

Е. А. Флюрик, мл. науч. сотрудник; В. Н. Леонтьев, доцент

**КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ ОКИСЛЕНИЯ МЕРКАПТАНОВ**

Paper is devoted to studying of catalytic oxidation of mercaptans of sodium hypochlorite in an alkaline medium. The properties of the synthesized catalyst – bis(N, N-diethylthiocarbamate-S, S') copper was studied. The results of kinetic studies is shown. The method of GLC revealed that at the first stage of oxidation of mercaptan disulfides are formed, which then through thiolsulfonates, undergo further transformations to the salts sulphonic acids. The reaction of oxidation of  $\beta$ -mercaptoethanol proceeds in the kinetic region.

**Введение.** В подземных емкостях хранения одоранта на газораспределительных станциях (ГРС) после завершения технологического цикла остается одорант (этилмеркаптан), который следует удалить, это необходимо для решения вопроса о возможности дальнейшего использования емкости. Кроме того, для выполнения огнеопасных работ и обеспечения качественной подготовки емкости хранения одоранта требуется полностью освободить ее от одоранта, очистить от загрязнений, образовавшихся в процессе их хранения, и продегазировать.

Дезодорация емкости не может быть произведена с помощью ранее разработанного нами ферментного препарата «АНТИ-ОДОР» [1] из-за денатурации белка, поэтому необходимо разработать химический метод.

Как показал анализ литературы, одним из наиболее широко используемых методов является химическое окисление меркаптанов, причем окислителями могут выступать разные соединения пероксид водорода, иод [2], молекулярный кислород [3], диоксид хлора [4] и др. Многие реакции протекают каталитически и в качестве катализаторов могут выступать различные соединения металлов переменной валентности [5, 6].

Мы выбрали каталитическое окисление этилмеркаптана до солей этилсульфиновой кислоты с помощью гипохлорита натрия. В качестве катализатора использовали хелатный комплекс диэтилдитиокарбамата меди. Данный выбор объясняется тем, что хелатные комплексы широко применяются в качестве катализаторов [7, 8], и предположение, высказанное группой авторов [8], о возможности разработки принципиально новых катализаторов окисления меркаптанов, главными компонентами которых могут являться димеркаптосоединения и их комплексы с медью, введенными в щелочной раствор, также подтвердило правильность нашего выбора.

**Основная часть.** В работе использовали  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{CuN}_2\text{S}_4$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{NaClO}$ , диэтиловый эфир (все квалификации х. ч., ЗАО «Пять океанов», Беларусь),  $\beta$ -меркаптоэтанол производства «Aldrich» (США).

Катализатор синтезировали в водной среде путем смешения эквимольных количеств рас-

творов реагентов  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{CuN}_2\text{S}_4$  при температуре  $40^\circ\text{C}$  при перемешивании механической мешалкой. Полученный катализатор представляет собой мелкокристаллическое, не растворимое в воде вещество темно-коричневого цвета.

Синтезированное соединение малорастворимо в гексане и хорошо растворимо в этиловом спирте, ацетоне, его температура плавления составляет  $272^\circ\text{C}$  (с разложением, по данным термогравиметрического анализа).

В связи с тем, что важную информацию о структуре и ее изменении при воздействии на катализатор химических и физических факторов может дать ИК-спектроскопия, были проведены спектральные исследования синтезированного катализатора и отработанного катализатора после завершения процесса окисления меркаптана.

ИК-спектры катализатора позволили получить сведения о строении его основных структурных элементов. Отнесение основных полос колебаний проведено в соответствии с литературными данными [9, 10]. Наиболее характерное сильное поглощение отмечается в области  $1542\text{--}1480\text{ см}^{-1}$ . Его появление связано с колебаниями тиоуреидной группы. Полосы, наблюдаемые при  $1274$  и  $1208\text{ см}^{-1}$ , отнесены к валентным колебаниям связи  $\text{C-N}$ -группировки  $\begin{matrix} \text{C} \\ \diagdown \\ \text{N}-\text{C} \\ \diagup \\ \text{C} \end{matrix}$ , причем первая более интенсивная полоса характеризует колебание  $\text{N-C}$  ( $\text{C}$ -алкильный), а вторая менее интенсивная –  $\text{N-C}$  ( $\text{C}$ -карбаматный). Полоса при  $1148\text{ см}^{-1}$  относится к характеристическим деформационным колебаниям дитиокарбаматной группы  $-\text{N-C-S}$ . Валентным колебаниям  $\text{C-S}$  отвечает поглощение в области  $997\text{ см}^{-1}$ , проявляющееся полосой средней интенсивности ввиду наложения колебаний четырех равноценных связей. Поглощение в области  $3000\text{--}2850\text{ см}^{-1}$  в виде трех полос средней интенсивности отнесено к колебаниям  $\text{C-H}$  метиленовой группы. Деформационные колебания  $\text{H-C-H}$  метиленовых групп проявляются интенсивной полосой при  $1436\text{ см}^{-1}$ . Самая интенсивная полоса в спектре при  $1505\text{ см}^{-1}$  отнесена к валентным колебаниям связи  $\text{N-C}$ , укороченной

