

ВЫСОКОАКТИВНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ОКИСЛЕНИЯ ТИОЛОВ

И.В. Плетнева, Ю.А. Гаврилов

Инна Владимировна Плетнева *

Лаборатория функциональных полимерных систем и композитов, Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, ул. Косыгина, 4, Москва, Российская Федерация, 119991

E-mail: inna.pletneva1@yandex.ru*

Юрий Алексеевич Гаврилов

Лаборатория каталитической полимеризации на твердых поверхностях, Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, ул. Косыгина, 4, Москва, Российская Федерация, 119991

E-mail: yurii.gavrilov@yandex.ru

Проблема удаления токсичных и коррозионно-активных сульфгидрильных примесей (дезодорации) природных углеводородов является актуальной, как со стороны эксплуатационных, так и экологических аспектов. Одним из методов удаления таких примесей является их каталитическое окисление до нетоксичных дисульфидных форм. В сообщении приведены результаты сравнительного исследования реакции мягкого окисления тиолов кислородом до дисульфидов в углеводородных средах, катализируемые комплексами солей меди (+II) с различными азотсодержащими основаниями. В качестве азотсодержащих лигандов применяли моно- и диэтанолламины с различными C4-C18 углеводородными радикалами. Установлено, что водорастворимая каталитическая композиция на основе моноэтанолламина и растворимый в углеводородах комплекс меди Cu(+II) с N-октадецилдиэтанолламином проявляют низкую активность при окислении 1-октантиола. Установлено промотирующее влияние HCl на активность катализаторов в среде различных углеводородов (модельной смеси, вакуумном газойле и нефти газового конденсата Карачаганакского месторождения), что позволяет проводить исчерпывающее окисление присутствующих тиолов, начальная концентрация которых ≥ 1000 ppm. Однако введение хлористого водорода сопровождается появлением коррозии. Введение ингибиторов коррозии приводило к полной дезактивации катализаторов. Разработана высокоактивная каталитическая система на основе $CuCl_2/CuO$, для которой найдено оптимальное отношение катализатор/ингибитор, позволяющее устранить коррозионный эффект при сохранении высокого уровня активности. Изучена кинетика реакции окисления сульфгидрильных производных кислородом. Установлено, что независимо от природы углеводородных сред, для всех исследованных катализаторов наблюдается нулевой временной порядок по концентрации тиола и близкий к первому по концентрации катализатора. Применение разработанных катализаторов и технологии очистки в промышленности позволит снизить экологическую опасность при транспортировке и хранении нефтепродуктов.

Ключевые слова: катализатор, демеркаптанизация, тиолы, углеводороды

HIGHLY ACTIVE CATALYSTS FOR OXIDATION OF THIOLS

I.V. Pletneva, Yu.A. Gavrilov

Inna V. Pletneva*

Laboratory of Functional Polymer Systems and Composites, N.N. Semenov Institute of Chemical Physics of the RAS, Kosygina st., 4, Moscow, 119991, Russia
E-mail: inna.pletneva1@yandex.ru*

Yuriy A. Gavrilov

Laboratory of Catalytic Polymerization on Solid Surfaces, N.N. Semenov Institute of Chemical Physics of the RAS, Kosygina st., 4, Moscow, 119991, Russia
E-mail: yurii.gavrilov@yandex.ru

The problem of disposal of toxic and corrosion-active sulfhydryl substances (deodorization), natural hydrocarbons is relevant to operational and environmental aspects. One method of removing these impurities is catalytic oxidation to non-toxic disulfide form. The message shows the results of a comparative study of the oxidation reaction of thiols by oxygen to disulfides in hydrocarbon media, catalyzed by complexes of copper salts (I, II) with various nitrogen-containing bases. As nitrogen-containing ligands, mono- and diethanolamine with different C4-C18 hydrocarbon radicals were used. It is established that water-soluble catalyst composition on the basis of monoethanolamine and the hydrocarbon-soluble complex of copper Cu(II) with N-octadecyldiethanolamine exhibits low activity in the oxidation of 1-octanethiol. It was found the activating effect of HCl on the activity of catalysts in various hydrocarbons (model mixture, vacuum gasoil, naphtha and gas condensate of the Karachaganak field), which allows for an exhaustive oxidation of thiols with the initial concentrations ≥ 1000 ppm. However, the introduction of hydrogen chloride is accompanied by the appearance of corrosion. The introduction of corrosion inhibitors have led to the complete deactivation of the catalysts. The high-performance catalytic system based on CuCl_2/CuO was designed, for which we found the optimum ratio of catalyst/inhibitor, to eliminate the corrosion effect while maintaining a high level of activity. The kinetics of the oxidation reaction of the sulfhydryl derivatives by oxygen was studied. It was found that regardless of the nature of the hydrocarbon media, for all investigated catalysts a zero order on concentration of the thiol and close to first order on the catalyst concentration is observed. The use of developed catalysts and purification technology in the industry will reduce the environmental hazard during the transportation and storage of petroleum products.

