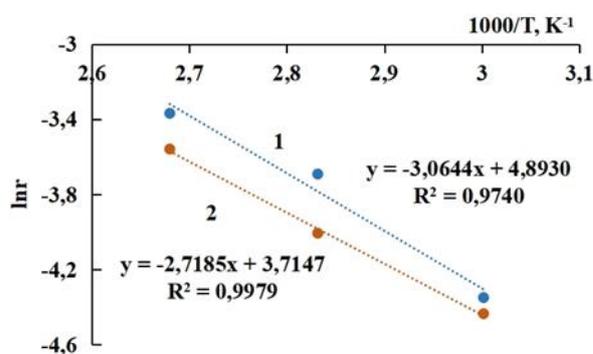


Рис. 3 – температурные зависимости скорости расходования сульфидной (1) и накопления сульфоксидной серы (2)

Fig. 3 – temperature dependences of the rate of consumption of sulfide (1) and accumulation of sulfoxide sulfur (2)

Таблица 3 – Аналитические выражения, отражающие кинетику окисления сульфидной и накопления сульфоксидной серы в присутствии молибденовых катализаторов (60°C; $C_{Mo} = 0,004$ мас. % от массы дизельной фракции; $[S_{R2S}]_0 = 0,3326$ моль/л; мольное соотношение $[S_{R2S}] : [H_2O_2] = 1 : 1,2$; продолжительность окисления 60 мин, конверсия $[S_{R2S}] \sim 80$ %)

Table 3 – Analytical expressions reflecting the kinetics of sulfide oxidation and sulfur sulfoxide accumulation in the presence of molybdenum catalysts (60°C; $C_{Mo} = 0,004$ wt. % by weight of diesel fraction; $[S_{R2S}]_0 = 0,3326$ mol/l; molar ratio $[S_{R2S}] : [H_2O_2] = 1 : 1,2$; oxidation duration 60 min, conversion $[S_{R2S}] \sim 80$ %)

Катализатор	Полиномиальная зависимость $[S_{R2S}] = f(\text{время, мин})$	R ²
MoS ₃	$-3,120 \cdot 10^{-7} \cdot \tau^5 + 2,464 \cdot 10^{-5} \cdot \tau^4 - 7,427 \cdot 10^{-4} \cdot \tau^3 + 1,071 \cdot 10^{-2} \cdot \tau^2 - 7,683 \cdot 10^{-2} \cdot \tau + 3,326 \cdot 10^{-1}$	1
MoS ₃ (отход)	$-1,536 \cdot 10^{-7} \cdot \tau^5 + 1,402 \cdot 10^{-5} \cdot \tau^4 - 4,907 \cdot 10^{-4} \cdot \tau^3 + 8,225 \cdot 10^{-3} \cdot \tau^2 - 6,838 \cdot 10^{-2} \cdot \tau + 3,326 \cdot 10^{-1}$	1
MoO ₃	$-1,795 \cdot 10^{-7} \cdot \tau^5 + 1,473 \cdot 10^{-5} \cdot \tau^4 - 4,700 \cdot 10^{-4} \cdot \tau^3 + 7,404 \cdot 10^{-3} \cdot \tau^2 - 6,052 \cdot 10^{-2} \cdot \tau + 3,326 \cdot 10^{-1}$	1
MoO ₃ (отход)	$-2,099 \cdot 10^{-7} \cdot \tau^5 + 1,735 \cdot 10^{-5} \cdot \tau^4 - 5,554 \cdot 10^{-4} \cdot \tau^3 + 8,610 \cdot 10^{-3} \cdot \tau^2 - 6,690 \cdot 10^{-2} \cdot \tau + 3,326 \cdot 10^{-1}$	1
Полиномиальная зависимость $[S_{So}] = f(\text{время, мин})$		
MoS ₃	$2,960 \cdot 10^{-8} \cdot \tau^5 - 3,833 \cdot 10^{-6} \cdot \tau^4 + 1,797 \cdot 10^{-4} \cdot \tau^3 - 3,980 \cdot 10^{-3} \cdot \tau^2 + 4,11 \cdot 10^{-2} \cdot \tau - 8,637 \cdot 10^{-12}$	1
MoS ₃ (отход)	$2,256 \cdot 10^{-7} \cdot \tau^5 - 1,799 \cdot 10^{-5} \cdot \tau^4 + 5,579 \cdot 10^{-4} \cdot \tau^3 - 8,468 \cdot 10^{-3} \cdot \tau^2 + 6,526 \cdot 10^{-2} \cdot \tau - 9,289 \cdot 10^{-12}$	1
MoO ₃	$-5,840 \cdot 10^{-8} \cdot \tau^5 + 2,020 \cdot 10^{-6} \cdot \tau^4 + 3,017 \cdot 10^{-5} \cdot \tau^3 - 2,109 \cdot 10^{-3} \cdot \tau^2 + 3,347 \cdot 10^{-2} \cdot \tau - 8,388 \cdot 10^{-12}$	1
MoO ₃ (отход)	$4,267 \cdot 10^{-8} \cdot \tau^5 - 3,747 \cdot 10^{-6} \cdot \tau^4 + 1,289 \cdot 10^{-4} \cdot \tau^3 - 2,442 \cdot 10^{-3} \cdot \tau^2 + 3,115 \cdot 10^{-2} \cdot \tau - 8,784 \cdot 10^{-12}$	1

