На правах рукописи

Саматов Руслан Рифович

СЕЛЕКТИВНОЕ ОКИСЛЕНИЕ НЕФТЯНЫХ СУЛЬФИДОВ ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА В СУЛЬФОКСИДЫ И СУЛЬФОНЫ

02003 – Органическая химия

020015 - Катализ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

003163869

Уфа-2007 г.

Работа выполнена в Институте нефтехимии и катализа
Российской академии наук

Научный руководитель: доктор химических наук,
профессор, член-корреспондент РАН
Джемилев Усеин Меметович

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Ляпина Нафиса Кабировна
(Институт органической химии
Уфимского научного центра РАН)

доктор химических наук, профессор
Кутепов Борис Иванович
(Институт нефтехимии и катализа РАН)

Ведущая организация: **Институт нефтехимического синтеза им.А.В.Топчиева РАН**

Защита диссертации состоится «___» декабря 2007 года в 14-00 час на заседании диссертационного совета Д 002.062.01 в Институте нефтехимии и катализа РАН по адресу: 450075, Уфа, проспект Октября, 141, E-mail: ink@anrb.ru

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Института нефтехимии и катализа РАН, на сайте института http://www.anrb.ru/ink

Автореферат разослан «_____» ноября 2007 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор химических наук, профессор _____ Булгаков Р.Г.

Общая характеристика работы

Актуальность работы.* Большинство нефтей, добываемых в России, содержат сероорганические соединения, количество которых в расчете на элементарную серу составляет от 0,5 до 3,5%

Как правило, существующие технологии переработки сернистых нефтей требуют применения стадии гидроочистки для удаления сероорганических компонентов, так как последние являются ядами для катализаторов, используемых в нефтепереработке и нефтехимии.

Несмотря на сложившиеся стереотипы в области нефтепереработки, как у нас в стране, так и за рубежом в 1960 году профессором Оболенцевым Р Д была выдвинута идея о возможности выделения и практического использования нефтяных сульфидов и сульфоксидов в различных отраслях промышленности

Реализация этой идеи потребовала проведения широких исследований в области структурно-группового состава сероорганических соединений различных месторождений нефти, а также поиска путей практического применения нефтяных сульфидов и сульфоксидов

Исследования в данном направлении блестяще были развиты в работах Б Я. Черткова, В Т Спиркина, а также Е Н Карауловой и Г Д Гальперина

Значительный вклад в развитие исследований по изучению структурно-группового состава нефтяных сульфидов различных месторождений нефтей, а также физико-химических свойств нефтяных сульфоксидов с одновременным определением направлений использования последних в промышленности, внесли профессора Н К Ляпина и Ю Я Никитин с сотрудниками

Совокупность полученных результатов, в упомянутых выше работах, легли в основу создания промышленных технологий получения нефтяных сульфидов и сульфоксидов К сожалению, до сих пор, эти реагенты не произво-

---

* Автор выражает благодарность ведущему научному сотруднику, к т н Шарипову А Х за постоянную помощь в выполнении диссертационной работы

дятся в крупных масштабах, несмотря на их уникальные свойства

Одним из важных препятствий на пути организации промышленного производства нефтяных сульфоксидов являлась необходимость применения стадии выделения сульфидов из углеводородных фракций нефти с помощью серной кислоты, для которой отсутствуют эффективные и рентабельные технологии утилизации

В связи с этим Институтом нефтехимии и катализа РАН совместно с ЗАО «Опытный завод Нефтехим» была разработана принципиально новая технология получения нефтяных сульфоксидов, основанная на прямом окислении углеводородных фракций нефти, содержащих сульфиды, с помощью перекиси водорода Образующиеся в этих условиях сульфоксиды выделяют экстракцией H_2SO_4 Данная технология была внедрена в опытно-промышленном масштабе на опытном заводе НИИ Нефтехим и периодически нарабатываются опытные партии нефтяных сульфоксидов для практического применения

К сожалению, данный метод отличается относительно низкой селективностью, так как наряду с целевыми сульфоксидами образуется значительное количество сульфонов, карбоновых и сульфоновых кислот Селективность реакции не превышает 70% До момента начала наших исследований все усилия исследователей по повышению селективности образования сульфоксидов не дали желаемого результата Поэтому разработка перспективного для промышленной реализации селективного метода окисления нефтяных сульфидов в соответствующие сульфоксиды и сульфоны с применением доступного H_2O_2 под действием эффективных активирующих добавок и катализаторов является важной и актуальной задачей

Цель исследования. Разработка перспективных для практического применения методов окисления нефтяных сульфидов, содержащихся в керосино-газойлевой фракции нефти, в сульфоксиды и сульфоны с помощью H_2O_2 в присутствии каталитических количеств комплексов переходных

металлов, а также добавок минеральных и органических кислот, алифатических спиртов и карбонильных соединений.

