

# **К ПРОБЛЕМЕ ОЧИСТКИ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗОВ ОТ СЕРОВОДОРОДА. КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СЖИЖЕННОГО СЕРОВОДОРОДА С АЛКИЛЕНОКСИДАМИ**

А.Д. Малиевский, Л.И. Шокина  
Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Москва,  
e-mail: [champion@sky.chop.ras.ru](mailto:champion@sky.chop.ras.ru)

## **ВВЕДЕНИЕ**

В связи с увеличением добычи и переработки сернистых и высокосернистых нефтей и газов исследования в области химии и технологии соединений, содержащих серу, приобретают все большее значение.

В составе нефтяных газов преобладают углеводороды – легкодоступное и важное сырье для нефтехимического синтеза. Однако наличие в нефтяных газах сероводорода затрудняет применение этих газов в современных процессах переработки, так как сероводород вызывает коррозию технологического оборудования и газопроводов.

Источники сероводорода практически неисчерпаемы. Сероводород является побочным продуктом нефтеперерабатывающих и коксохимических производств. Поэтому очистка газов от сероводорода – важная проблема современной нефтехимии. Чрезвычайно актуальной и не менее важной проблемой является очистка газов от сероводорода перед сбросом их в атмосферу.

Как и углеводородные газы, сероводород является сырьем для химической промышленности. Он используется для получения разнообразных ценных химических продуктов (элементарная сера, серная кислота, сульфиды, меркаптаны, тиофены, диоксиалкилсульфиды, тиоэфиры, тиометилены, сульфохлориды и т.д.), применяемых как в промышленности, так и в сельском хозяйстве.

Широкие возможности использования серосодержащих соединений заставляют искать новые эффективные способы их получения.

В настоящее время существует много методов, позволяющих очистить углеводородный газ от сероводорода.

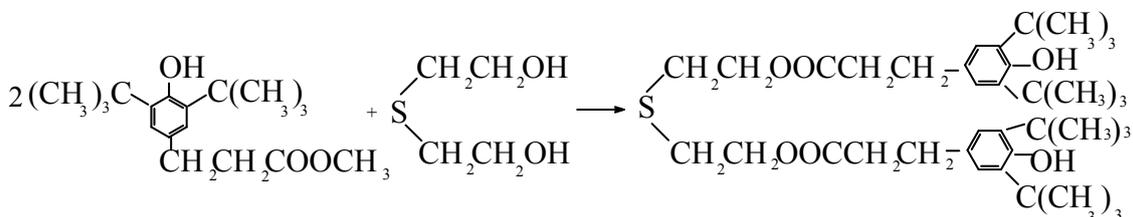
Следует отметить, что большое распространение получают методы очистки, предусматривающие одновременное получение ценных компонентов.

Очистка углеводородных газов от сероводорода при небольшом его процентном содержании в газах экономически выгодна при использовании способа, основанного,

например, на реакции сероводорода с алкиленоксидами, в результате чего получается ценное химическое соединение  $\beta$ -гидроксиалкилсульфид при одновременной очистки газа (см. Приложение). Решение этой задачи предполагает также дальнейшее совершенствование промышленных способов получения  $\beta$ -гидроксиалкилсульфидов и других соединений данного класса.

Гидроксиалкилсульфиды, гидроксиалкилмеркаптаны, синтезированные на основе реакций алкиленоксидов с меркаптанами и сероводородом, представляют большой интерес с точки зрения практики. Перспективы применения этих соединений весьма широки. Гидроксиалкилсульфиды и гидроксиалкилмеркаптаны используют для получения смазочных масел, анионообменных смол, красителей, полимеров, стабилизаторов полимеров, пластификаторов, придающих полимерам тепло- и морозостойкость, устойчивость к действию света и органических растворителей.

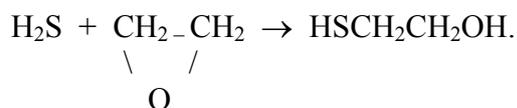
При взаимодействии бис( $\beta$ -гидроксиэтил)сульфида, полученного в результате реакции этиленоксида и сероводорода, с эфиром  $\beta$ -(4-окси-3,5-ди-*трет*-бутилфенил)-пропионовой кислоты, было синтезировано соединение, которое оказалось высокоэффективным стабилизатором полиолефинов [1].



