



УДК 66-92

ИССЛЕДОВАНИЕ ОКИСЛЕНИЯ ДИБУТИЛСУЛЬФИДА КОНЦЕНТРИРОВАННЫМ РАСТВОРОМ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА ПРИ ПОМОЩИ ТЕРМОГРАММ

Л.Р. Гайнуллина, В.П. Тутубалина

Казанский государственный энергетический университет, г. Казань, Россия
gainullina7819@mail.ru

Резюме: С использованием термографического метода изучена реакция окисления дибутилсульфида в *n*-октане концентрированным 95,6 %-ным раствором пероксида водорода в реакторе смешения с пропеллерной мешалкой.

Установлено, что окисление дибутилсульфида пероксидом водорода в эквимольном соотношении 1:1 при температуре 80 °С протекает до образования дибутилсульфоксида, а при соотношении 1:2 и при температуре 100 °С – до дибутилсульфона.

Повышение количества пероксида водорода и температуры сопровождается образованием кислых продуктов – сульфониевых и сульфоновых кислот.

Методом газожидкостной хроматографии доказано, что при окислении дибутилсульфида пероксидом водорода не происходит его деструкции.

Ключевые слова: трансформаторное масло, дибутилсульфид, окисление, пероксид водорода, термограмма.

DIBUTYLSULFIDE OXIDATION RESEARCH THE CONCENTRATED HYDROGEN PEROXIDE SOLUTION BY MEANS OF THERMOGRAMS

L.R. Gaynullina, V.P. Tutubalina

Kazan State Power Engineering University
gainullina7819@mail.ru

Abstract: With the using of a thermographic method reaction of oxidation of dibutylsulfide in a *n*-octane 95,6 % concentrated solution of hydrogen peroxide in the mixture reactor with the propeller mixer is studied.

It is established that dibutylsulfide oxidation by hydrogen peroxide in an ekvimoly-arny ratio 1:1 at a temperature of 80 °C proceeds before formation of a dibutylsulfoksid, and at a ratio 1:2 and at a temperature of 100 °C – to a dibutylsulfon.

The increase in amount of hydrogen peroxide and temperature is followed by for-mation of sour products – the sulfoniyevykh and sulfonew acids.

By method of a gas-liquid chromatography it is proved that during oxidation of dibutylsulfide by hydrogen peroxide his destruction doesn't happen.

Keywords: transformer oil, dibutylsulfide, oxidation, hydrogen peroxide, thermogram.

For citation: Gaynullina L.R., Tutubalina V.P. Dibutylsulfide oxidation research the concentrated hydrogen peroxide solution by means of thermograms. *Proceedings of the higher educational institutions. ENERGY SECTOR PROBLEMS*. 2019; 21(3-4):3-6. (In Russ). doi:10.30724/1998-9903-2019-21-3-4-3-6.

Введение

В настоящее время в области химии двухвалентных соединений серы получены новые вещества, обладающие уникальными свойствами. Известно, что сераорганические соединения нашли широкое применение в качестве ингибиторов окислительного превращения углеводородов масляных фракций $T_{кип} = 300\text{--}400\text{ }^{\circ}\text{C}$ и трансформаторных масел, улучшая их физико-химические и эксплуатационные характеристики [1, 2].

Внимание исследователей привлекают органические сульфоксиды и сульфоны, которые образуются при термических и окислительных превращениях сераорганических соединений [3–8].

Сульфиды и окисленные сераорганические соединения ингибируют окисление углеводородов масла, повышая их термическую стабильность, благодаря способности разрушать гидропероксиды, стимулирующие автоокисление углеводородов в цепном окислительном процессе [1].

Экспериментальная часть

Исследование посвящено изучению характера взаимодействия индивидуального сульфида (дибутилсульфида) с пероксидом водорода. Для установления механизма протекания реакции окислительного превращения дибутилсульфида необходимо иметь достоверную информацию о продуктах, образующихся в процессе окисления дибутилсульфида пероксидом водорода. С целью определения продуктов реакции и влияния температуры на протекание реакции были использованы метод хроматографического анализа и термографические исследования. Концентрация дибутилсульфида в пересчете на общую серу составляла 0,5 % и во всех опытах оставалась постоянной для получения сопоставимых экспериментальных данных. Известно [1], что такая концентрация сульфидов является оптимальной.