Key words: catalyst, demercaptanization, thiols, hydrocarbons

Для цитирования:

Плетнева И.В., Гаврилов Ю.А. Высокоактивные катализаторы окисления тиолов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2017. Т. 60. Вып. 8. С. 70–73.

For citation:

Pletneva I.V., Gavrilov Yu.A. Highly active catalysts for oxidation of thiols. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2017. V. 60. N 8. P. 70–73.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время окислительная щелочная демеркаптанизация и реагентный метод являются основными методами очистки при промышленной подготовке углеводородов, но малоэффективными при удалении высших тиолов, начиная с $\text{C}_3\text{H}_7\text{SH}$ [1]. Это связано с гетерофазным характером

процесса. В то же время, существует значительное количество объектов (мазуты, газовые конденсаты, фракции газовых конденсатов), характеризующихся высоким содержанием RSH (тиолы $\text{C}_3\text{--C}_{10}$), создающих существенную экологическую опасность при транспортировке и в местах хранения. В [2] было показано, что металлокомплексные катализаторы окисления тиолов в углеводородах

достаточно эффективны при удалении сероводорода и легких меркаптанов.

Углеводородрастворимые катализаторы на основе CuCl, активированные HCl, высокоактивны в реакции окисления RSH (TON – отношение количества молей превращенного реагента к 1 моль катализатора, равняется 1900) в среде толуола [3]. Однако, целевые продукты являются коррозионно-активными. В связи с этим целесообразной представлялась разработка высокоактивных катализаторов с низкой коррозионной активностью, определение их эффективности в процессах окисления высших тиолов и оценка возможности их практического применения.

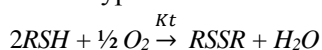
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез водорастворимого катализатора К-1 на основе CuCl и моноэтаноламина и растворимого в углеводородах К-3 на основе CuCl и N-октадецилдиэтианоламина описан в [2]. К-2 получали растворением безводного CuCl₂ в смеси 2-N-дибутиламиноэтанола и толуола при молярном отношении N/Cu = 2,0 и C_{CuCl₂} = 1,1 · 10⁻¹ М. К-4 получали содиспергированием CuCl₂ · 2H₂O (17,7% масс.) и CuO (3,2%, $\langle d \rangle = 10 \mu\text{m}$) в среде cocamide DEA (55,8%)/H₂O (25,6%) при температуре 60 °С в течение 3 ч.

В качестве модельной использовали смесь дизельного топлива, керосина ТС-1, бензина и 1-октантиола. Реакцию окисления тиолов проводили на волюметрической установке в стеклянных термостатируемых реакторах (V = 0,7 л) при температуре 50 °С и постоянном перемешивании в атмосфере воздуха. Парциальное давление кислорода поддерживали постоянным, контроль осуществляли манометром 8230 фирмы «AZ Instrument». Динамику изменения содержания RSH контролировали потенциометрическим титрованием согласно ГОСТ Р 52030-2003, периодически отбирая пробы жидкой фазы V = 5,0 · 10⁻³ л.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Катализатор К-1, эффективный при окислении легких RSH в нефти и мазутах [2], практически не активен при окислении 1-октантиола, что может быть связано с гетерофазностью реакции. Эффективность маслорастворимого К-2 также достаточно низка (таблица). Каталитическая реакция окисления тиолов кислородом описывается следующим стехиометрическим уравнением:



Основными стадиями каталитического цикла являются восстановление Cu (+II) до Cu (+I)

тиолом с последующей, активируемой аминами, скоростью лимитирующей стадией окисления Cu (+I) кислородом до Cu (+II) (стадия реактивации). Избыток тиолов может приводить к полному или частичному ингибированию реакции окисления, что связано с их координацией с комплексом восстановленной формы меди (+I). С этими процессами связано резкое снижение активности катализатора при высоких концентрациях тиолов.