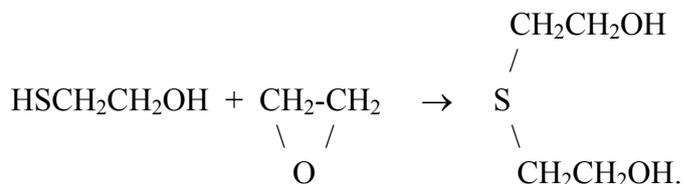
Большой практический интерес к бис( $\beta$ -гидроксиалкил)сульфидам и  $\beta$ -гидроксиалкилмеркаптанам требует создания эффективного способа получения этих соединений. Наиболее перспективным в промышленном отношении является метод, основанный на взаимодействии сероводорода и алкиленоксидов.

Начало исследованию реакции сероводорода с алкиленоксидами было положено в работах А.Е. Чичибабина [2, 3], в которых описывался способ получения бис( $\beta$ -гидроксиэтил)сульфида из сероводорода и этиленоксида при их мольном соотношении 1:2. Изменение соотношений компонентов реакции приводило к получению смеси продуктов:  $\beta$ -гидроксиэтилмеркаптана и бис( $\beta$ -гидроксиэтил)сульфида. Автор предложил следующую схему образования этих соединений.

На первом этапе образуется меркаптан:



На втором этапе образуется сульфид:



Эти реакции представляли интерес в связи с возможностью получать на их основе соединения, являющиеся источником биологически активных веществ, и другие ценные соединения.

Для определения оптимальных условий проведения очистки газов от сероводорода (температура, давление, катализирующая добавка), а также получения таких важных соединений, как  $\beta$ -гидроксиалкилмеркаптаны и  $\beta$ -гидроксиалкилсульфиды, необходимо детальное кинетическое исследование реакции сероводорода с алкиленоксидами.

Способ проведения реакции в бис( $\beta$ -гидроксиэтил)сульфиде, взятом в качестве растворителя, мало эффективен из-за невысокой скорости образования целевого продукта, протекания побочных процессов и использования большого количества растворителя.

Авторами настоящей статьи был предложен способ проведения и изучения реакции, основанный на взаимодействии сжиженного сероводорода с алкиленоксидами под давлением [10, 11]. Данный способ позволяет максимально использовать возможные концентрации исходных компонентов, проводить процесс в широком диапазоне температур, не требует применения растворителя, который при прежних способах занимал основной объем реактора. Способ позволяет эффективно использовать различные катализирующие добавки, обеспечивающие высокую скорость (выше в 100 и более раз, чем при существующем способе) селективного образования целевого продукта, тем самым ликвидируя в технологической схеме узел ректификации. Проведены лабораторные исследования, изучены основные закономерности процесса, подобраны наилучшие условия его проведения. Показана стадийность в образовании меркаптана и сульфиды, что дало возможность управлять процессом, т.е. при определенных условиях получать количественно либо меркаптан, либо сульфид.

Анализ критических температур и давления реагентов показал, что условия проведения реакции определяются критическими параметрами сероводорода [12, 13].

## 1. КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СЖИЖЕННОГО СЕРОВОДОРОДА С АЛКИЛЕНОКСИДАМИ

Настоящая работа посвящена выяснению преимуществ проведения реакции сероводорода с алкиленоксидами (на примере пропиленоксида) в жидкой фазе, кинетическим исследованиям катализирующего действия продуктов реакции, математическому описанию процесса, изучению влияния различных катализирующих добавок. Полученные в этой работе данные могут представлять интерес как с точки зрения общей теории процессов, протекающих в жидкой фазе, в том числе теории автокатализа, так и при решении практических вопросов технологического использования данной реакции для получения важных серосодержащих соединений. Работа защищена авторскими свидетельствами.

Авторами проведен кинетический анализ реакции сероводорода с пропиленоксидом, предложена кинетическая модель процесса, определены относительные эффективности катализирующих добавок на основе этой модели. В процессе работы был установлен автокаталитический характер изучаемой реакции и наличие в ней макростадий.

## 2. КИНЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ РЕАКЦИИ СЕРОВОДОРОДА С ПРОПИЛЕНОКСИДОМ

### 2.1. Макростадийность процесса

На рис. 1 приведены кинетические кривые расходования пропиленоксида и  $H_2S$  и кривые накопления меркаптана и сульфида в отсутствие каких-либо каталитических добавок (мольное соотношение реагентов  $\sigma = 1.88$ ).