Следует отметить, что скорость окисления содержащихся в нефти сульфидов в присутствии ЛУК даже при температуре 100°C в 2-2,5 раза ниже по сравнению со скоростью каталитического окисления в присутствии соединений молибдена при 60°C (табл. 2 и табл. 3).

На рис. 4 приведены относительные скорости окисления сульфидной серы и накопления сульфоксидной серы из расчета на начальный момент времени реакции (степень превращения равна 0) по результатам экспериментов с молибденовыми катализаторами.

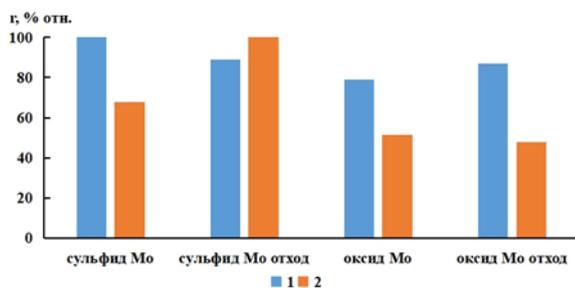


Рис. 4 – Относительные скорости расходования сульфидной (1) и накопления сульфоксидной (2) серы в зависимости от катализатора (за 100% в каждой серии принято максимальное значение)

Fig. 4 – Relative rates of consumption of sulfide (1) and accumulation of sulfoxide (2) sulfur depending on the catalyst (the maximum value is assumed for 100% in each series)

Как видно, кинетическое поведение системы в присутствии сульфида молибдена, полученного из отхода производства PO/SM, принципиально отличается от других исследованных катализаторов – начальная скорость расходования реагента соизмерима с начальной скоростью накопления продукта. В случае других катализаторов начальные скорости расходования сульфидной серы

существенно выше скоростей накопления сульфоксидной, что свидетельствует о достаточно высокой скорости побочных реакций с участием реагента и (или) целевого продукта. Так, в работе [27] оговаривается возможность каталитического окисления сульфоксидов до сульфонов, а в работе [28] показано, что сульфоны могут быть основными продуктами окисления нефтяных сульфидов пероксидом водорода. Следует отметить, что высокая селективность окисления в присутствии сульфида молибдена, синтезированного из отхода, сохраняется и при высоких конверсиях сульфидной серы, обеспечивая максимальный выход целевого продукта (рис. 5).

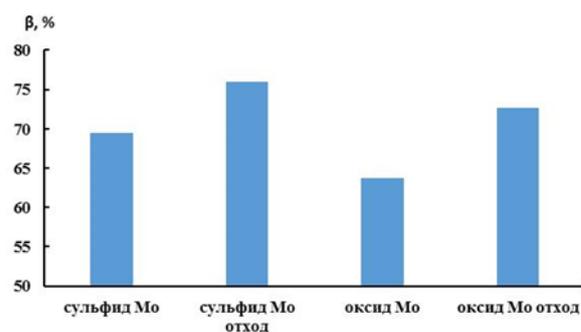


Рис. 5 – Выход сульфоксидной серы на момент окончания эксперимента (время 60 мин) в зависимости от катализатора

Fig. 5 – Sulfur sulfoxide yield at the end of the experiment (time 60 min) depending on the catalyst

Заключение

1. Значения наблюдаемой энергии активации, рассчитанные по начальным скоростям расходования сульфидной (23 кДж/моль) и накопления сульфоксидной серы (25 кДж/моль) в присутствии ледяной уксусной кислоты соизмеримы

со значением, рассчитанным по эффективным константам скорости накопления продукта (19 кДж/моль).