Реакцию окисления дибутилсульфида пероксидом водорода проводили в среде *n*-октана, взятого в количестве 100 см^3 , в термостатированном аппарате смешения, снабженном пропеллерной мешалкой. Во всех опытах число оборотов механической мешалки составляло 800 об/мин, оптимальное при получении сульфоксидов и сульфонов.

В качестве окислителя был использован пероксид водорода 95,6 %-ной концентрации. Количество пероксида водорода в реакции окисления дибутилсульфида варьировали при соотношении дибутилсульфид : пероксид водорода в интервале 1:1, 1:2 и выше.

Известно [9], что при соотношении дибутилсульфид : пероксид водорода 1:1 образуются сульфоксиды, а при соотношении 1:2 – сульфоны.

Приготовление модельных смесей *n*-октан-дибутилсульфид и отбор из них проб осуществляли в соответствии с ГОСТ Р 52714-2007.

Концентрацию общей серы в модельных смесях находили по ГОСТ Р 51859-2002. Концентрацию сульфидной и сульфоксидной серы находили по методике, описанной в литературе [10].

Концентрацию и состав продуктов, образовавшихся при окислительном превращении дибутилсульфида под действием пероксида водорода, исследовали при помощи хроматографа марки Кристаллюкс-4000 М, снабженного детектором по теплопроводности и имеющим чувствительность $1500\text{ МВ}\cdot\text{см}^3/\text{мг}$. Газохроматографическая колонка была выполнена в виде спирали из нержавеющей стали с внутренним диаметром 3 мм, длиной 2,5 м. В качестве сорбента были использованы молекулярные сита NaX с

размером частиц 0,2–0,4 мм, а в качестве осушителя применяли силикагель марки КСМ №5, размер частиц которого составлял 0,4–0,8 мм (ГОСТ 3956-76). В качестве газа-носителя служил гелий (ТУ 51-689-75), кислород медицинский или технический (ГОСТ 5583-78). Редуктор для подачи кислорода – ДКП-1-65 (ТУ 26-05-463-76). Относительная ошибка при определении концентрации продуктов реакции не превышала 0,5 %.

С целью выявления последовательности превращения дибутилсульфида, при взаимодействии с пероксидом водорода, на термографе ТQ 170 были сняты термограммы реакций в температурном интервале 30–130 °С с погрешностью измерений ±1,0 °С. Термограммы показаны на рисунке.

Обсуждение результатов

Из экспериментальных данных, показанных на рисунке, видно, что при температурах 30, 40, 50 и 60 °С окисление дибутилсульфида пероксидом водорода практически не протекает. Реакции окисления протекают очень медленно без образования теплового эффекта,

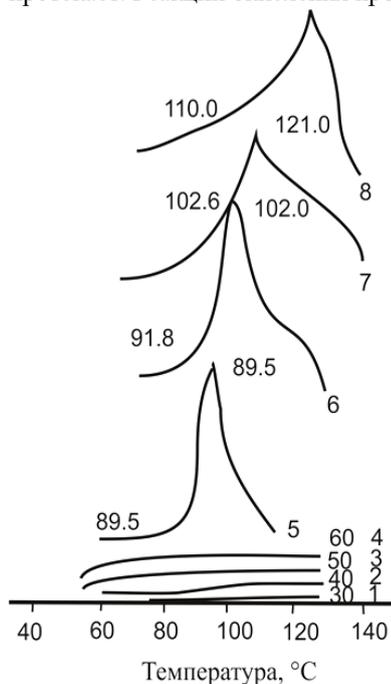


Рис. Термограммы взаимодействия дибутилсульфида с пероксидом водорода при температурах: 1, 2, 3, 4 – соответственно 30, 40, 50 и 60 °С; 5 – 80 °С; 6 – 100 °С; 7 – 120 °С; 8 – 130 °С.

Выход сульфоксида равен 98,7 %. При более высокой температуре и соотношении дибутилсульфид : пероксид водорода, равном 1:2, наблюдается образование дибутилсульфона с выходом 97,9 % (кривая 6).

С нарастанием температуры реакции и подаваемого количества пероксида водорода происходит окисление дибутилсульфида пероксидом водорода с образованием сульфоновых и сульфоновых кислот и сдвигом экзоэффекта в область повышенных температур (кривые 7 и 8).