Для реакции  $H_2S$  с пропиленоксидом в жидкой фазе характерен период развития реакции, равный 35–40 ч, в течение которого наблюдается медленное расходование реагентов с образованием меркаптана (до 0.18 молей) (рис. 1). В дальнейшем происходит быстрое развитие процесса, в ходе которого максимальное количество тиола достигает 0.52 молей, т.е. сероводород на 70% превращается в тиол; последний к данному моменту времени (54 ч от начала опыта) является в основном единственным продуктом реакции.

Затем происходит быстрое расходование его,  $H_2S$  и пропиленоксида с практически количественным образованием сульфида.

При  $\sigma = 1.88$  реакция, проводимая в жидкой фазе, имеет четко выраженный стадийный характер с двумя макростадиями, разделенными во времени: образование тиола и образование сульфида, т.е. этим процессом можно управлять. В самом деле, при взаимодействии пропиленоксида и  $H_2S$ , взятых в равных концентрациях или избытке последнего, образуется преимущественно тиол (рис. 2). На рис. 2 приведены кинетические кривые расходования пропиленоксида и  $H_2S$  и накопление тиола при  $\sigma = 0.82$ . Как видно из рис. 2, после периода медленного протекания реакции, равного 20–25 ч, процесс ускоряется и реакция заканчивается после полного израсходования пропиленоксида, причем остается непрореагировавший сероводород (~ 0.2 моля).

Особенностью этой реакции в жидкой фазе в отсутствие растворителя является уменьшение реакционного объема по ходу процесса. В связи с этим в ряде случаев, в частности для сведения материального баланса системы, рассчитывали изменение количества (но не концентрации) каждого компонента смеси; для определения точек перегиба кинетические кривые расходования реагентов и накопления продуктов реакции строили в координатах количество вещества (г-моль) – время.

Несмотря на сложный характер системы и определенные трудности при анализе компонентов реакционной смеси, материальный баланс по серосодержащим компонентам и пропиленоксиду по ходу реакции можно считать вполне удовлетворительным (см. табл. 1). Это указывает также на гомогенность реакционной смеси, чего и можно было ожидать, поскольку известно, что жидкий  $H_2S$  является хорошим растворителем многих органических соединений [13].

Таблица 1

**Материальный баланс по серосодержащим компонентам и пропиленоксиду (РО) при  $\sigma=0.82$**

Время ч	$H_2S$	РО	Тиол	Сульфид	баланс, %	
					по сере	по РО
0	1.00	0.82	0	0	100	100
5.6	0.98	0.76	0.03	0	101	96.3
9.2	0.95	0.82	0.05	0	100	106
13.4	1.10	0.76	0.07	0	117	101.2
28.6	0.88	0.72	0.12	0	100	102.4

35.1	0.70	0.60	0.23	0	93	101
40.6	0.50	0.31	0.55	0	105	105
45.5	0.21	0	0.75	0.02	98	96
48.7	0.20	0	0.76	0.03	99	100

## 2.2. Автокаталитический характер реакции

Наблюдаемый S-образный характер кинетических кривых накопления продуктов реакции, высокая степень превращения исходного реагента (до 50%) в точке перегиба и свойственная изучаемому процессу высокая скорость образования продуктов реакции ( $w_{\xi}/w_0$  – отношение скорости реакции в точке перегиба к скорости в начальной стадии реакции  $\approx 50$ ) могут служить признаками автокаталитичности процесса [14, 15], отличающими его от неавтокаталитических последовательно-параллельных реакций типа  $A + B \xrightarrow{k_1} C; B + C \xrightarrow{k_2} D$ . Если для бис( $\beta$ -гидроксиалкил)сульфидов ранее [5, 7, 9] было показано их ускоряющее действие, как на первую, так и на вторую стадии реакции сероводорода с эпокисоединениями, то подобных сведений о катализирующем действии  $\beta$ -гидроксиалкилмеркаптанов в литературе не известно. Однако прямым доказательством автокаталитичности процесса может быть увеличение его скорости при введении в реакционную смесь продукта реакции: для первой стадии введение  $\beta$ -гидроксипропилмеркаптана, для второй стадии – бис( $\beta$ -гидроксипропил)сульфида. На рис. 3 представлены результаты опыта с введением тиола в реакционную смесь, содержащую  $H_2S$  и пропиленоксид ( $\sigma = 1$ ).

При сопоставлении рис. 2 и 3 видно, что введение тиола увеличивает скорость его накопления в  $\sim 2.5$  раза, причем реакция заканчивается через 8 ч. Наблюдаемое в этом случае ускорение реакции может быть связано только с каталитическим действием тиола, поскольку сульфид начинает накапливаться после 5 ч от начала опыта (0.005 моля), когда реакция практически завершается.