2. В присутствии сульфида молибдена, полученного из отхода производства PO/SM, отмечается близость начальных скоростей (моль/л·мин) расходования сульфидной ($6,838 \cdot 10^{-2}$) и накопления сульфоксидной серы ($6,526 \cdot 10^{-2}$).

3. Высокая каталитическая активность пероксокомплекса молибдена, полученного на основе трисульфида молибдена, выделенного из отхода производства PO/SM, объясняется наличием в его составе сложных диарилсульфинатных комплексов молибдена, обеспечивающих высокую скорость и селективность окисления сульфидной серы пероксидом водорода.

Литература

- И.С. Файзрахманов, А.Х. Шарипов, *Получение нефтяных серосодержащих реагентов для гидрометаллургии*. Издательско-полиграф. комплекс при Администрации Президента РБ, Уфа, 2000. 88 с.
- Е.Б. Кривцов, А.К. Головкин, *Нефтехимия*, **54**, 1, 51–57 (2014). DOI: 10.7868/S0028242114010092.
- А.В. Акопян, Д.А. Плотников, П.Д. Поликарпова, А.А. Кедало, С.В. Егазарьянц, А.В. Анисимов, Э.А. Караханов, *Нефтехимия*, **59**, 5, 524–528 (2019). DOI: 10.1134/S0028242119050010.
- Е.Н. Караулова, *Химия сульфидов нефти*. Наука, Москва, 1970. 202 с.
- А.Х. Шарипов, В.Р. Нигматуллин *Химия и технология топлив и масел*, **3**, 42–44 (2005).
- М.З. Зарифьянова, С.Д. Вафина, Р.Р. Валиуллина, И.В. Аристов, А.В. Константинова, *Вестник Казанского технологического университета*, **15**, 9, 196–198 (2012).
- И.М. Борисов, И.С. Файзрахманов, Г.Р. Шаяхметова, Р.Ф. Талипов, Н.З. Ягафаров, *Изв. Вузов. Химия и химическая технология*, **53**, 2, 102–104 (2010).
- И.С. Файзрахманов, И.М. Борисов, Г.Р. Шаяхметова, Р.Ф. Талипов, Н.З. Ягафаров, *Изв. Вузов. Химия и химическая технология*, **53**, 3, 77–79 (2010).
- И.С. Файзрахманов, И.М. Борисов, Г.Р. Шаяхметова, И.Р. Хайрудинов, *ЖПХ*, **83**, 11, 1850–1854 (2010).
- И.М. Борисов, З.Ш. Газизова, Г.Р. Шаяхметова, И.С. Файзрахманов, *Изв. Вузов. Химия и химическая технология*, **57**, 10, 41–43 (2014).
- И.М. Борисов, З.Ш. Газизова, Г.Р. Шаяхметова, И.С. Файзрахманов, *Нефтехимия*, **55**, 3, 236–240 (2015). DOI: 10.7868/S0028242115020057.
- Г.Р. Жамалутдинова. Автореф. дисс. канд. техн. наук, Казанский гос. технол. ун-т, Казань, 2003. 16 с.
- М.З. Зарифьянова, А.В. Константинова, Н.П. Мирошкин, Х.Э. Харлампиди, Г.Р. Жамалутдинова, *Вестник Казанского технологического университета*, **10**, 3–4, 44–49 (2007).
- М.З. Зарифьянова, А.В. Константинова, В.А. Петров, С.Д. Вафина, Р.Р. Валиуллина, *Вестник Казанского технологического университета*, **15**, 16, 214–217 (2012).
- М.З. Зарифьянова, И.Ш. Хуснутдинов, С.Д. Вафина, И.В. Аристов, Х.Э. Харлампиди, *Изв. Вузов. Химия и химическая технология*, **56**, 8, 93–96 (2013).
- Г.Д. Гальперн, Г.П. Гирина, В.Г. Лукьяница, *Методы анализа органических соединений нефти, их смесей и производных*. АН СССР, Москва, 1960, С. 58–73.
- Е.Н. Караулова, Г.Д. Гальперн, *Методы анализа органических соединений нефти, их смесей и производных*. АН СССР, Москва, 1960, С. 101–106.
- Х.Э. Харлампиди, Х.В. Мустафин, Э.В. Чиркунов, *Вестник Казанского технологического университета*, **1**, 1, 76–86 (1998).
- М.З. Зарифьянова. Автореф. дисс. докт. техн. наук, Казанский национальный исслед. технол. ун-т, Казань, 2013. 40 с.
- С. Оаз *Химия органических соединений серы*. Химия, Москва, 1975. 512 с.
- Пат. РФ 2453498 (2010).
- ГОСТ 11884.9-78. Концентрат вольфрамовый. Метод определения содержания молибдена. – М.: ИПК Изд-во стандартов, 1999.
- М.И. Булатов, И.П. Калинин, *Практическое руководство по фотокolorиметрическим и спектрофотометрическим методам анализа*. Химия, Ленинград, 1976. 376 с.
- Г.Р. Шаяхметова, И.М. Борисов, И.С. Файзрахманов, Д.И. Игнатъева, *Вестник Башкирского университета*, **15**, 4, 1145–1146 (2010).
- Е.Т. Денисов, *Кинетика гомогенных химических реакций*. Высшая школа, Москва, 1978. С. 35–38.
- М.З. Зарифьянова, Г.Г. Исламова, Х.Э. Харлампиди, З.З. Хайруллина, А.А. Шипулин, А.А. Мальшева, *Вестник технологического университета*, **22**, 11, 59–64 (2019).
- М.З. Зарифьянова, Г.Г. Исламова, З.З. Хайруллина, Х.Э. Харлампиди, *ЖПХ*, **95**, 8, 1036–1044 (2022). DOI: 10.31857/S0044461822080114.