Полученные эксперимент орода только в температурном интервале 80–100 °С и при соотношении дибутилсульфид : пероксид водорода, равном 1:1 и 1:2, протекает с образованием сульфоксидов и сульфонов. Повышение температуры до 120 и 130 °С и количества пероксида водорода сопровождается образованием кислых продуктов, о чем свидетельствуют низкие значения рН реакционной массы: 5 и 6 соответственно. Экзоэффект реакции повышается, соответственно, на 19 и 16,4 °С.

о чем свидетельствует ход кривых 1, 2, 3 и 4.

Интенсивное взаимодействие дибутилсульфида с пероксидом водорода начинается при температуре 80 °С. На рисунке это выражено кривой 5, которая может быть охарактеризована узким и высоким экзоэффектом. Возникший экзоэффект характеризуется повышением температуры на 9,5 °С.

При повышении концентрации пероксида водорода в реакции окисления дибутилсульфида до соотношения дибутилсульфид : пероксид водорода, равного 1:2, наблюдается небольшой сдвиг экзоэффекта в область высоких температур (кривая 2). В этом случае пероксид водорода полностью расходуется на окисление дибутилсульфида до соответствующего сульфона. При этом экзоэффект реакции составляет 12,5 °С (кривая 5).

Анализ образовавшихся продуктов реакции окисления дибутилсульфида концентрированным раствором пероксида водорода показал, что при соотношении дибутилсульфид : пероксид водорода 1:1 до температуры 89,5 °С окисление протекает с преимущественным образованием сульфоксида.

Поэтому окисление дибутилсульфида пероксидом водорода можно представить в виде следующей схемы:



В соответствии с предложенной схемой реакция окисления дибутилсульфида концентрированным раствором пероксида водорода, при высоких температурах и повышенных количествах пероксида водорода, может протекать с образованием кислых соединений.

Согласно термограмме, показанной на рисунке, окисление дибутилсульфида пероксидом водорода протекает без деструкции его молекулы. Варьируя значениями температуры и количеством пероксида водорода, реакцию окисления дибутилсульфида можно целенаправленно обратить в сторону образования сульфоксидов и сульфонов.

Анализ реакционных смесей методом газожидкостной хроматографии показал, что основным продуктом реакции окисления дибутилсульфида пероксидом водорода является вода. Разложение дибутилсульфида не обнаружено, поскольку не замечено было выделение газов, в том числе сероводорода.

Таким образом, окисление дибутилсульфида концентрированным 95,6 %-ным раствором пероксида водорода при соотношениях дибутилсульфид : пероксид водорода, соответственно равных 1:1 и 1:2, и температурах 80 и 100 °С целенаправленно протекают с образованием дибутилсульфоксида и дибутилсульфона.

Выводы

1. Показано, что увеличение количества пероксида водорода, подаваемого в реакционную систему свыше соотношения дибутилсульфид–пероксид водорода 1:2, влечет сдвиг экзоэффекта в область высоких температур, и образование кислых продуктов.

2. Методом газожидкостной хроматографии было доказано, что в процессе окисления дибутилсульфида пероксидом водорода не происходит деструкция дибутилсульфида и основными продуктами реакции являются сульфоксиды, сульфоны и вода.

Литература

1. Харлампида Х.Э., Гайнуллина Л.Р., Тутубалина В.П. Индивидуальные сернистые соединения – ингибиторы окисления углеводородов трансформаторного масла // Вестник Казанского технологического университета. 2016. Т.19, №7. С. 5–7.
2. Гайнуллина Л.Р., Тутубалина В.П., Харлампида Х.Э. Сераорганические соединения масляной фракции арланской нефти // Вестник Казанского технологического университета. 2017. Т. 20, №10. С.67–69.
3. Bruzzoniti M.C., De Carlo R.M., Sarzanini C., Maina R., Tumiatti V. Stability and Reactivity of Sulfur Compounds against Copper in Insulating Mineral Oil: Definition of a Corrosiveness Ranking // Ind. Eng. Chem. Res. 2014. 53 (21). P 8675–8684. DOI: 10.1021/ie4032814.
4. Мазгаров А.М. Сернистые соединения углеводородного сырья / А.М. Мазгаров, О.М. Корнетова. Казань: Казан. ун-т, 2015. 36 с.
5. Singh D., Chopra A., Mahendra P. K., Kagdiyal V., Saxena D. Sulfur compounds in the fuel range fractions from different crude oils // Petroleum Science and Technology. V. 34. 2016.
6. Arystanbekova S.A., Lapina M.S., Volynskii A.B. Determination of individual sulfur-containing compounds in liquid hydrocarbon raw materials and their processing products by gas chromatography // Journal of Analytical Chemistry. May 2017, Vo. 72, Issue 5. P 473–489.
7. Кривцов Е.Б., Головкин А.К. Кинетика окисления сернистых соединений дизельной фракции нефти озono-кислородной смесью // Известия Томского политехнического университета. 2012. Т. 321, № 3. С.157–161.
8. Зарифьянова М.З., Вафина С.Д., Валиуллина Р.Р., Аристов И.В., Константинова А.В., Харлампида Х.Э. Кинетика окисления сульфидов дизельной фракции в присутствии ледяной