Создание опытно-промышленной установки производства нефтяных сульфоксидов окислением сульфидов керосино-газойлевых фракций нефти с помощью H_2O_2 с использованием каталитических количеств комплексов молибдена

Научная новизна. Выполнена программа исследований по разработке перспективных для практической реализации методов синтеза нефтяных сульфоксидов и сульфонов окислением нефтяных сульфидов H_2O_2 в присутствии каталитических количеств комплексов и солей Мо, а также активирующих добавок карбонильных соединений, спиртов, минеральных и карбоновых кислот

Впервые установлена активирующая роль сульфокислот при окислении нефтяных сульфидов в сульфоксиды, поэтому при применении концентрата сульфидов, выделенных отработанной серной кислотой (80% процесса алкилирования), нет необходимости введения минеральных или карбоновых кислот для увеличения полноты и скорости окисления исходного сырья

Показано, что карбоновые и сульфоновые кислоты образуются в процессе окисления сульфидов по параллельной и последовательной схеме, а сульфоны образуются через стадию образования сульфоксидов

Впервые показано, что при введении в состав нефтяных сульфидов алифатических спиртов и карбонильных соединений наблюдается существенное повышение скорости окисления исходного сырья в сульфоксиды

Установлен ряд активности для кетонов алициклические > алифатические > ароматические

Предложена схема механизма активирующей роли карбонильных соединений при окислении нефтяных сульфидов в сульфоксиды с помощью H_2O_2, согласно которой первоначально происходит окисление кетонов в α-оксигидроперекиси, являющиеся более эффективными окислительными реагентами в данной реакции по сравнению с H_2O_2.

При окислении нефтяных сульфидов в сульфоксиды в присутствии активирующих добавок, в качестве которых применяют ароматические кетоны установлено, что последние ингибируют процесс окисления в 3-5 раз по сравнению с алициклическими кетонами

Впервые показано, что при окислении нефтяных сульфидов в сульфоксиды в присутствии активирующих добавок карбонильных соединений введение минеральных кислот (H_2SO_4, HCI, H_3PO_4) в реакционную смесь способствует увеличению скорости окисления, а карбоновые кислоты (уксусная кислота) каталитического действия не оказывают

Осуществлено каталитическое селективное окисление нефтяных сульфидов в сульфоксиды в присутствии комплексов и солей Mo При этом показано, что для данной реакции характерен индукционный период, который заметно уменьшается при предварительном выдерживании молибденового катализатора в растворе H_2O_2

Предложена схема механизма окисления сульфидов в сульфоксиды в присутствии молибденового катализатора, согласно которой на первой стадии происходит образование пероксокомплексов молибдена, а на второй последние превращают исходные сульфиды в сульфоксиды.

Показано, что окисление концентрата сульфоксидов в сульфоны в присутствии добавок серной и карбоновых кислот идет через стадию образования соответствующих перкислот, которые являясь более сильными электрофильными реагентами, чем H_2O_2, реагируют с сульфоксидами, превращая последние в сульфоны

Практическая значимость. Полученные в диссертационной работе результаты использованы для создания опытно-промышленной установки окисления нефтяных сульфидов в сульфоксиды на ЗАО «Опытный завод Нефтехим»

Данная установка успешно функционирует в течение последних 10-ти лет Полученные нефтяные сульфоксиды используются для производства ингибитора парафиноотложений и обеспечения производства высокочистого иттрия на промышленном опытном заводе ГИРЕДМЕТа, а также для получения

драгоценных металлов высокой чистоты на Приокском заводе цветных металлов

Апробация работы. Результаты исследований были представлены на VII международной конференции по интенсификации нефтехимических процессов «Нефтехимия-2005» (Нижнекамск 2005 г)

Публикации по теме диссертации. По материалам диссертации опубликовано 11 статей, получено 3 патента.

Структура и объем диссертации. Работа изложена на 137 страницах компьютерного набора (формат А4) и включает введение, литературный обзор, экспериментальную часть, обсуждение результатов, выводы, список литературы (222 наименования), 33 таблицы, 20 рисунков.

Основное содержание работы

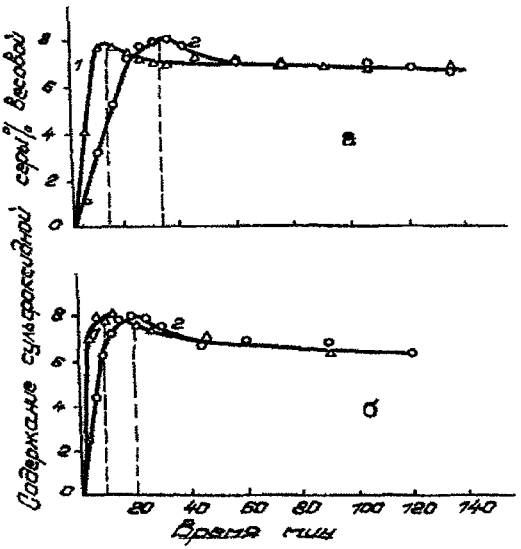
Рассмотрено селективное окисление сульфидов дизельной фракции H_2O_2 в сульфоксиды и сульфоны в присутствии кислот, спиртов, карбонильных соединений и соединений переходных металлов Приведены сравнительные данные по эффективности действия вышеуказанных соединений в процессе окисления нефтяных сульфидов, которую оценивали по глубине и селективности превращения сульфидов в сульфоксиды Обобщены закономерности образования сульфоксидов в присутствии описанных выше активирующих добавок и обсужден механизм их активирующего действия Приведена оптимальная конструкция реактора для окисления нефтяных сульфидов в сульфоксиды с помощью H_2O_2

1. Окисление нефтяных сульфидов H_2O_2, в присутствии минеральных и органических кислот, механизм реакции

Значительный интерес для производства нефтяных сульфоксидов представляют сульфидные концентраты средних фракций высокосернистых нефтей, выделенные экстракцией серной кислотой Однако в литературе имеются разрозненные публикации, посвященные исследованию окисления сульфидных концентратов. В связи с этим нами детально проведено

исследование окисление концентрата сульфидов, выделенного из дизельных фракций арланской нефти экстракцией 86%-ной серной кислотой, и концентрата сульфидов, выделенного из того же дистиллата отработанной серной кислотой (≈80%) процесса алкилирования Получение кинетических кривых накопления сульфоксидов проводили в присутствии уксусной кислоты, а также в ее отсутствии в реакторе с мешалкой и в пенно-эмульсионном реакторе Во всех опытах температура окисления составляла ~80°С, количество H_2O_2 - 1,2 г-моля на 1 г-атом сульфидной серы В тех случаях, когда окисление проводили в присутствии кислоты расход последнего составлял 0,1 г-моля на I г-атом сульфидной серы.