Нами было также проверено ускоряющее действие  $\beta$ -гидроксиэтилмеркаптана на реакцию  $H_2S$  с пропиленоксидом (рис. 4). Как видно из рис. 4, введение этого тиола ускоряет процесс и реакция заканчивается через 18 ч. В этом случае в течение 15 ч происходит накопление продукта-тиола без заметного расходования введенного в реакционную смесь  $\beta$ -гидроксиэтилмеркаптана. Поскольку пропиленоксид взят в избытке по отношению к  $H_2S$  ( $\sigma = 1.22$ ), введенный тиол (каталитическая добавка) вместе с

продуктом реакции на заключительном этапе реакции расходуется, взаимодействуя с пропиленоксидом.

### 2.3. Точка перегиба, порядок реакции

Из представленных данных следует, что взаимодействие  $H_2S$  с пропиленоксидом протекает в сложном кинетическом режиме, когда оба продукта ускоряют реакцию.

Для установления порядка реакции для первой макростадии автокаталитической реакции определяли количество израсходованного реагента или продукта в момент времени, соответствующий точке перегиба на кинетической кривой накопления продукта реакции (см. рис. 2) [16]. Графический анализ кинетической кривой накопления тиола показал, что точка перегиба лежит в интервале 35–38 ч при  $\sim 0.30$ – $0.35$  молях накопившегося тиола (или  $0.30$ – $0.35$  моля израсходованного  $H_2S$ ). Найдено, что в точке перегиба  $\xi_{пер} = x/A_0 = 0.9/3 \div 1.05/3$ , где  $x$  – прирост количества тиола или израсходованного  $H_2S$  в молях,  $A_0$  – исходное количество  $H_2S$ , равное 1 молю. Найденное соотношение количества израсходованного вещества к его исходному количеству в точке перегиба близко к  $1/3$ , что свидетельствует о суммарном третьем порядке (первый по продукту реакции и второй по реагентам) и согласуется с данными о третьем порядке реакций такого типа (взаимодействие соединений, содержащих сульфгидрильную группу, с эпоксисоединениями), где определен первый порядок по каждому из исходных компонентов и первый по продукту реакции [17].

Для более точного нахождения точки перегиба воспользовались математическим описанием отрезка кривой накопления тиола (33–37 ч) с помощью интерполяционной формулы Лагранжа четвертой степени [18]:

$$L_n(x) = \sum_{i=0}^n P_i(x) Y_i \quad (1)$$

или для  $n = 4$

$$L_4(x) = \sum_{i=0}^4 y_i \frac{(x-x_0)(x-x_1)(x-x_2)}{(x_i-x_0)(x_i-x_1)(x_i-x_2)}, \quad (2)$$

где  $x_i$  – время,  $y_i$  – концентрация тиола, соответствующая времени  $x_i$ .

Для определения точки перегиба используем условие  $L''_4(x) = 0$ .

Из условия  $L''_n(x) = 0$  было определено время, соответствующее точке перегиба из кривой накопления тиола. Для  $\sigma=0.82$  (см. рис. 2) это время составляет 35.7 ч. Отношение количества РО, израсходованного к этому времени, к ее исходному количеству составляет 1.05/3. Отношение количества израсходованного сероводорода к его исходному количеству равно 0.87/3. Обе величины близки 1/3, что свидетельствует о суммарном третьем порядке реакции (первый порядок по продукту реакции и второй по исходным соединениям) [16].

Реакцию  $H_2S$  с (РО), протекающую в две макростадии в сложном каталитическом и автокаталитическом режимах, можно количественно описать в рамках следующей кинетической схемы:



Автокаталитическая реакция развивается либо при наличии в системе небольших количеств продукта реакции, либо при прохождении какого-либо процесса, приводящего к его образованию. Концентрация “затравки” будет входить в константу скорости реакции как постоянная величина.

Для первой макростадии такой реакцией может быть образование тиола из  $H_2S$  и РО (реакция 3) при катализе реакции оксидами металлов, находящихся на поверхности реактора. Накапливающийся по этой реакции тиол приводит к развитию автокаталитического процесса (4). Сульфид, в свою очередь, образуется при взаимодействии тиола с РО по реакции (5), аналогичной реакции (3) (каталитическое действие стенки реактора). Из экспериментальных данных следует, что продукт второй стадии реакции – сульфид катализирует образование тиола, что показано реакцией (6). Кроме того, накапливающийся-

ся по реакции (5) сульфид приводит к развитию автокаталитического процесса (реакция (7)).