за счет участия соседних атомов серы в образовании хелатного комплекса. Эти же колебания проявляются в виде очень слабой полосы в области  $600\text{ см}^{-1}$ , вторая слабая полоса в этой области относится к валентным колебаниям связи Cu–S.

Проведенный рентгеноструктурный анализ с помощью рентгеновского дифрактометра «D8 Advance» («Bruker», Германия) подтвердил, что синтезированный катализатор представляет собой бис(N, N-диэтилдитиокарбамат-S, S') меди с моноклинной кристаллической решеткой.

Структурная формула синтезированного катализатора представлена на рис. 1.

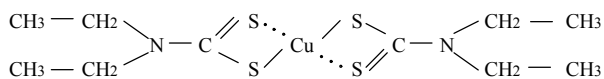


Рис. 1. Структурная формула катализатора бис(N, N-диэтилдитиокарбамат-S, S') меди (II)

Результаты ИК-спектроскопии отработанного катализатора, изъятых из емкости хранения одоранта на ГРС «Северная» после окончания каталитического окисления остаточного этилмеркаптана, показали наличие широких интенсивных полос колебаний в области  $300\text{--}500\text{ см}^{-1}$ , которые могут быть отнесены к различным типам колебаний координированных атомов железа. Их появление обусловлено замещением атомов меди на атомы железа, поскольку емкость хранения одоранта, в которой проводили процесс каталитического окисления этилмеркаптана, изготовлена из стали.

Достаточно сильными остались валентные колебания C–H, но они лежат на интенсивной широкой полосе с неразрешенными максимумами при частотах  $3365$  и  $3150\text{ см}^{-1}$ , которые могут быть отнесены к связанной воде или связанным водородными связями соединениям с амино- или меркаптогруппами.

Появилась новая полоса при  $2870\text{ см}^{-1}$ , которая может быть отнесена к C–H-колебаниям метильной группы уксусной кислоты, а полоса средней интенсивности при  $1725\text{ см}^{-1}$  – к валентным колебаниям C=O карбоксильной группы этой карбоновой кислоты.

Уксусная кислота может находиться в адсорбированном на катализаторе виде и являться одним из побочных продуктов каталитического окисления этилмеркаптана.

Сохранилось оглощение, наблюдаемое при частотах  $1271$  и  $1148\text{ см}^{-1}$ , отнесенное к характеристическим колебаниям дитиокарбаматной группы N–C–S. Таким образом, проведенный анализ колебательных спектров показал, что в отобранном из емкости хранения одоранта отработанном катализаторе, помимо исходного синтезированного катализатора, содержатся значительные количества посторонних не раство-

римых в воде веществ с высоким удельным содержанием железа. Их появление связано с длительной эксплуатацией емкости.

Ценную информацию о структуре и дисперсности катализатора дает метод электронной микроскопии, поэтому были проведены исследования с помощью сканирующего электронного микроскопа «JSM-5610 LV», оснащенного системой химического анализа «EDX JED-2201 JEOL». Особенностью этого микроскопа является возможность выполнения с его помощью энергодисперсионного элементного анализа изучаемого объекта.

Общий вид синтезированного катализатора (рис. 2, а) и отработанного катализатора после завершения окисления этилмеркаптана в промышленных условиях (рис. 2, б) представлен на микрофотографиях. Форма и размер исходных кристаллов катализатора и отработанного катализатора сильно отличаются. Из рис. 2, б видно, что в осадке, помимо мелких сферических частиц катализатора (светлые гранулы), достаточно много посторонних включений неправильных геометрических форм и различных размеров. Это является свидетельством загрязнения катализатора посторонними веществами в ходе реакции окисления меркаптанов, что подтверждают и результаты энергодисперсионного анализа.