Установлено (рис 1), что окисление нефтяных сульфидов в пенно-эмульсионном реакторе отличается более высокой скоростью реакции, чем в реакторе с механической мешалкой из-за большей дисперсности гетерогенной системы Сульфиды, выделенные отработанной кислотой, окисляются с более высокой скоростью по сравнению с сульфидами, для выделения которых была использована 86%-ная кислота Для выяснения причин различной реакционной способности концентратов сульфидов в реакции окисления исследовали их структурно-групповой состав, а также природу основных примесей методом масс-спектрометрии с использованием данных УФ и ИК-спектроскопии Найдено, что структурно-групповой состав обоих концентратов достаточно близок и представлен в основном тиамоноциклоалканами В то же время при изучении состава кислых примесей, выделенных из сульфидных



концентратов, было обнаружено присутствие в ИК-спектрах последних полос поглощения, соответствующих карбоновым и сульфокислотам Содержание этих кислот в концентрате сульфидов, выделенных отработанной серной кислотой, оказалось на порядок выше, чем в концентрате сульфидов, выделенных экстракцией 86%-ной серной кислотой Таким образом, существенное отличие концентратов сульфидов, полученных разными способами, состоит в количестве присутствующих в них примесей кислотного характера Исходя из этого, можно сделать вывод, что специфический характер окисления концентрата сульфидов, выделенных отработанной серной кислотой, обусловлен наличием примесей, как карбоновых, так и сульфокислот На примере окисления концентрата сульфидов в присутствии бутан-, гексан- и n-толуолсульфокислот показано, что образующиеся сульфоновые кислоты являются эффективными активирующими добавками при окислении сульфидов в сульфоксиды. При этом окисление сульфидов в присутствии сульфоновых и уксусной кислот происходит с большим выходом сульфоксидов и селективностью, нежели, в присутствии одной из этих кислот.

Известно, что смесь таких кислот с пероксидом водорода образует перкислоты, которые по окислительной способности превосходят пероксид водорода С учетом этого обстоятельства можно объяснить более высокую скорость окисления сульфидов в присутствии смеси кислот образованием перуксусной кислоты

Исследовано влияние количества и концентрации пероксида водорода на образование побочных продуктов при окислении концентрата сульфидов Даже при недостатке окислителя (65% от стехиометрии) количество сульфоновых кислот в реакционной смеси достигает за 3 мин 0,5% масс Сульфоны появляются в продуктах окисления только при использовании избыточного количества пероксида водорода, причем образуются они после превращения большей части сульфидов в сульфоксиды Таким образом, сульфоны образуются из сульфоксидов С повышением концентрации пероксида водорода более интенсивно происходит образование сульфонов и кислот, причем последние появляются в первые же минуты окисления одновременно с

сульфоксидами независимо от количества и концентрации пероксида водорода Благодаря этому, процесс окисления концентрата сульфидов в сульфоксиды протекает автокаталитически с довольно высокой скоростью без кислотных добавок

С практической точки зрения сульфиды, выделенные отработанной серной кислотой, целесообразно окислять в отсутствии активирующих добавок, так как в этом случае значительно уменьшается коррозия аппаратуры Оксидаты имеют низкую кислотность (< 1,5 г/л в расчете на серную кислоту), снижается количество кислых сточных вод

С целью разработки перспективного для промышленной реализации одностадийного метода получения нефтяных сульфоксидов мы попытались реализовать способ, основанный на окислении нефтяных сульфидов, содержащихся непосредственно в углеводородных фракциях нефти Осуществление этого подхода позволяло нам надеяться на создание более совершенного и технологичного метода, свободного от указанных выше недостатков, а именно, предварительного выделения сульфидов серной кислотой и последующего их окисления в целевые продукты

В описанном выше способе получения сульфоксидов окислением сернокислотных экстрактов сульфидов выход концентрата сульфоксидов в расчете от исходного сырья, составляет ≈ 4,6 %. Относительно низкий выход целевых сульфоксидов связан с тем, что на стадии экстракции сульфидов образуется значительное количество смол и безвозвратно теряются исходные сераорганические соединения Как мы установили, способ окисления сульфидов, содержащихся непосредственно в углеводородной фракции нефти лишен этого недостатка В данном случае объем сырья, используемого для окисления, существенно увеличивается Как было показано выше, окисление концентратов сульфидов H_2O_2 в гетерогенной среде в аппаратах с механическими перемешивающими устройствами происходит с низкой скоростью. Поэтому с целью повышения скорости превращения сульфидов в сульфоксиды окисление проводили в пенно-эмульсионном аппарате Были выбраны сульфиды, содержащиеся в дизельной фракции (температура

выкипания 260-360°С)