References

- I.S. Faiyrazhmanov, A.Kh. Sharipov, *Production of petroleum sulfur-containing reagents for hydrometallurgy*. Publishing and polygraph. complex under the Administration of the President of the Republic of Bashkiria, Ufa, 2000. 88 p.
- E.V. Krivtsov, A.K. Golovko, *Petrol. Chem.*, **54**, 1, 51–57 (2014). DOI: 10.1134/S0965544114010083.
- A.V. Akopyan, D.A. Plotnikov, P.D. Polikarpova, A.A. Kedalo, S.V. Egazaryants, A.V. Anisimov, E.A. Karakhanov, *Petrol. Chem.*, **59**, 5, 975–978 (2019). DOI: 10.1134/S0965544119090019.
- E.N. Karaulova, *Chemistry of petroleum sulfides*. Nauka, Moscow, 1970. 202 p.
- A.H. Sharipov, V.R. Nigmatullin *Chemistry and Technology of fuels and oils*, **3**, 42–44 (2005).
- M.Z. Zarifyanova, S.D. Vafina, R.R. Valiullina, I.V. Aristov, A.V. Konstantinova, *Herald of Kazan Technological University*, **15**, 9, 196–198 (2012).
- I.M. Borisov, I.S. Faiyrazhmanov, G.R. Shayakhmetova, R.F. Talipov, N.Z. Yagafarov, *Izv. VUZov. Chemistry and chemical technology*, **53**, 2, 102–104 (2010).
- I.S. Faiyrazhmanov, I.M. Borisov, G.R. Shayakhmetova, R.F. Talipov, N.Z. Yagafarov, *Izv. VUZov. Chemistry and chemical technology*, **53**, 3, 77–79 (2010).
- I.S. Faiyrazhmanov, I.M. Borisov, G.R. Shayakhmetova, I.R. Khairudinov, *Russ. J. Appl. Chem.*, **83**, 11, 1982–1986 (2010). DOI 10.1134/S1070427210110170.
- I.M. Borisov, Z.Sh. Gazizova, G.R. Shayakhmetova, I.S. Faiyrazhmanov, *Izv. VUZov. Chemistry and chemical technology*, **57**, 10, 41–43 (2014).
- I.M. Borisov, Z.Sh. Gazizova, G.R. Shayakhmetova, I.S. Faiyrazhmanov, *Izv. VUZov. Chemistry and chemical technology*, **57**, 12, 34–37 (2014).
- I.M. Borisov, Z.Sh. Gazizova, G.R. Shayakhmetova, I.S. Faiyrazhmanov, *Petrol. Chem.*, **55**, 3, 224–228 (2015).
- G.R. Zhamalutdinova. The author's abstract diss. cand. technical sciences, Kazan State Technological University,

