

КИНЕТИКА СОВМЕСТНОГО ОКИСЛЕНИЯ СУЛЬФИДА
И МЕРКАПТИДА ПАТРИЯ
В ПРИСУТСТВИИ ДИСУЛЬФОФТАЛОЦИАНИНА КОБАЛЬТА

*Л. В. Овсянникова, Н. Г. Дигуров, А. М. Мазгаров, О. Г. Голованов,
А. Г. Ахмадуллина, И. К. Хрищева*

Сернистые соединения в легком углеводородном сырье (фракция C_2-C_6) представлены в основном сероводородом и меркаптанами. При щелочной очистке углеводородов они удаляются совместно в виде сульфида и меркаптидов, образуя сернисто-щелочные стоки (СШС), в которых концентрация сернистых соединений многократно превышает ПДК для стоков, направляемых на биочистку. Отсюда возникает необходимость предварительного обезвреживания СШС. Наиболее простым и перспективным методом обезвреживания является их жидкофазное окисление воздухом.

В литературе практически отсутствуют данные по этому вопросу. Авторы работы [1], проводя окисление в водно-спиртовых растворах в присутствии тетрасульфофталацианина кобальта, установили, что совместное присутствие этилмеркаптана и сероводорода ускоряет окисление обоих компонентов. За скоростью реакции авторы следили по поглощению кислорода, что не позволяет судить о взаимном влиянии реагентов

на скорость окисления друг друга. Однако приведенные данные свидетельствуют об усложнении кинетики процесса при одновременном окислении сульфида и меркаптида натрия.

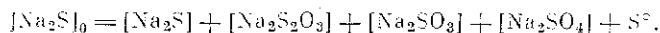
Постоянная работа посвящена изучению кинетики совместного окисления *n*-бутилмеркаптида и сульфида натрия молекулярным кислородом в растворе едкого натра в присутствии дисульфогталоцианина кобальта.

Окисление *n*-бутилмеркаптида и сульфида натрия проводили при атмосферном давлении техническим кислородом в 5 %-ном водном растворе едкого натра на установке периодического действия. В качестве реактора использовали стеклянный цилиндрический сосуд объемом 200 мл, снабженный турбинной мешалкой, отражательными перегородками, барботером, обратным холодильником и контактными термометром, соединенным с электронным реле. Обогрев реактора осуществляли с помощью нихромовой спирали, температуру регулировали с точностью $\pm 0.2^\circ$. В эксперименте использовали сульфид натрия марки ч. д. а. без предварительной очистки, *n*-бутилмеркаптан марки «чистый», очищенный перегонкой, едкий натр марки х. ч., элементарную серу марки ос. ч. и технический дисульфогталоцианин кобальта (ДСФК), выпущаемый химическим заводом по ТУ 614-30-75.

Раствор *n*-бутилмеркаптида натрия готовили смешением *n*-бутилмеркаптана с 5 %-ным водным раствором едкого натра. Перед началом опыта к раствору меркаптида добавляли сульфид натрия. Катализатор предварительно растворяли в дистиллированной воде. Смешение растворов и подогрев реакционной массы проводили в атмосфере аргона. После достижения заданной температуры в реактор подавали кислород, и этот момент принимали за начало реакции. За ходом окисления следили по изменению концентраций меркаптида и сульфида натрия, определяемых потенциометрическим титрованием на приборе рН-340 по известной методике [2]. В отбираемых пробах также определялось содержание тиосульфата и сульфита натрия подометрическим титрованием [3], сульфата натрия — комплексонометрическим титрованием [4]. Опыты проводили в кинетической области протекания реакции. Во всех опытах концентрацию катализатора пересчитывали на 100 %-ный дисульфогталоцианин кобальта.

Предварительными опытами было показано, что при температуре 30° в отсутствие катализатора скорость окисления сульфида и меркаптида натрия при совместном их присутствии незначительна, ею можно пренебречь по сравнению со скоростью каталитической реакции.

