Е. А. Флюрик, аспирант; О. Г. Лазарева, студентка; В. Н. Леонтьев, доцент

ХИМИЧЕСКИЕ И ФЕРМЕНТАТИВНЫЕ МЕТОДЫ ДЕЗОДОРАЦИИ МЕРКАПТАНОВ

In work the circuit of installation for chemical oxidation thiols is submitted. The analysis of the received results of chemical oxidation is submitted.

В последние годы нами разрабатывались методы ферментативной дезодорации меркаптанов, основанные на применении микроорганизмов — продуцентов фермента тиолоксидаза [1].

Было установлено, что при ферментативном окислении меркаптанов образуются дисульфиды, которые обладают меньшей адсорбционной способностью по сравнению с меркаптанами. Эти реакции катализируются ферментом тиолоксидаза по следующему уравнению:

$$4C_2H_5SH + O_2 = 2C_2H_5-S-S-C_2H_5 + 2H_2O$$

Ферментный препарат, полученный на основе штамма-продуцента, может быть эффективно использован для дезодорации меркаптанов, сорбировавшихся на поверхностях различных материалов [2].

Для дезодорации больших количеств меркаптана, в особенности в закрытых емкостях, используемых для его хранения, ферментный препарат оказывается неэффективным. Поэтому для решения вопроса о дезодорации меркаптанов в данных емкостях на газораспределительных станциях была предпринята попытка разработки химического метода дезодорации.

В основу химического метода могут быть положены реакции каталитического окисления меркаптанов в щелочной среде [3].

Анализ литературы показал, что меркаптаны могут быть подвергнуты окислению по следующим уравнениям реакции [4, 5, 6]:

$$\begin{split} C_2H_5SH + NaOH &= H_2O + C_2H_5SNa, \\ 2RSH + I_2 &= R\text{-}S\text{-}S\text{-}R + 2HI, \\ 2RSH + H_2O_2 &= R\text{-}S\text{-}S\text{-}R + 2H_2O, \\ 2C_2H_5SH + 9O_2 &= 4CO_2 + 6H_2O + 2SO_2, \\ CH_3(CH_2)_{15}SH + 2KMnO_4 + H_2O &= \\ &= CH_3(CH_2)_{15}SO_3H + 2MnO_2 + 2KOH. \end{split}$$

В основу разрабатываемого нами метода дезодорации меркаптанов была положена реакция каталитического окисления этилмеркаптана гипохлоритом натрия и молекулярным кислородом в щелочной среде в присутствии диэтилдитиокарбамата меди (катализатор).

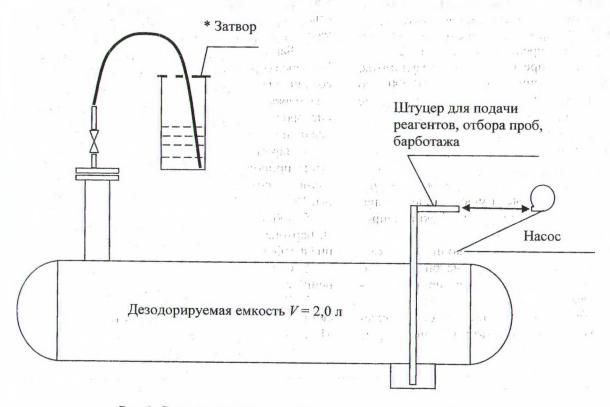


Рис. 1. Схема установки для химического окисления меркаптанов

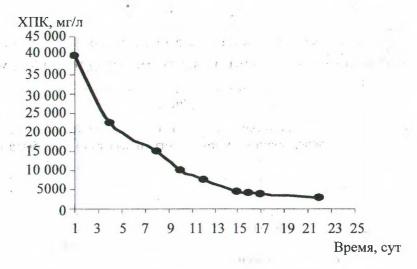


Рис. 2. Изменение ХПК в процессе окисления

Катализатор получали смешиванием растворов диэтилдитиокарбамата натрия с сульфатом меди в молярном соотношении 2 : 1 при интенсивном перемешивании и комнатной температуре.

В цилиндрическую емкость (рис. 1) объемом 2 л был помещен раствор в количестве-1,8 л, содержащий:

- 17 г/л этилмеркаптана,
- 20 г/л гидроксида натрия,
- -5 г/л гипохлорита натрия,
- 1 г/л диэтилдитиокарбамата меди.

Через раствор барбатировали воздух (расход 1,35 л/мин). Периодически из реактора отбирали аликвоту в количестве 2 мл для измерения химического потребления кислорода (ХПК). ХПК измеряли по стандартной методике [7]. Результаты представлены на рис. 2.

Как видно из представленных результатов, происходит снижение XПК с 40 000 до 5 000 мг/л молекулярного кислорода в течение 23 суток. При чем за последние 7 суток XПК практически не изменялось.

Проведенный предварительный анализ реакционной смеси показал, что окисление меркаптанов завершилось на стадии образования сульфоксидов, которые имеют менее выраженный, чем у меркаптанов, но резкий неприятный запах.

Введение дополнительных количеств окислителей, таких как гипохлорит натрия, перманганат натрия, перекись водорода, не дало ожидаемого эффекта.

Таким образом, для более глубокого окисления необходим другой катализатор, вероят-

нее всего на основе оксидов металла переменной валентности.

Литература

- 1. Леонтьев В. Н., Флюрик Е. А. Разработка ферментного препарата для дезодорации меркаптанов // Современное состояние и перспективы развития микробиологии и биотехнологии: Материалы междунар. конф. 2004. С. 308—310.
- 2. Леонтьев В. Н., Флюрик Е. А. Ферментный препарат для устранения запаха меркаптанов, применяемых в газовой промышленности // Перспективы и проблемы развития биотехнологии в рамках единого экономического пространства стран содружества: Материалы междунар. науч.-практ. конф. 2005. С. 124–125.
- 3. Багиян Г. А., Королева И. К., Сорока Н. В., Уфимцев А. В. Комплексы меди (I) с димеркаптосоединениями в качестве катализаторов окисления меркаптанов и сероводорода молекулярным кислородом в водных растворах // Журнал прикладной химии. 2003. Вып. 1. С. 90–96.
- 4. Зарембо К. С. Очистка, осушка и одофизация природных газов. М.: Гос. науч.-техн. изд-во нефтяной и горно-топливной литературы, 1947. 152 с.
- 5. Общая органическая химия / Под ред. Д. Бартона, У. Д. Оллиса: В 11 т. Т. 5. Соединения фосфора и серы. М.: Химия, 1983. 720 с.
- 6. Сигэру Оаэ. Химия органических соединений серы. М.: Химия, 1975. 437 с.
- 7. Лурье Ю. Ю., Рыбникова А. И. Химический анализ производственных сточных вод. М.: Химия, 1974. 336 с.