В указанном аппарате было изучено влияние добавок серной и уксусной кислот на результаты окисления сульфидов Установлено, что окисление сульфидов в присутствии концентрированной серной кислоты проходит менее селективно В случае уксусной кислоты выход сульфоксидов составляет ≈74 %, а в присутствии серной кислоты ≈40 % Кроме того, в опытах с серной кислотой наблюдается заметное смолообразование и низкий выход сульфоксидов (табл 1)

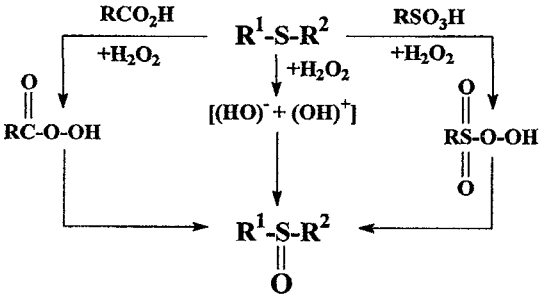
Таблица 1

Окисление сульфидов дизельной фракции с помощью H_2O_2 в пенно-эмульсионного реакторе

(Температура 90°С, продолжительность окисления 25 мин)

Сырье	Активирующая добавка	Количество		Содержание сульфоксидной серы в оксидате, % масс	Кислотность, г КОН/л		Конверсия сульфидов в в сульфоксиды, %
		г-моль на г-атом сульфидной серы	% масс на сырье		оксидат	водная фаза	
Фракция дизельного топлива арланской нефти	уксусная кислота	0,616	1,35	0,76	4,9	14,4	73,6
	"---"	0,527	1,16	0,74	4,8	14,4	72,0
	серная кислота	0,175	0,63	0,40	6,0	16,4	39,4
	"---"	0,217	0,78	0,42	6,2	16,8	40,6

Одним из важных моментов для понимания механизма окисления сульфидов в сульфоксиды с помощью H_2O_2 является приводимая ниже схема, которая предусматривает наличие гомолитических и гетеролитических реакций



В зависимости от природы кислоты и температуры реакций доля каждой из этих реакций может колебаться от 1 до 100 % от суммарной скорости распада H_2O_2 При окислении сульфидов в присутствии уксусной кислоты гетеролитические реакции преобладают над гомолитическими Дело в том, что H_2O_2 достаточно энергично вступает в реакцию с уксусной кислотой в среде углеводородов В результате в дизельной фракции и концентрате сульфидов уксусная кислота и H_2O_2 находятся в виде молекулярного комплекса, а генерирование радикалов происходит путем распада этого комплекса С вопросом о том, какой распад преобладает под действием катализатора гомолитический или гетеролитический тесно связан вопрос о селективности окисления сульфидов В присутствии серной кислоты, которая вызывает несравненно более быстрый распад H_2O_2 на радикалы, селективность окисления низкая

Таким образом, вопрос о каталитическом действии органических и неорганических кислот на механизм окисления нефтяных сульфидов довольно сложен Кроме того, при окислении нефтяных сульфидов наряду с распадом пероксида водорода по гетеролитическому и гомолитическому механизмам имеет место образование перкислот Как известно, продуктами реакции перкислот с сульфидами являются соответствующие сульфоксиды В зависимости от условий проведения окисления, концентрации H_2O_2 и природы активирующих добавок доля образующихся в этих условиях перкислот меняется в широких пределах.

2. Окисление сульфидов H_2O_2 в присутствии алифатических спиртов и карбонильных соединений, механизм реакции

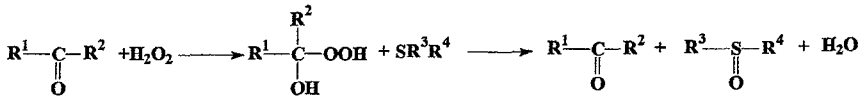
При окислении нефтяных сульфидов при температурах 80-90°С образуется большое количество сульфоновых и карбоновых кислот С понижением температуры окисления до 70°С образование кислот снижается в 8 раз. Однако при этом уменьшается и выход целевых сульфоксидов Так, при 70°С за 3 часа конверсия сульфидов в сульфоксиды составляет лишь 29%

Исходя из полученных результатов, окисление сульфидов в дизельной фракции необходимо проводить при температуре не более 70°С в присутствии соединений, которые активируют и ускоряют окисление сульфидов в сульфоксиды В качестве таких добавок были испытаны спирты и карбонильные соединения Этот выбор был обусловлен тем, что некоторые спирты и кетоны предложены в качестве экстрагентов для извлечения сульфоксидов из оксидата Кроме того, установлена ингибирующая роль ацетона при окислении сульфоксидов в сульфоны. Поэтому можно было ожидать, что соединения, содержащие карбонильные группы будут снижать превращение образующихся сульфоксидов в сульфоны В результате предварительных экспериментов обнаружили, что алифатические спирты и карбонильные соединения не только ингибируют превращение сульфоксидов в сульфоны под действием H_2O_2, но и ускоряют образование целевых сульфоксидов.