- Kazan, 2003. 16 p.
14. M.Z. Zarifyanova, A.V. Konstantinova, N.P. Miroshkin, Kh.E. Kharlampidi, G.R. Zhamalutdinova, *Herald of Kazan Technological University*, **10**, 3–4, 44–49 (2007).
 15. M.Z. Zarifyanova, A.V. Konstantinova, V.A. Petrov, S.D. Vafina, R.R. Valiullina, *Herald of Kazan Technological University*, **15**, 16, 214–217 (2012).
 16. M.Z. Zarifyanova, I.Sh. Khusnutdinov, S.D. Vafina, I.V. Aristov, Kh.E. Kharlampidi, *Izv. VUZov. Chemistry and chemical technology*, **56**, 8, 93–96 (2013).
 17. G.D. Galpern, G.P. Girina, V.G. Lukyanitsa, *Methods for Analysis of Organic Compounds of Petroleum and of Their Mixtures and Derivatives*. Acad. Nauk SSSR, Moscow, 1960, pp. 58–73.
 18. E.N. Karaulova, G.D. Galpern, *Methods for Analysis of Organic Compounds of Petroleum and of Their Mixtures and Derivatives*. Acad. Nauk SSSR, Moscow, 1960, pp. 101–106.
 19. Kh.E. Kharlampidi, H.V. Mustafin, E.V. Chirkunov, *Herald of Kazan Technological University*, **1**, 1, 76–86 (1998).
 20. M.Z. Zarifyanova. The author's abstract diss. doct. technical sciences, Kazan National Research Technological University, Kazan, 2013. 40 p.
 21. S. Oae *Chemistry of organic compounds of sulfur*. Khimiya, Moscow, 1975. 512 p.
 22. Pat. RU 2453498 (2010).
 23. GOST 11884.9-78. The concentrate is tungsten. A method for determining the molybdenum content. Moscow: ИПК Publishing House of Standards, 1999.
 24. M.I. Bulatov, I.P. Kalinkin, *Practical guide to photolorimetric and spectrophotometric methods of analysis*. Chemistry, Leningrad, 1976. 376 p.
 25. G.R. Shayakhmetova, I.M. Borisov, I.S. Fayzrakhmanov, D.I. Ignatieva, *Bulletin of Bashkir University*, **15**, 4, 1145–1146 (2010).
 26. E.T. Denisov, *Kinetics of homogeneous chemical reactions*. Higher School, Moscow, 1978. P. 35–38.
 27. M.Z. Zarifyanova, G.G. Islamova, H.E. Kharlampidi, Z.Z. Khairullina, A.A. Shipulin, A.A. Malysheva, *Herald of Technological University*, **22**, 11, 59–64 (2019).
 28. M.Z. Zarifyanova, G.G. Islamova, Z.Z. Khairullina, Kh.E. Kharlampidi, *Russ. J. Appl. Chem.*, **95**, 8, 1181–1188 (2022). DOI: 10.1134/S1070427222080146.

© **М. З. Зарифьянова** – д-р техн. наук, профессор кафедры Общей химической технологии (ОХТ), Казанский национальный исследовательский технологический университет (КНИТУ), Казань, Россия, zmuslimaz@mail.ru.; **Э. А. Каралин** – д-р техн. наук, профессор кафедры ОХТ, КНИТУ, karalin@yandex.ru; **Г. Г. Елиманова** – канд. хим. наук, доцент кафедры ОХТ, КНИТУ, yelimanova@mail.ru; **Д. Д. Аврамович** – аспирант кафедры ОХТ, КНИТУ, avramovichd@gmail.com; **Х. Э. Харлампи** – д-р хим. наук, профессор кафедры ОХТ, КНИТУ, oxt@kstu.ru.

© **M. Z. Zarifyanova** – Doctor of Sciences (Technical Sci.), Professor, department of General Chemical Technology (GCT), Kazan National Research Technological University (KNRTU), Kazan, Russia, zmuslimaz@mail.ru; **E. A. Karalin** – Doctor of Sciences (Technical Sci.), Professor, the GCT department, KNRTU, karalin@yandex.ru; **G. G. Elimanova** – Professor Assistant, PhD (Chemical Sci.), the GCT department, KNRTU, yelimanova@mail.ru; **D. D. Avramovich** – PhD-student, the GCT department, KNRTU, avramovichd@gmail.com; **Kh. E. Kharlampidi** – Doctor of Sciences (Chemical Sci.), Professor, the GCT department, KNRTU, oxt@kstu.ru.