Таблица

Влияние природы катализаторов окисления RSH на эффективность процесса демеркаптанзации
Table. Influence of the nature of RSH oxidation catalysts on the efficiency of the demercaptanization process

Катализатор	CCu · 10 ⁴ , М	CRSH · 10 ² , М	TOF, с ⁻¹	TON
Модельная смесь				
К-1	1,9	1,17	-	12
К-2	0,95	1,17	-	30
К-4*	1,0	2,37	0,055	237
К-4	1,1	1,17	0,01	106
Нафта				
К-4	1,90	2,70	0,013	142
Вакуумный газойль				
К-3	0,38	3,0	0,04	790
К-4	2,4	3,0	0,008	125

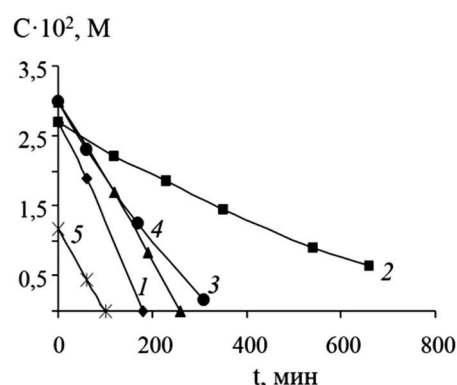


Рис. Кинетические кривые окисления тиолов; T=50 °С, атмосфера воздуха, V_г/V_ж=5. Катализатор К-4: 1 - C_{kt}=1,9 · 10⁻⁴ М CuCl₂ (нафта); 2 - C_{kt}=5,4 · 10⁻⁵ М (нафта); 3 - C_{kt}=2,4 · 10⁻⁴ М (газойль); 4 - C_{kt}=3,8 · 10⁻⁵ М CuCl, CHCl=2,8 · 10⁻⁴ М, (газойль)
Катализатор К-3: 5 - C_{kt}=1,82 · 10⁻⁴ М (мод. смесь)

Fig. Kinetic curves for the oxidation of thiols; T=50 °C, air atmosphere, V_g/V_l=5. Catalyst K-4: 1 - C_{kt}=1,9 · 10⁻⁴ M CuCl₂ (naphtha); 2 - C_{kt}=5,4 · 10⁻⁵ M (naphtha); 3 - C_{kt}=2,4 · 10⁻⁴ M (gas oil); 4 - C_{kt}=3,8 · 10⁻⁵ M CuCl, CHCl=2,8 · 10⁻⁴ M (gas oil)
Catalyst K-3: 5 - C_{kt}=1,82 · 10⁻⁴ M (mod. mix.)

Введение HCl резко повышает активность К-3 в реакции окисления тиолов в газойле, но повышает и коррозионную активность. Введение ингибитора приводило к полной дезактивации катализатора. Катализатор К-4 (таблица) обладает высокой активностью (TOF – число оборотов реакции, равна 0,0055 с⁻¹), однако такой катализатор

также коррозионно-активен. Было установлено, что введение ингибитора в соотношении к катализатору 8/100 полностью подавляет коррозионный эффект при сохранении необходимого уровня каталитической активности (таблица, К-4; рисунок, кр. 1-3, 5).

Видно, что характер кинетических кривых (рисунок) не зависит от состава углеродных фракций. Наблюдается нулевой временной порядок по концентрации RSH и близкий к первому по концентрации катализатора.

Полученные результаты показывают, что разработанные катализаторы позволяют проводить полную демеркаптанизацию углеводородов различного группового состава с высоким содержанием общих тиолов (> 1000 ppm), поэтому могут найти применение в процессах дезодорации газовых конденсатов и продуктов их переработки. Это даст возможность существенно снизить экологическую опасность при их транспортировке и хранении.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 16-33-00967 мол_а).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Борисенкова С.А., Вильданов А.Ф., Мазгаров А.М.** Современные проблемы обессеривания нефтей и нефтепродуктов. *Рос. хим. ж.* 1995. Т. 39. № 5. С. 87-101.
2. **Гаврилов Ю.А., Плетнева И.В., Силкина Е.Н.** Каталитическая окислительная демеркаптанизация газоконденсатного мазута. *Химическая технология.* 2015. № 5. С. 282-287.
3. **Плетнева И.В., Гаврилов Ю.А., Силкина Е.Н.** Синтез и свойства катализаторов окисления тиолов в углеводородах. Тез. докл. XXVIII Симпозиум "Современная химическая физика". М.: ИХФ РАН. 2016. 309 с.

REFERENCES

1. **Borisenkova S.A., Vildanov A.F., Mazgarov A.M.** Modern problems of desulfurization of oils and oil products. *Ross. Kim. Zhurn.* 1995. V. 39. N 5. P. 87-101 (in Russian).
2. **Gavrilov Yu.A., Pletneva I.V., Silkina E.N.** Catalytic oxidative demercaptanization of gas condensate fuel oil. *Khim. Tekhnol.* 2015. N 5. P. 282-287 (in Russian).
3. **Pletneva I.V., Gavrilov Yu.A., Silkina E.N.** Synthesis and properties of catalysts for the oxidation of thiols in hydrocarbons. Abstracts of XXVIII Symposium "Modern chemical physics". M.: IChPh RAS. 2016. 309 p. (in Russian).

*Поступила в редакцию 16.06.2017
Принята к опубликованию 27.07.2017*

*Received 16.06.2017
Accepted 27.07.2017*