Обнаружили, что высокую активность проявляют алициклические кетоны и низшие алифатические карбонильные соединения (табл 2) Спирты менее активны по сравнению с указанными карбонильными соединениями. В ходе исследований нашли, что применение ацетона является более предпочтительным, так как он широко применяется в промышленности По своей активности ацетон не уступает испытанным нами кислотам Так, в присутствии ацетона (1,0% об от сырья) конверсия сульфидов, окислившихся в сульфоксиды составляет 74,7% при температуре 70°С и продолжительности окисления 2 часа При этом реакционная смесь содержит незначительное

количество кислых примесей в отличие от оксидатов, полученных с использованием карбоновых и минеральных кислот

При окислении сульфидов H_2O_2 в присутствии карбонильных соединений вероятно первоначально происходит образование соответствующих α-оксигидропероксидов, которые являясь более активными окислителями, чем H_2O_2 реагируют с сульфидами с образованием соответствующих сульфоксидов При этом происходит регенерация исходных карбонильных соединений



Благодаря высокой активности α-оксигидропероксидов, их распад и окисление сульфидов в сульфоксиды происходит при более низкой температуре

Склонность пероксидов взаимодействовать по О-О-группе с нуклеофильными реагентами определяется энергетическим уровнем нижней вакантной орбитали (НВО), которая имеет разрыхляющий характер по отношении к О-О-связи Чем ниже НВО, тем меньше энергия активации процесса Значения энергетических уровней нижней вакантной орбитали α-оксигидропероксидов, полученные с помощью квантово-химических расчетов, хорошо коррелируются с активностью, проявляемой исходными кетонами в процессе окисления сульфидов Находит объяснение и низкая активность ацетофенона Кетоны, имеющие ароматическое ядро в соседстве с карбонильной группой, при взаимодействии с пероксидом водорода образуют лишь следы пероксидов Напротив, известно большое число пероксидов циклических кетонов (скорость окисления сульфидов в присутствии циклогексанона в 2 раза выше, чем при окислении с алифатическими кетонами)

Таблица 2

Влияние структуры карбонильных соединений на выход сульфоксидов при окислении сульфидов H_2O_2, содержащихся в углеводородной фракции (Количество карбонильных соединений 1% об от сырья, температура 70°С, продолжительность 2 часа)

Карбонильные соединения	Содержание сульфоксидной серы в оксидате, % масс	Кислотность г КОН/л		Выход сульфоксидов, %
		оксидат	Реакционная вода	
-	0,22	0,16	3,5	18,8
Ацетон	0,77	0,26	4,2	74,7
Метилэтилкетон	0,75	0,22	3,8	72,8
Метилпропилкетон	0,71	0,25	4,1	68,9
Этилпропилкетон	0,51	0,30	3,3	49,5
Дипропилкетон	0,49	0,2	4,4	47,5
Этилбутилкетон	0,55	0,32	3,8	53,4
Дибутилкетон	0,53	0,31	4,4	51,4
Циклогексанон	0,79	0,35	5,3	76,7
Циклопентанон	0,72	0,30	4,3	69,9
Ацетофенон	0,49	0,24	4,0	47,5
Масляный альдегид*	0,75	0,35	6,8	72,8
Изовалериановый альдегид	0,72	0,40	5,2	69,9
Энантовый альдегид**	0,68	0,30	3,9	66,0
Изомасляный альдегид	0,81	0,40	9,0	78,6

* Температура окисления 60°С

** Температура окисления 55°С

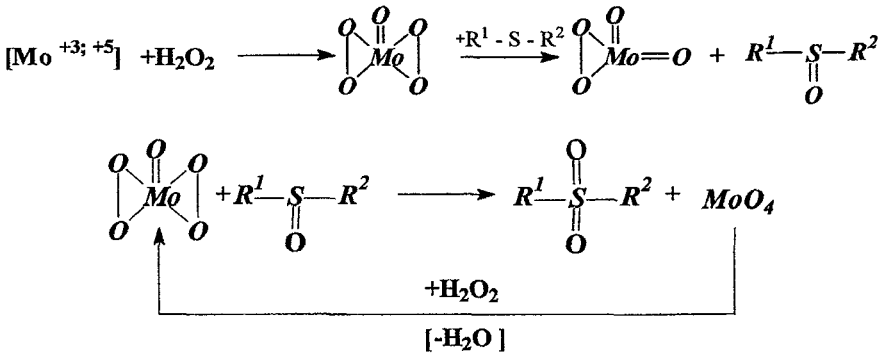
В дальнейшем мы нашли, что образование пероксидных производных карбонильных соединений при взаимодействии с H_2O_2 ускоряется в присутствии минеральных кислот В связи с этим мы исследовали окисление

сульфидов, содержащихся в дизельной фракции пероксидом водорода в присутствии кетонов и кислот различной структуры Было найдено, что совместное присутствие кетонов и минеральных кислот (но не уксусной кислоты) при окислении сульфидов позволяет провести селективное окисление сульфидов до сульфоксидов при комнатной температуре.

3. Окисление нефтяных сульфидов H_2O_2, катализируемое соединениями переходных металлов, механизм реакции

С целью разработки перспективных для практического применения каталитических методов окисления нефтяных сульфидов в сульфоксиды мы изучили взаимодействие нефтяных сульфидов с H_2O_2, катализируемое соединениями и комплексами V, W и Mo. В результате проведенных исследований установили, что наиболее высокие выходы сульфоксидов удается получить при использовании в качестве катализаторов соединений молибдена, которые широко применяются при окислении олефинов гидроперекисями

Существенной особенностью этих соединений является склонность к образованию комплексов с сульфидами и пероксидом водорода По-видимому, переносу атома кислорода предшествует стадия образования пероксокомплексов переходных металлов, ответственных за образование сульфоксидов В пользу такого предположения свидетельствует тот факт, что предварительное выдерживание оксида молибдена в растворе пероксида водорода уменьшает продолжительность окисления Тогда влияние последовательности внесения реагентов можно объяснить первоначальной реакцией пероксида водорода с соединениями молибдена и последующим окислением сульфидов образующейся пероксомолибденовой кислотой Кроме того, пероксомолибденовая кислота обнаружена нами в продуктах окисления С учетом этих результатов предлагается следующая схема окисления сульфидов в присутствии соединений молибдена



