

КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ СЕРНОЙ КИСЛОТОЙ И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫМИ

С увеличением мощностей установок нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности возрастают масштабы применения серной кислоты. На нефтеперерабатывающих заводах при сернокислотной очистке и сульфировании нефтепродуктов, каталитическом алкилировании и других процессах, связанных с применением серной кислоты, олеума, серного ангидрида, получается большое количество кислых отходов, которые загрязняют атмосферу, почву и грунтовые воды.

Важной народнохозяйственной задачей является рациональное использование сернокислотных отходов (кислых отходов, отработанной серной кислоты). Их утилизация позволяет решать такие задачи, как получение мягчителей, пластификаторов, битумов, сернистого ангидрида, способствует защите окружающей среды от загрязнений.

В настоящее время известен процесс окисления высокомолекулярных нефтепродуктов серной кислотой и ее производными с целью получения мягчителей, битумов, сернистого ангидрида, сульфита и бисульфита натрия [1,2].

Определенный интерес представляет изучение кинетики окисления высокомолекулярных органических соединений (ВМОС) серной кислотой и ее производными, содержащимися в кислом гудроне.

В качестве объекта исследования служили кислый гудрон (КГ) и смеси кислого гудрона с углеводородными фракциями 320–500°C (УВФ–1) и 250–450°C (УВФ–2) при соотношении компонентов КГ:УВФ 1:0,5; 1:1; 1:2; 1:3.

Кислый гудрон смешивался в определенном весовом отношении с углеводородными фракциями, нагревался до температуры 50–70°C, благодаря чему становилось возможным тщательное перемешивание смеси. Затем полученная однородная смесь выдерживалась в течение 0,5–2 ч при температуре 50–70°C для удаления воды, так как последняя способна оказывать влияние на давление паров и тем самым вносить погрешность в измерения.

Навески смеси КГ и УВФ (~ 0,5 г) помещались в реакционную медную трубку с ртутным манометром и термостатировались, после чего измерялось изменение давления в системе во времени.

Характеристика кислого гудрона производства сульфонатных присадок следующая: плотность при 20°C 1,2854 г/см³; вязкость при 60°C (по ГОСТ 11503–65) 1691 с. Компонентный состав (мас. %): серная кислота 25,9; во-

Табл. 1. Характеристика углеводородных фракций

| Показатели | Показатели углеводородных фракций | |
|---------------------------------------|-----------------------------------|--------|
| | | |
| Плотность при 20°C, г/см ³ | 0,9671 | 0,9519 |
| Показатель преломления n_D^{20} | 1,5718 | 1,5643 |
| Вязкость условная, °ВУ, | | |
| при 50°C | 10,1 | 4,1 |
| при 100°C | 2,3 | 1,2 |
| Молекулярная масса | 353 | 258 |
| Фракционный состав, °С | | |
| Н.К. | 320 | 250 |
| 50% выкипает при температуре | 382 | 373 |
| К.К. | 498 | 449 |
| Содержание серы, мас. % | 1,85 | 1,32 |
| Групповой химический состав, мас. % | | |
| метано-нафтеновые | 11,8 | 32,4 |
| циклические ароматические | | |
| моно- | 10,9 | 14,6 |
| би- | 30,2 | 26,1 |
| поли- | 40,4 | 24,3 |
| смолы | 6,7 | 2,6 |

да 1,5; органическая масса (ОМ) 72,6. Групповой химический состав ОМ (мас. %): смолисто-масляные 33,5; смолисто-асфальтеновые 1,3; сложные кислые эфиры 0,3; карбоновые кислоты 0,2; сульфокислоты: растворимые в воде – 59,4; в нефтяной фракции 250–350°C – 5,3.

В табл. 1 представлена характеристика углеводородных фракций.

Для изучения кинетики окисления высокомолекулярных органических соединений серной кислотой и ее производными использовалась манометрическая установка. Изменение давления в системе с течением времени измерялось при помощи ртутного манометра. Для кислого гудрона и смесей кислого гудрона с углеводородными восстановителями процесс изучался в интервале температур 210–300°C.