После завершения окисления меркаптанов в промышленных условиях в отработанном катализаторе наблюдаются существенные отличия в элементном составе. Высокое содержание кислорода и железа объясняет большое количество оксидов железа и подтверждает данные ИК-спектроскопии.

Наличие таких элементов, как кремний, алюминий, магний, кальций, марганец, присутствующих, вероятно, в виде оксидов, свидетельствует о наличии механических примесей в отработанном катализаторе, отобранном из емкости хранения одоранта. Нормировать количество примесей в отработанном катализаторе невозможно в связи с тем, что оно зависит от сроков и качества эксплуатации емкости хранения одоранта.

Проведенные эксперименты по химическому каталитическому окислению этилмеркаптана в лабораторных условиях показали, что химические и физические свойства катализатора не изменялись после окончания процесса окисления меркаптанов.

Для исследования каталитических свойств синтезированного катализатора могут быть использованы различные подходы кинетического или термодинамического характера, которые дают возможность изучать химизм каталитических процессов, скорости реакций и т. д. Выбор методов должен основываться на представлениях о практической целесообразности, а также на том, под каким контролем (термодинамическим или кинетическим) протекает реакция.

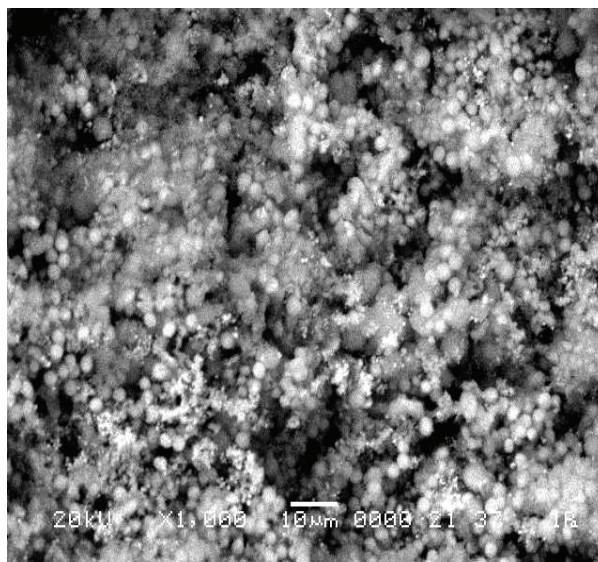
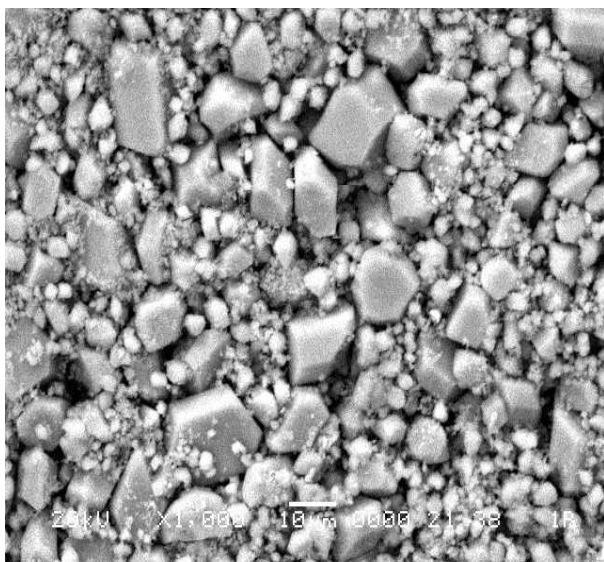


Рис. 2. Микрофотографии катализатора (увеличение в 1000 раз):  
 а – до процесса окисления этилмеркаптана;  
 б – после процесса окисления этилмеркаптана

Поскольку с точки зрения практического использования наиболее важными являются полная дезодорация емкости и время проведения процесса, был выбран кинетический подход и в основу критерия полноты дезодорации был положен показатель химического потребления кислорода (ХПК). Величина этого показателя, согласно решению Минского городского исполнительного комитета от 23.01.2003 г. № 55 «Об условиях приема сточных вод в коммунальную хозяйственно-фекальную канализацию г. Минска» [11], для предприятий энергетической отрасли составляет  $450 \text{ мг } \text{O}_2/\text{дм}^3$ .