В ходе работы был проведен балансовый опыт. Так как из литературы известно, что единственным продуктом окисления меркаптана в щелочной среде является диалкилдисульфид [5, 6], то материальный баланс сводился только по сульфиду натрия и продуктам его окисления. Балансовый опыт проводили при температуре 30° , начальных концентрациях сульфида и меркаптида натрия по 0.1 моль/л, катализатора — $1 \cdot 10^{-6}$ моль/л. Материальный баланс реакции по сере соблюдается достаточно корректно по уравнению



На рис. 1 приведены кинетические кривые расходования сульфида и меркаптида натрия при совместном и индивидуальном окислении. Из графиков хорошо видно, что при совместном окислении скорость расходования меркаптида натрия увеличивается, а сульфида натрия замедляется. Характер кривой расходования Na_2S говорит о том, что интенсивное окисление его начинается с того времени, когда большая часть меркаптида израсходовалась.

В связи с наблюдаемыми изменениями при переходе к совместному окислению сульфида и меркаптида натрия было изучено влияние продуктов окисления сульфида натрия на скорость расходования меркаптида натрия и, наоборот, влияние дибутылдисульфида на скорость расходования Na_2S . Ранее было показано [6], что дибутылдисульфид не оказывает влияния на скорость окисления *n*-бутилмеркаптида натрия. Продукты окисления сульфида натрия (тиосульфат, сульфит и сульфат натрия) не влияют на скорость его расходования [7]. Поэтому изучали влияние продуктов окисления Na_2S на скорость расходования меркаптида натрия. Опыты проводили при температуре 30° , концентрации катализатора

$1.33 \cdot 10^{-6}$ моль/л. Оказалось, что продукты окисления сульфида натрия также не оказывают влияния на скорость расходования меркаптида натрия. Добавки дибутилдисульфида не влияют на окисление Na_2S .

Опыты с варьированием начальной концентрации сульфида натрия показали, что окисление меркаптида натрия протекает в соответствии с кинетикой реакции первого порядка, и увеличение концентрации сульфида натрия ускоряет расходование меркаптида натрия (рис. 2). Причем увеличение скорости окисления RSNa пропорционально отношению начальной концентрации Na_2S к начальной концентрации RSNa . Увеличение начальной концентрации меркаптида натрия приводит к замедлению расходования Na_2S .

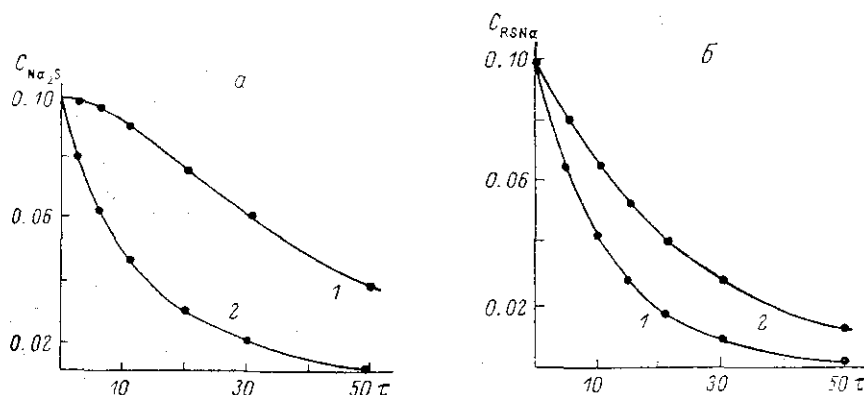


Рис. 1. Кинетические кривые расходования сульфида (а) и меркаптида (б) натрия при совместном (1) и индивидуальном окислении (2).

$t=30^\circ$, $[\text{Na}_2\text{S}]_0 = [\text{RSNa}]_0 = 0.1$ моль/л, $[\text{ДСФК}] = 1.33 \cdot 10^{-6}$ моль/л.
 C — концентрация (моль/л), τ — время (мин); то же для рис. 2, 3.

В работах [6, 7] было показано, что скорости окисления сульфида и меркаптида натрия пропорциональны начальной концентрации катализатора.