Недостатком рассмотренных выше соединений молибдена является безвозвратная потеря их в органической фазе Кроме того, для некоторых потребителей присутствие соединений молибдена в сульфоксидах крайне нежелательно Поэтому задача дальнейших исследований свелась к поиску катализаторов на основе органических производных молибдена, обладающих хорошей растворимостью в воде и обеспечивающих чистоту дизельной фракции от их примесей Из литературы известно, что соединения молибдена растворяются в растворе пероксида водорода с образованием пероксокомплексов молибдена. Последние хорошо растворяются в воде и являются весьма реакционноспособными продуктами В связи с этим получены пероксокомплексы некоторых соединений молибдена растворением их в растворе пероксида водорода и изучена каталитическая активность полученных пероксокомплексов в реакции окисления сульфидов нефти Как видно из таблицы 3, каталитическая активность пероксокомплексов, полученных на основе различных соединений молибдена, нивелируется и мало отличается друг от друга При этом мы установили, что при использовании пероксокомплексов молибдена в качестве катализатора в отличие от соединений молибдена, глубина превращения нефтяных сульфидов в сульфоксиды возрастает на 10-14%, продолжительность окисления уменьшается в 2-2,5 раза, расход катализатора - на порядок Значительно повышается селективность реакции (уменьшается образование кислых продуктов и сульфонов)

Таблица 3

Окисление нефтяных сульфидов дизельной фракции в присутствии в качестве катализаторов пероксокомплексов молибдена

(Температура 70°С)

Пероксокомплексы молибдена (получены растворением соединений молибдена в H_2O_2)	Концентрация пероксокомплексов молибдена, % масс	Продолжительность окисления, мин	Содержание сульфоксидной серы в оксидате, % масс	Содержание сульфонов в оксидате, % масс	Кислотность оксидата, г КОН/л	Конверсия сульфидов в сульфоксиды, %
Ацетилацетоната молибдена	0,003	20	0,81	0,1	0,3	78,6
Молибдата аммония	0,005	40	0,80	0,2	0,1	77,6
Молибденовой кислоты	0,004	30	0,80	отс	0,4	77,6
Нафтената молибдена	0,002	20	0,81	0,1	0,3	78,6
Окиси молибдена	0,004	30	0,78	отс	0,1	75,7
Стеарата молибдена	0,003	30	0,79	0,2	0,2	74,3

Учитывая, что микропримеси железа всегда сопутствуют нефтяным дистиллятам вследствие коррозии трубопроводов и оборудования, исследовано

окисление концентрата сульфидов H_2O_2 в присутствии соединений железа Показано, что они не влияют на окисление сульфидов в сульфоксиды, а сульфат и гидроксид железа сильно ускоряют образование сульфокислот Хотя ионы железа в небольшом количестве не оказывают влияния на превращение сульфидов в сульфоксиды, однако с увеличением концентрации ионов железа в реакционной смеси выход сульфоксидов падает Это связано с ускорением разложения пероксида водорода в присутствии большого количества ионов железа Ускорение ионами железа процессов глубокого окисления связано с переходом двухвалентного железа в трехвалентное в присутствии перекиси водорода

Переход сопровождается образованием гидроксильного радикала, являющегося эффективным окислителем:

$\mathbf{H_2O_2 + Fe^{2+} \rightarrow HO^{\cdot} + Fe^{3+} + HO^-}$ Радикал отщепляет водород от углеводородов и сернистых соединений, превращаясь в молекулу воды, а образовавшийся новый радикал продолжает цепь окисления

$\mathbf{HO^{\cdot} + HX \rightarrow H_2O + X^{\cdot}}$,

где X – радикал, содержащий атом углерода или серы, дальнейшее превращение которого приводит к карбоновым и сульфокислотам

Поэтому для получения сульфоксидов с высокими выходами необходимо использовать сырье, содержащее минимальное количество кислотных примесей, а также ионов железа

4. Окисление нефтяных сульфидов в сульфоны H_2O_2 в присутствии добавок органических и минеральных кислот

В ходе определения условий, обеспечивающих максимальный выход нефтяных сульфонов обнаружили, что окисление нефтяных сульфидов H_2O_2 до сульфонов в аппаратах с механическими перемешивающими устройствами происходит с низкой скоростью С целью интенсификации процесса окисление

нефтяных сульфидов дизельной фракции, а также концентрата сульфоксидов, окисление последних с помощью H_2O_2 до сульфонов проводили в пенно-эмульсионных аппаратах в присутствии кислот Установлено, что при использовании смеси серной и уксусной кислот содержание сульфонов в оксидате выше, чем в присутствии каждой из кислот в отдельности Показано, что при пенно-эмульсионном окислении концентрата сульфоксидов продолжительность реакции сокращается более чем в 20 раз, снижается вязкость получаемых сульфонов по сравнению с окислением в реакторе с механической мешалкой Высокий активирующий эффект смеси кислот объясняется образованием в условиях реакции высокоактивных перкислот, которые, являясь более сильными окислителями, превращают исходные сульфиды и концентраты сульфоксидов в соответствующие сульфоны с высокими выходами

$$R^1-S-R^2 \xrightarrow[CH_3CO_2H+H_2SO_4]{+H_2O_2} R^1-\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{O}{\|}}{S}}-R^2$$