уксусной кислоты // Вестник Казанского технологического университета. 2012. V.15, N.9. P.196–198.

9. Караулова Е.Н. Химия сульфидов нефти. М.: АН СССР, 1970. 136 с.

10. Методы анализа органических соединений нефти, их смесей и производных / Под ред. Г.Д. Гальперна. М.: Наука, 1969. 210 с.

Авторы публикации

Гайнуллина Лейсан Раисовна – канд. техн. наук, доцент кафедры «Энергообеспечение предприятий и энергоресурсосберегающих технологий» Казанского государственного энергетического университета.

Тутубалина Валерия Павловна – д-р техн. наук, профессор, главный научный сотрудник Казанского государственного энергетического университета.

References

1. Harlampidi H.E., Gaynullina L.R., Tutubalina V. P. Individual sulphurous connections – inhibitors of hydrocarbons' oxidation of transformer oil //Messenger of the Kazan technological university. 2016. V.19, N. 7. P. 5–7.

2. Gaynullina L.R., Tutubalina V.P., Harlampidi H.E. Organosulfur connections of oil fraction of arlansky oil//Bulletin of the Kazan technological university. 2017. V. 20, N. 10. P. 67–69.

3. Bruzzoniti M.C., De Carlo R.M., Sarzanini C., Maina R., Tumiatti V. Stability and Reactivity of Sulfur Compounds against Copper in Insulating Mineral Oil: Definition of a Corrosiveness Ranking // Ind. Eng. Chem. Res. 2014. 53 (21). P. 8675–8684. DOI: 10.1021/ie4032814.

4. Mazgarov A.M. Sulphurous compounds of hydrocarbonic raw materials / A.M. Mazgarov, O.M. Kornetova. Kazan: Cauldron. un-t, 2015. 36 p.

5. Singh D., Chopra A., Mahendra P. K., Kagdiyal V., Saxena D. Sulfur compounds in the fuel range fractions from different crude oils // Petroleum Science and Technology. V. 34. 2016.

6. Arystanbekova S.A., Lapina M.S., Volynskii A.B. Determination of individual sulfur-containing compounds in liquid hydrocarbon raw materials and their processing products by gas chromatography // Journal of Analytical Chemistry. May 2017. Vo. 72, Issue 5. P. 473–489.

7. Krivtsov E.B., Golovko A.K. Kinetics of diesel fraction's sulphides' oxidation with the presence ozono-oxygen mix//News of the Tomsk Polytechnic University. 2012. V. 321, N 3. P. 157–161.

8. Zarifyanova M.Z., Vafina S.D., Valiullina R.R., Aristov I.V., Konstantinova A.V., Harlampidi H.E. Kinetics of oxidation of diesel fraction's sulfides in the presence of ice acetic acid//the Bulletin of the Kazan technological university. 2012. V.15, N 9. P. 196–198.

9. Karaulova E.N. Chemistry of oil's sulfides. M.: Academy of Sciences of the USSR, 1970. 136 p.

10. Methods of the analysis of oil's organic compounds, their mixes and derivatives / Under the editorship of G.D. Galpern. M.: Science, 1969. 210 p.

Authors of the publication

Leysan R. Gaynullina – Kazan State Power Engineering University, Kazan, Russia. E-mail: gainullina7819@mail.ru.

Valeria P. Tutubalina – Kazan State Power Engineering University, Kazan, Russia.

Поступила в редакцию

18 февраля 2019 г.