Поскольку углеводородный восстановитель равномерно распределен во всем реакционном объеме, протекающие химические реакции, согласно их классификации, можно отнести к группе гомогенно-гетерогенных процессов [5].

Если предположить, что изучаемый процесс подчиняется уравнению реакции 1-го порядка, то для расчета констант скоростей могут использоваться не только концентрации, но и любые пропорциональные им величины, так как величина константы скорости зависит не от самих концентраций, а от их отношения [6]. В настоящем исследовании за ходом химического превращения следили по изменению физического параметра системы – давления.

Табл. 2. Эффективные кинетические параметры процесса окисления высокомолекулярных органических соединений серной кислотой и ее производными

| Условная реакция | | $k \cdot 10^2, \text{с}^{-1}$ | E, ккал/моль |
|-------------------|-----------------|-------------------------------|--------------|
| исходные реагенты | температура, °C | | |
| КГ | 210 | 1,65 | 3,53 |
| | 300 | 3,24 | |
| КГ+УВФ-1 | 210 | 3,24 | 3,37 |
| | 300 | 6,27 | |
| КГ+УВФ-2 | 210 | 5,93 | 3,94 |
| | 300 | 12,60 | |

На рис. 1 и 2 представлены кинетические кривые (для температур процесса 210 и 300°C) и их полулогарифмические анаморфозы в координатах $\ln \Delta P = f(\tau)$, а в табл. 2 — кинетические параметры процесса.

При изучении кинетических кривых (рис. 1, а, б) отчетливо видно, что процесс окисления серной кислотой и ее производными, содержащимися в кислом гудроне, протекает быстрее в присутствии углеводородных фракций (кривые 2,3), чем в их отсутствие (кривая 1). Особенно наглядно это прослеживается при сравнении мгновенных констант скоростей реакции, вычисленных для точек "а" и "б" (рис. 1,а), соответствующих интервалу времени 60 с.

Константа скорости реакции окисления серной кислотой и ее производными при температуре 210°C почти в 4 раза ниже константы скорости, вычисленной для аналогичной реакции в присутствии УВФ-2 (табл. 2, гр. 3).