Для проведения работ по изучению каталитических свойств катализатора был сконструирован лабораторный реактор, который по своим геометрическим пропорциям соответствует промышленной емкости хранения одоранта на ГРС (масштаб 1 : 1000).

Для проведения исследований реактор заполняли  $1,8 \text{ дм}^3$   $0,1 \text{ М}$  раствора гидроксида натрия, вносили суспензию, содержащую  $3,3 \text{ г}$  катализатора в  $15 \text{ см}^3$  воды,  $200 \text{ см}^3$  раствора гипохлорита натрия и  $50 \text{ см}^3$  этилмеркаптана. Через раствор в течение всего процесса окисления этилмеркаптана барботировали воздух (расход  $1,35 \text{ дм}^3/\text{мин}$ ) для перемешивания реакционной среды и для уменьшения расхода гипохлорита натрия. Периодически из реактора отбирали аликвоты в количестве  $2 \text{ см}^3$  для определения показателя ХПК.

Полученные данные свидетельствуют о том, что показатель ХПК за 23 сут снижается в 80 раз за счет каталитического окисления этилмеркаптана.

Общая схема окисления меркаптанов представлена на рис. 3 [1, 12–14].

Для определения продуктов, образующихся в процессе окисления  $\beta$ -меркаптоэтанола, пробы, отобранные из лабораторного реактора, подвергали экстракции диэтиловым эфиром.

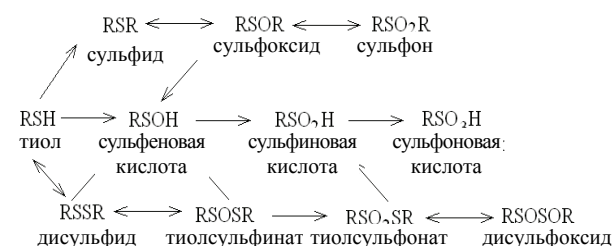


Рис. 3. Схема окисления меркаптанов

В процессе окисления меркаптанов в щелочной среде в эфирную фракцию, которая необходима для хроматографического анализа методом ГЖХ, переходят только соединения, находящиеся в неионизированной форме. Исходя из схемы, представленной на рис. 3, к таким соединениям могут быть отнесены: дисульфиды, тиолсульфинаты, тиолсульфонаты, дисульфоксиды, сульфиды, сульфоксиды, сульфоны.

Согласно литературным данным [12], в щелочной среде первой стадией окисления меркаптанов является образование дисульфидов, в кислой среде – сульфидов. Таким образом, при окислении  $\beta$ -меркаптоэтанола гипохлоритом натрия в щелочной среде на первом этапе в эфирном экстракте могут идентифицироваться только дисульфиды.

На рис. 4 приведены хроматограммы эфирных экстрактов реакционной среды, полученных в начале реакции окисления (рис. 4, а), через 1,6 ч (рис. 4, б) и через 4,3 ч после начала реакции (рис. 4, в).