5. Опытно-промышленная установка окисления нефтяных сульфидов в сульфоксиды и сульфоны с помощью H_2O_2

В технологическом процессе селективного окисления сульфидов дизельной фракции сернистой нефти пероксидом водорода большое значение имеет выбор оптимальной конструкции реактора

Технологическое и аппаратурное оформление процесса окисления сульфидов должно удовлетворять следующим основным требованиям, а именно, конструкция реакционного аппарата должна гарантировать стабильность технологических параметров реакции и устойчивость температурного режима окисления при интенсивном тепло- и массообмене в системе Кроме того, масса реакционной смеси, находящейся в объёме аппарата, должна быть по возможности небольшой и эффективно перемешиваться с целью исключения

локальных перегревов

Устойчивая работа реакционного аппарата должна обеспечивать высокую избирательность процесса окисления нефтяных сульфидов, содержащихся в углеводородной фракции В наибольшей степени этим требованиям отвечает пенно-эмульсионный реактор, в котором создаются благоприятные условия для массопередачи и теплообмена Схема опытной установки окисления нефтяных сульфидов в пенно-эмульсионном режиме приведена на рисунке 2

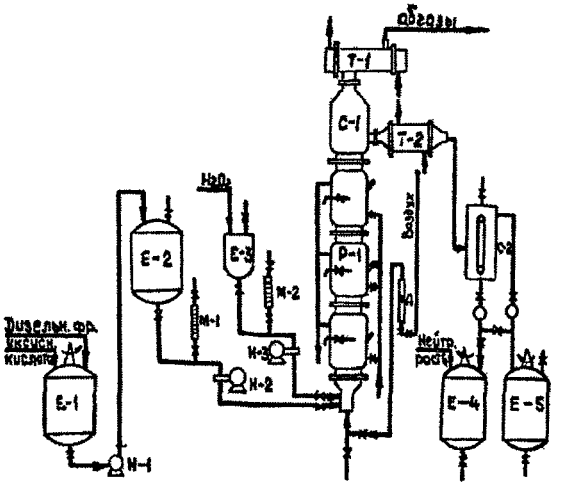


Рис 1 Схема опытной установки окисления нефтяных сульфидов в пенно-эмульсионном режиме

Реактор Р-1 изготовлен из стали с эмалированным покрытием внутренних поверхностей Диаметр реактора 0,1 м, высота 2 м Реактор собран из 3 окислительных секций, снабженных рубашками для подогрева Между секциями вмонтированы перфорированные сетчатые тарелки из фторопласта (диаметр отверстий 2 мм, свободное сечение 3%) Верхняя часть реактора имеет сепарационную зону С-1 В емкость Е-1 подается дизельная фракция, катализатор (раствор ацетилацетоната или нафтената молибдена с пероксидом водорода) или активирующая добавка (например, уксусная кислота, ацетон и т д) смешиваются Массовый расход раствора катализатора в пероксиде водорода составляет 0,005%

от исходной дизельной фракции Полученная смесь и водный раствор перекиси водорода (из емкости Е-3) подаются в нижнюю часть реактора Р-1 насосами Н-2 и Н-3 Производительность насосов устанавливается с помощью мерников М-1 и М-2 соответственно. Одновременно в реактор через ротаметр РС-5 подается воздух для перевода реагентов в пенно-эмульсионное состояние Вспененная реакционная смесь по мере подачи исходного сырья переходит из нижней секции последовательно в верхние через беспровальные сетчатые тарелки, что обеспечивает работу колоны в режиме полного вытеснения, а окислительных секций за счет интенсивной турбулизации смеси – полного смешения Температура в окислительных секциях поддерживается на уровне 70°С Продолжительность реакции в колоне 20-30 мин Реакционная смесь из колонны Р-1 сливается в отстойник-разделитель С-2, пройдя холодильник Т-2, где успевает охладиться до 40°С. В отстойнике-разделителе происходит разделение фаз, которые непрерывно сливаются в емкость Е-4 – водная фаза и Е-5 – оксидат Водная фаза направляется на блок очистки сточной воды, а оксидат на экстракцию с целью выделения сульфоксидов

ВЫВОДЫ

1 Выполнена программа исследований по разработке перспективных для практической реализации методов окисления сераорганических соединений, содержащихся в керосино-газойлевых фракциях нефти, с помощью H_2O_2, катализируемой комплексами молибдена, а также в присутствии активных добавок с целью создания эффективных технологий получения нефтяных сульфоксидов и сульфонов

2 Установлено, что скорость окисления нефтяных сульфидов, выделенных из дизельной фракции углеводородов нефти экстракцией отработанной серной кислотой (80%), значительно выше скорости окисления сульфидов, полученных экстракцией свежей серной кислотой (86%), что связано с наличием в отработанной H_2SO_4 примесей сульфоновых и карбоновых кислот, активирующих процесс окисления.