Зависимости скоростей окисления сульфида и меркаптида натрия от концентрации кислорода в газе-окислителе линейризуются в координатах $1/r_0 - 1/P_{\text{O}_2}$, что позволяет описывать зависимость скорости реакции от концентрации кислорода уравнением вида

$$r_0 = \frac{A [\text{O}_2]}{1 + B [\text{O}_2]}.$$

Дополнительными опытами было показано, что при $t=30^\circ$ в отсутствие кислорода меркаптит натрия быстро реагирует с элементарной серой по реакции



Ранее [7] сообщалось, что в процессе окисления сульфида натрия образуется и накапливается элементарная сера. При совместном окислении сульфида и меркаптида натрия она расходуеться, взаимодействуя с меркаптитом натрия и давая диалкилдисульфид и сульфид натрия по описанной выше реакции. Поэтому ее концентрация поддерживается на низком, практически постоянном уровне. Ускорение расходования меркаптида натрия в данном случае по сравнению с его индивидуальным окислением объясняется тем, что он расходуеться как по реакции его с кислородом, так и по реакции с серой. По этой же реакции происходит образование сульфида натрия, и это приводит к кажущемуся замедлению его расходования.

Обработка кинетических данных проводилась интегральным методом на ЭВМ. Учитывая, что реакция окисления меркаптида натрия имеет первый порядок по RSNa и катализатору, а зависимость скорости реакции от концентрации кислорода имеет вид дробно-линейной функции, урав-

нение расходования меркаптида натрия можно записать следующим образом:

$$-\frac{d[\text{RSNa}]}{d\tau} = \frac{K_1[\text{RSNa}][Kt]_0[\text{O}_2]}{1 + K_2[\text{O}_2]} + \frac{2K_3[\text{Na}_2\text{S}]_0[\text{RSNa}][Kt]_0[\text{O}_2]}{(1 + K_2[\text{O}_2)][\text{RSNa}]_0}$$

Первый член этого уравнения учитывает расходование меркаптида натрия по реакции с кислородом, он описывает индивидуальное окисление RSNa .

Второй член этого уравнения учитывает расходование меркаптида натрия по реакции с серой, образование которой принимаем пропорциональным отношению $[\text{Na}_2\text{S}]_0/[\text{RSNa}]_0$. По этой же реакции происходит образование сульфида натрия со скоростью, в 2 раза меньшей, чем скорость расходования меркаптида натрия.

В работе [7] было показано, что скорость окисления сульфида натрия прямо пропорциональна начальным концентрациям дисульфоталлоцианина кобальта. Уравнение расходования сульфида натрия будет иметь следующий вид:

$$-\frac{d[\text{Na}_2\text{S}]}{d\tau} = \frac{K_4[\text{Na}_2\text{S}][Kt]_0[\text{O}_2]}{1 + K_2[\text{O}_2]} - \frac{K_3[\text{Na}_2\text{S}]_0[\text{RSNa}][Kt]_0[\text{O}_2]}{(1 + K_2[\text{O}_2)][\text{RSNa}]_0}$$

Полученная система уравнений удовлетворительно описывает все имеющиеся экспериментальные результаты (рис. 3).

Константы K_2 и K_4 были определены ранее независимо при индивидуальном окислении сульфида натрия: $K_2 = 0.250 \pm 0.005 \text{ атм}^{-1}$, $K_4 = 25\,000 \pm \pm 1000 \text{ л} / (\text{атм} \cdot \text{моль} \cdot \text{мин})$. Константа $K_1 = 35000 \pm 2000 \text{ л} / (\text{атм} \cdot \text{моль} \cdot \text{мин})$ является константой скорости окисления индивидуального *n*-бутилмер-

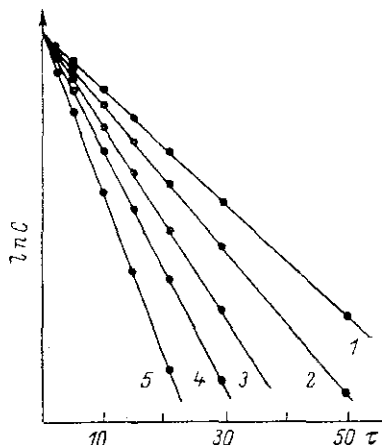


Рис. 2. Полулогарифмические анаморфозы кинетических кривых расходования меркаптида натрия при разных начальных концентрациях сульфида натрия. $t = 30^\circ$, $[\text{ДСФК}] = 1.33 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}$, $[\text{Na}_2\text{S}]_0$ (моль/л): 1 — 0, 2 — 0.023, 3 — 0.052, 4 — 0.093, 5 — 0.134.