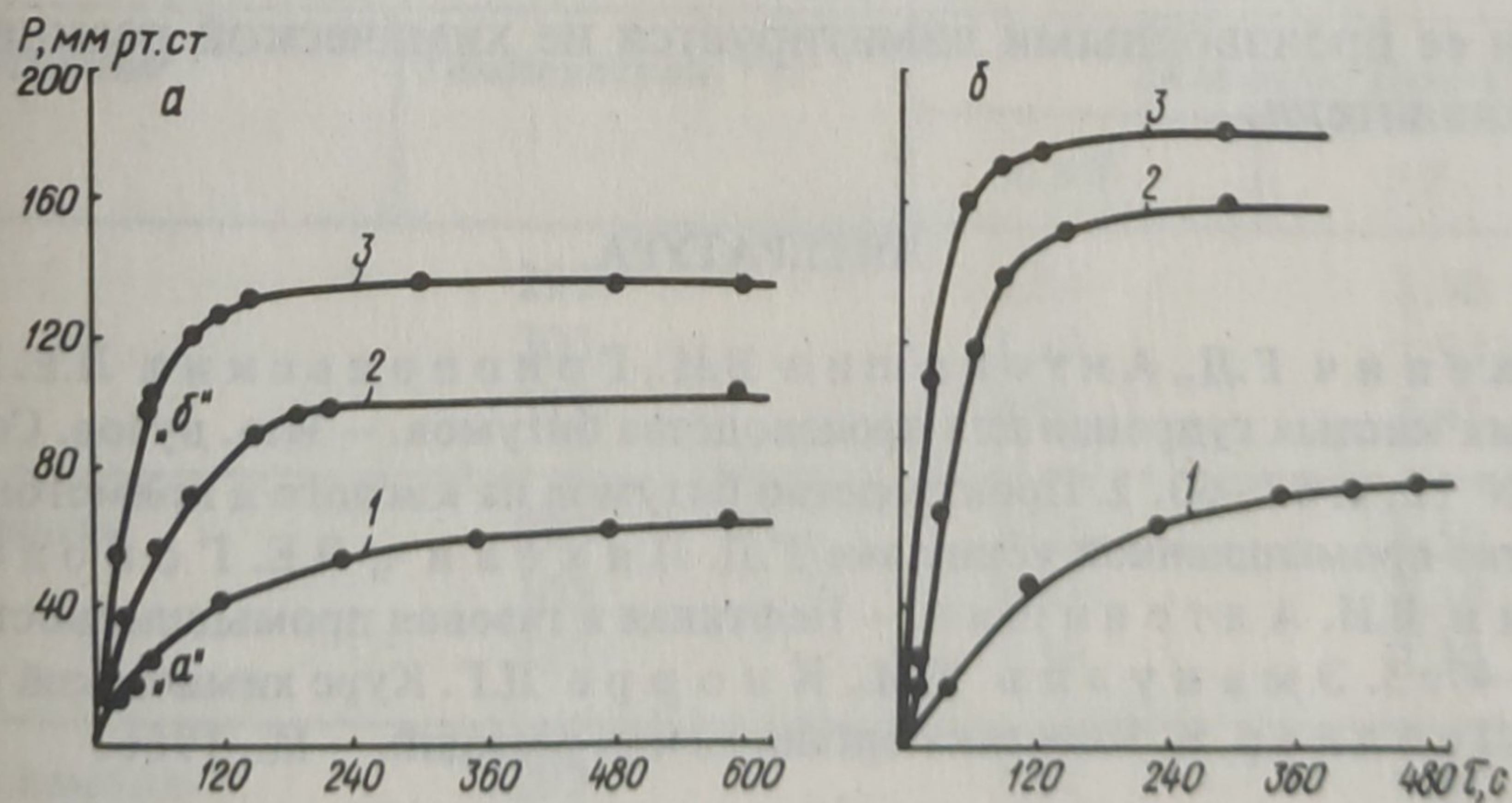


Рис. 1. Кинетические кривые окисления высокомолекулярных органических соединений серной кислотой и ее производными при температуре 210 (а) и 300°C (б) и соотношении компонентов КГ:УВФ = 1:0,5 (1 — КГ; 2 — КГ + УВФ-1; 3 — КГ+УВФ-2).