3 Показано, что в ходе окисления нефтяных сульфидов H_2O_2 (~30%) наблюдается образование примесей сульфо- и карбоновых кислот, играющих активизирующую роль в реакции превращения сульфидов в сульфоксиды При температуре >70°С доля сульфо- и карбоновых кислот существенно возрастает и кислотность оксидата достигает 0,6-1,2 гКОН/л

4 Установлено, что при окислении концентрата сульфидов H_2O_2 при температуре 90-100°С не требуется специального введения в реакционную среду органических и неорганических кислот для активации процесса окисления, так как в выбранных условиях наблюдается генерирование достаточного количества кислот (кислотность оксидата 2-2,5 гКОН/л), которые активируют превращение сульфидов в сульфоксиды

5 Впервые осуществлено селективное окисление нефтяных сульфидов с высоким выходом при пониженной температуре путем введения в реакционную среду алифатических спиртов и карбонильных соединений в количестве 1-1,25% от исходного сырья. В этих условиях спирты и карбонильные соединения, реагируя с H_2O_2, образуют соответственно гидроперекиси и ά-оксигидроперекиси, которые более активно, чем H_2O_2, превращают нефтяные сульфиды в сульфоксиды

6. С применением квантово-химических расчетов установлено, что ά-оксигидроперекиси обладают малым энергетическим уровнем нижней вакантной молекулярной орбитали О-О связи, что способствует более активному их взаимодействию с нуклеофильными реагентами – сульфидами, чем молекула H_2O_2 Эти данные использованы для объяснения высокой активирующей роли карбонильных соединений в реакции окисления нефтяных сульфидов в сульфоксиды с помощью H_2O_2

7 Найдено, что среди испытанных соединений и солей переходных металлов в качестве катализаторов окисления нефтяных сульфидов в сульфоксиды с помощью H_2O_2, наибольшей каталитической активностью обладают соединения молибдена, которые в условиях реакции образуют пероксокомплексы молибдена, которые ответственны за образование сульфоксидов

Показано, что наличие в исходных сульфидах ионов железа способствует снижению селективности окисления сульфидов в соответствующие сульфоксиды

8. Разработан эффективный метод окисления нефтяных сульфидов и сульфоксидов в сульфоны с высоким выходом и селективностью путем окисления последних с помощью H_2O_2 в присутствии смеси серной и карбоновых кислот, взятых в соотношении ~1·1 (г моль/г атом общей серы) в условиях 100°С и продолжительности 15-20 минут

9 Полученные в диссертации результаты использованы при проектировании и сооружении опытной установки окисления нефтяных сульфидов в сульфоксиды и сульфоны

В ЗАО «Опытный завод Нефтехим» освоено производство в опытно-промышленном масштабе сульфоксидов окислением сульфидов дизельной фракции сернистой нефти с помощью H_2O_2 в присутствии молибденового катализатора Наработано более 5 тыс тонн оксидата, который используется для получения ингибитора парафиноотложений ИНПАР Ингибитор применяют для очистки скважин от парафиновых и асфальто-смолистых отложений. Организовано производство концентрата сульфоксидов, используемого на Пышминском опытном заводе ГИРЕТМЕТа для производства окиси иттрия, а также выделения драгоценных металлов высокой чистоты на Приокском заводе цветных металлов

Материалы диссертации изложены в следующих публикациях:

1 Саматов Р Р , Шарипов А Х Растворимость нефтяных сульфоксидов в воде // Нефтепереработка и нефтехимия 2001 №2 с 26-28

2. Саматов Р.Р , Шарипов А.Х Окисление сульфидов нефти пероксидом водорода в присутствии соединений молибдена // Нефтепереработка и нефтехимия. 2001 №4 с 37-39.

3 Саматов Р Р , Шарипов А.Х Некоторые свойства нефтяных сульфоксидов, применяемых в гидрометаллургии // Нефтепереработка и

нефтехимия. 2001 №10 с 30-32

4 Саматов Р Р , Шарипов А Х Окисление концентрата сульфоксидов до сульфонов в пенно-эмульсионном режиме // Нефтепереработка и нефтехимия. 2002 №2 с 32-35

5 Саматов Р Р., Шарипов А Х Влияние соединений железа на процесс окисления сульфидов // Нефтепереработка и нефтехимия 2002 №3 с 29-31.

6 Саматов Р Р, Шарипов А Х, Закиров Р В Высокоэффективные аппараты для окисления сульфидов нефти пероксидом водорода // Нефтепереработка и нефтехимия 2003 №5 с 27-29.

7 Саматов Р Р, Круглов Э А, Шарипов А Х Состав концентрата сульфоксидов из нефтяного сырья// Нефтепереработка и нефтехимия 2003 №10 с 36-37

8 Саматов Р Р, Шарипов А.Х, Колычев В М, Джемилев У М Получение концентрата сульфоксидов из нефтяного сырья // Нефтепереработка и нефтехимия 2006 №1 с 27-29

9 Саматов Р Р , Джемилев У М , Шарипов А Х Окисление сульфидов дизельной фракции нефти пероксидом водорода, катализируемое соединениями молибдена // Нефтехимия 2006 т 46 №6 с 1-3

10 Саматов Р Р, Шарипов А Х Способ получения сульфоксидов // Патент РФ 2234498 Бюл Изобрет 2004 23

11 Саматов Р Р , Шарипов А Х. Способ окисления сульфидов нефти // Патент РФ 2238935 Бюл Изобрет 2004 30

12 Саматов Р Р, Шарипов А Х Новое в получении концентратов сульфоксидов и сульфонов из нефтяного сырья // VII международная конференция по интенсификации нефтехимических процессов «Нефтехимия-2005», Нижнекамск, с 151

Подписано к печати 23.11.2007 г. Формат 60x84/16
Гарнитура Times New Roman. Бумага офсетная.
Усл.печ.л. 1,4. Уч.-изд.л. 1,3.
Тираж 100. Заказ №36.

Отпечатано на ризографе.
ИП Латыпов В.С.
450092, РБ, г. Уфа, ул. Батырская, 8, корпус 1 офис 46
Тел. (347) 2733-149, 255-23-48.