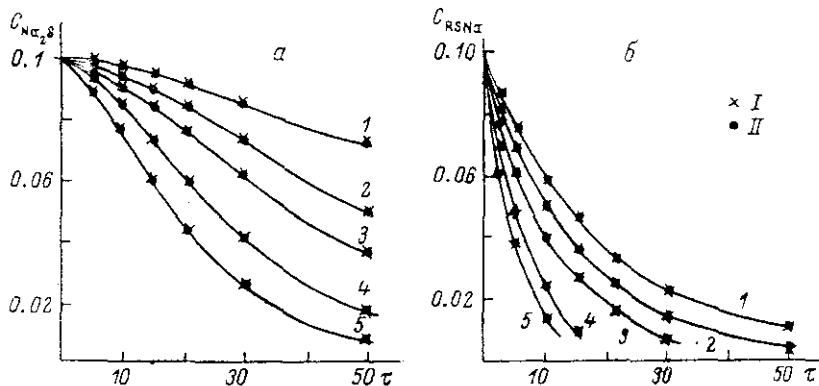


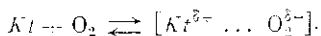
Рис. 3. Кинетические кривые расходования сульфида (а) и меркаптида (б) натрия при совместном присутствии.

$[\text{ДСФК}]$ (моль/л): 1 — $0.667 \cdot 10^{-6}$, 2 — $2 \cdot 10^{-6}$, 3 — $1.33 \cdot 10^{-6}$, 4 — $2 \cdot 10^{-6}$, 5 — $2.67 \cdot 10^{-6}$. Значения: I — расчетные, II — экспериментальные.

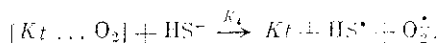
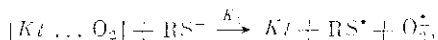
каптида натрия. При совместном окислении подбиралась константа K_3 , значение которой равно $K_3 = 24000 \pm 2000 \text{ л} / (\text{атм} \cdot \text{моль} \cdot \text{мин})$.

Используя данные окисления индивидуального сульфида и меркаптида натрия и данные их совместного окисления, можно предложить следующую кинетическую схему.

1. Активация кислорода при образовании лабильного комплекса катализатора с кислородом



2. Взаимодействие этого комплекса с субстратами



Рекомбинация RS^{\bullet} приводит к образованию диалкилдисульфида — продукта окисления меркаптида натрия.

Дальнейшее превращение HS^{\bullet} приводит к образованию полисульфидов, которые легко окисляются до более стабильных продуктов. Полисульфиды с длинной цепью также распадаются с образованием элементарной серы, которая взаимодействует с меркаптидом натрия с образованием дибутилдисульфида и сульфида натрия.

Предложенный механизм окисления является общим как для индивидуального окисления Na_2S и $RSNa$, так и для их совместного окисления, что подтверждается и общим видом кинетических уравнений и соответствием значений кинетических констант.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Лециньскайте Г. И., Кундо Н. П., Чернова В. Г.* — ЖПХ, 1977, т. 50, № 1, с. 130—133. — [2] *Колчина Н. А., Кондратьева Г. М.* — ЖАХ, 1969, т. 24, № 12, с. 1884—1889. — [3] *Лурье Ю. Ю., Рыбникова А. П.* Химический анализ производственных сточных вод. М.: Химия, 1974. 335 с. — [4] *Szal J., Cyganski A.* — Wiadomości chemiczne, 1972, z. 26, N 10, s. 685—705. — [5] *Wallace T. J., Schriesheim A., Hurwitz H., Glaser M. B.* — Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Develop., 1964, vol. 3, N 3, p. 237—241. — [6] *Маггаров А. М., Фомин В. А.* — Нефтехимия, 1979, т. 19, № 2, с. 244—248. — [7] *Овсянникова Л. В., Маггаров А. М., Дигуров Н. Г.* — Деп. в ВИНТИ АН СССР, № 6157-82 от 15 декабря 1982 г.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт углеводородного сырья
Московский химико-технологический институт
им. Д. П. Менделеева

Поступила в Редакцию
3 января 1985 г.