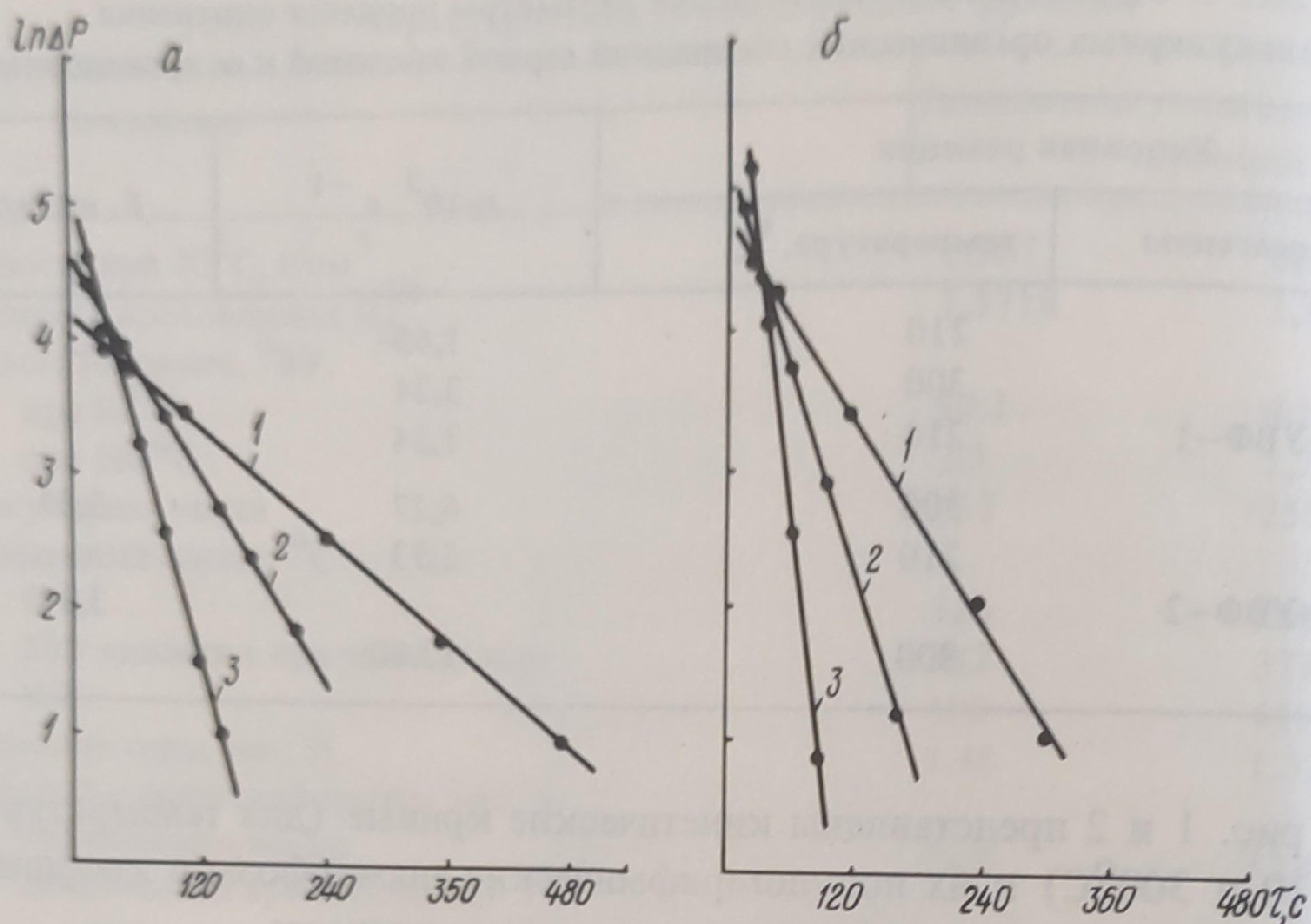


Рис. 2. Полулогарифмические анаморфозы кинетических кривых, приведенных на рис. 1. Нумерация кривых та же.

В полулогарифмических координатах $\ln \Delta P = f(\tau)$ все экспериментальные точки ложатся на соответствующие прямые (рис. 2, а, б). Это свидетельствует о том, что процесс по всей глубине отвечает уравнению реакции 1-го порядка. Поэтому константы скорости, найденные по тангенсу угла наклона полулогарифмических анаморфоз, могут рассматриваться в качестве кинетических параметров, что позволяет их использовать для расчета эффективной энергии активации, рассчитываемой по уравнению Аррениуса [6].

Энергия активации для исследуемого процесса колеблется от 3,37 до 3,94 ккал/моль. Это свидетельствует о том, что скорость окисления серной кислотой и ее производными лимитируется не химической реакцией, а диффузией окислителя.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ля х е в и ч Г.Д., А н т о н и ш и н В.И., Г о н о п о л ь с к и й Л.Е. Использование масляных кислых гудронов для производства битумов. — Изв. вузов. Сер. Нефть и газ, 1969, № 12, с. 57–60.
2. Производство битумов из кислого и прямогонного гудронов на опытно-промышленной установке/Г.Д. Ля х е в и ч, Л.Е. Г о н о п о л ь с к и й, В.П. Р о ж и н, В.И. А н т о н и ш и н. — Нефтяная и газовая промышленность, 1969, № 2 (44), с. 45–47.
3. Э м а н у э л ь Н.М., К н о р р е Д.Г. Курс химической кинетики. — М., 1974.
4. Л е й д л е р К. Кинетика органических реакций. — М., 1966.