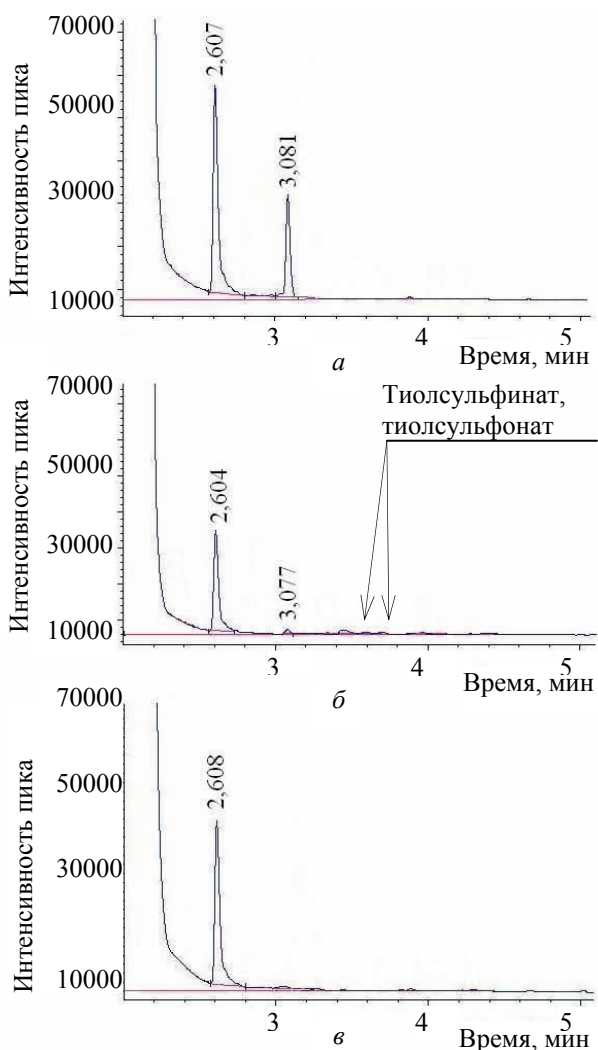


Рис. 4. Изменение концентрации дисульфида в ходе каталитической реакции окисления  $\beta$ -меркаптоэтанола:

*a* – 5 мин; *б* – 1,6 ч; *в* – 4,3 ч

Как видно из представленных хроматограмм, в начале реакции каталитического окисления  $\beta$ -меркаптоэтанола интенсивно образуется дисульфид, которому соответствует хроматографический пик со временем удержания 3,08 мин. Указанный хроматографический пик полностью исчезает к 4,3 ч от начала реакции. Пик со временем удержания 2,61 мин соответствует этиловому спирту, присутствующему в качестве стабилизатора в эфире.

Через 1,6 ч после начала реакции наблюдается снижение интенсивности хроматографического пика дисульфида и обнаруживаются два новых хроматографических пика (рис. 4, б) малой интенсивности, которым могут соответствовать тиолсульфинат и тиолсульфонат. Отсутствие каких-либо хроматографических пиков на хроматограмме, отвечающее 4,3 ч после начала реакции, свидетельствует об образовании продуктов дальнейшего окисления тиолсульфината и тиолсульфоната, а именно солей соответствующих кислот, которые в щелочной сре-

де не экстрагируются эфиром. Проведение некаталитической реакции окисления  $\beta$ -меркаптоэтанола гипохлоритом натрия при тех же условиях реакции не приводит к образованию дисульфида, что подтверждает эффективную работу синтезированного катализатора.

Проведенные хроматографические исследования позволили построить кинетическую кривую окисления  $\beta$ -меркаптоэтанола гипохлоритом натрия в щелочной среде, которая приведена на рис. 5.

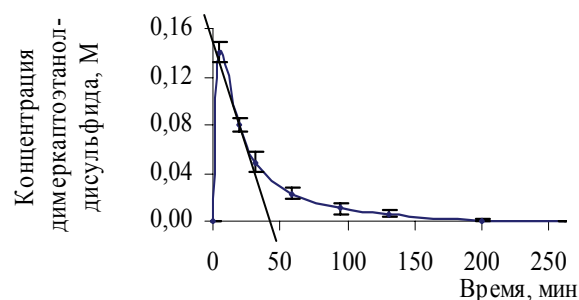


Рис. 5. Кинетическая кривая окисления  $\beta$ -меркаптоэтанола (по дисульфиду)

Анализ кинетической кривой позволяет заключить, что быстрая начальная стадия реакции описывает образование первого продукта окисления – дисульфида. Вторая же часть кинетической кривой характеризует окисление дисульфида в конечные продукты реакции, первым из которых является тиолсульфинат, в соответствии со схемой, представленной на рис. 3.

Для того чтобы убедиться, что реакция протекает в кинетической области, построили график в полулогарифмических координатах (рис. 6).

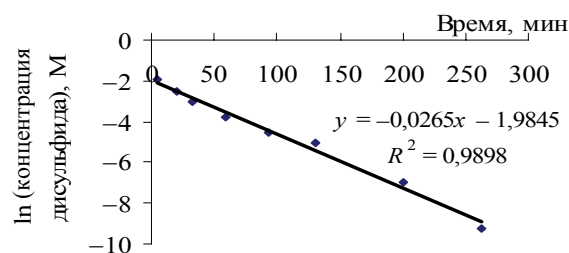


Рис. 6. Изменение концентрации дисульфида в ходе каталитической реакции окисления  $\beta$ -меркаптоэтанола

Поскольку полученная зависимость имеет линейный характер, можно утверждать, что реакция каталитического окисления дисульфида гипохлоритом натрия в щелочной среде протекает в кинетической области. Расчетная начальная скорость реакции превращения дисульфида в сульфидат равна 235,3 моль/(л · мин).

**Заключение.** Из проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1) окисление меркаптанов гипохлоритом натрия в щелочной среде до солей

сульфоокислот может быть осуществлено только каталитически;

2) синтезированный нами бис(N, N-диэтилдитиокарбамат-S, S') меди является эффективным катализатором окисления меркаптана;

3) в условиях эксперимента реакция окисления  $\beta$ -меркаптоэтанола протекает в кинетической области;

4) расчетная начальная скорость превращения дисульфида в тиосульфидат равна 235,3 моль/(л · мин).

### Литература

1. Флюрик, Е. А. Ферментативный и химический катализ окисления низкомолекулярных тиолов / Е. А. Флюрик // Молодежь в науке – 2007: прил. к журн. «Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі»: в 4 ч. Сер. физ.-мат. наук; сер. физ.-техн. наук; сер. хим. наук. – Минск, 2008. – Ч. 3. – С. 326–331.

2. Общая органическая химия: в 11 т. / редкол.: Д. Бартона [и др.]. – М.: Химия, 1981–1986. – Т. 5: Соединения фосфора и серы / И. О. Сазерленда [и др.]. – 1983. – 720 с.

3. Oxidation of thiol compounds by molecular oxygen in aqueous solutions / G. A. Bagiyan [et al.] // Russian chemical bulletin. – 2003. – Vol. 52, № 5. – P. 1135–1141.

4. Liquid-phase oxidation of thiol with chlorine dioxide / M. Z. Yakupov [et al.] // Russian chemical bulletin. – 2001. – Vol. 50, № 12. – P. 2352–2355.

5. Kinetics of the catalytic oxidation reactions of thiol compounds in aqueous solutions in the presence of copper ions / G. A. Bagiyan [et al.] // Kinetics and catalysis. – 2004. – Vol. 45, № 3. – P. 372–380.

6. Maizlish, V. E. Metal complexes of tetrapyrazinoporphyrazines – effective catalysts of

the oxidation of mercaptans / V. E. Maizlish, A. B. Korzhenevskii, V. N. Klyuev // Translated from khimiya geterotsiklicheskih soedinenii. – 1984. – Vol. 20, № 9. – P. 1031–1033.

7. Прахов, Л. Т. Окисление этилмеркаптана в присутствии фталоцианина кобальта на твердом носителе / Л. Т. Прахов, А. А. Андреев, Д. М. Шопов // Химия и технология топлив и масел. – 1986. – № 11. – С. 33–34.

8. Комплексы меди (I) с димеркаптосоединениями в качестве катализаторов окисления меркаптанов и сероводорода молекулярным кислородом в водных растворах / Г. А. Багиян [и др.] // Журнал прикладной химии. – 2003. – Т. 76, № 1. – С. 90–96.

9. Беллами, Л. Инфракрасные спектры сложных молекул / Л. Беллами. – М.: Изд-во иностранной литературы, 1963. – 590 с.

10. Бырько, В. М. Дитиокарбаматы / В. Д. Бырько. – М.: Наука, 1984. – 342 с.

11. Об условиях приема сточных вод в коммунальную хозяйственно-фекальную канализацию г. Минска: решение Минского городского исполнительного комитета, 23 янв. 2003 г., № 55 // Нац. реестр правовых актов Респ. Беларусь. – 2003. – № 18. – 9/2416.

12. Оаэ, С. Химия органических соединений серы / С. Оаэ. – М.: Химия, 1975. – 437 с.

13. Oxidation of thiol compounds by molecular oxygen in aqueous solutions / G. A. Bagiyan [et al.] // Russian chemical bulletin. – 2003. – Vol. 52, № 5. – P. 1135–1141.

14. Шарипов, А. Х. Окисление сульфидов пероксидом водорода до сульфоксидов и сульфонов / А. Х. Шарипов // Журнал прикладной химии. – 2003. – Т. 76, № 1. – С. 111–116.