Используя кинетическую схему (реакции (3) – (7)) и факт разделения макростадий (1) и (2) во времени, были определены константы скорости автокаталитических реакций образования тиола (1-я макростадия) и сульфида (2-я макростадия). Найдена также зависимость положения точки перегиба на кинетической кривой накопления тиола от соотношения концентраций PO и H<sub>2</sub>S.

Уравнение автокатализа для описания 1-й макростадии третьего порядка (4) с учетом реакции (3) (некаталитическое образование тиола) запишется следующим образом [16]:

$$d[\text{тиол}]/dt = k_4[\text{H}_2\text{S}][\text{PO}][\text{тиол}] + k_3[\text{H}_2\text{S}][\text{PO}].$$

Обозначая через “x” прирост тиола в результате реакции и учитывая, что этот прирост равен убыли H<sub>2</sub>S и PO, получим уравнение

$$dx/dt = k_4([\text{H}_2\text{S}]_0 - x)([\text{PO}]_0 - x)(k_3/k_4 + x). \quad (8)$$

Если в начале реакции внесена “затравка” тиола, то в уравнении (8) вместо  $k_3/k_4$  будет [тиол]<sub>0</sub>. Вводя безразмерные переменные и параметры

$$x/[\text{H}_2\text{S}]_0 = \xi; \quad k_4[\text{H}_2\text{S}]_0^2 \cdot t = \tau;$$

$$[\text{тиол}]_0/[\text{H}_2\text{S}]_0 = (k_3/k_4)/[\text{H}_2\text{S}]_0 = \zeta_0; \quad [\text{PO}]_0/[\text{H}_2\text{S}]_0 = \sigma,$$

уравнение (8) можно привести к следующему виду:

$$d\xi/dt = (1-\xi)(\sigma-\xi)(\xi_0 + \xi).$$

Положение точки перегиба определяется условием  $d^2\xi/dt^2 = 0$ .

Таким образом, в точке перегиба

$$d/d\xi(d\xi/dt) = d/d\xi[(1-\xi)(\sigma-\xi)(\xi_0 + \xi)] = 0,$$

откуда при  $\sigma=1$  и малых значениях  $\xi_0$   $\xi_{\text{пер}} = 1/3$ , т.е. точка перегиба достигается, когда израсходована 1/3 каждого из реагентов. В случае если реагенты взяты не в эквимольных количествах, т.е.  $\sigma \neq 1$ , положение точки перегиба по продукту реакции – тиолу не соответствует 1/3 и с увеличением  $\sigma$  сдвигается к 1/2. Нами установлена зависимость

величины  $\xi_{\text{пер}}$  в точке перегиба кинетической кривой накопления тиола от соотношения концентраций PO и H<sub>2</sub>S ( $\sigma$ ) [16].

Таблица 2

**Зависимость  $\xi_{\text{пер}}$  в точке перегиба кинетической кривой накопления тиола от соотношения концентраций PO и H<sub>2</sub>S ( $\sigma$ )**

$\sigma$	0.82	1.0	1.88	2.0	3.0	5.0	10.0	15	20	50
$\xi_{\text{пер}}$	0.83/3	1/3	1.24/3	1.27/3	1.35/3	1.43/3	1.49/3	1.5/3	1.5/3	1.5/3

Зависимость  $\xi_{\text{пер}}$  от исходного соотношения реагентов была использована для определения поправки к величине порядка реакции PO с H<sub>2</sub>S при их соотношении, равном 1.88.

Графический анализ кинетической кривой накопления тиола для  $\sigma = 1.88$  (см. рис. 1) показал, что точка перегиба находится в интервале 45–50 ч. Как видно из данных таблицы (1), при  $\sigma = 1.88$  точка перегиба соответствует тому времени, когда израсходована не 1/3 исходного вещества, а 1.24/3. Соответствующее экспериментально найденное значение составляет 1.38/3. Отклонение опытной величины от расчетной связано, по-видимому, с тем, что точка перегиба относится ко времени, когда в системе уже накопилось некоторое количество сульфида (0.02 моля), который, являясь катализатором первой стадии реакции, оказывает влияние на положение точки перегиба, смещая ее в сторону достижения больших глубин превращения.

Таким образом, использование точки перегиба позволило определить порядок реакции по обоим исходным компонентам и продукту реакции. Оказалось, что порядок реакции по каждому из исходных компонентов и продукту реакции равен единице (суммарный третий порядок).

### 3.1. Кинетическая схема реакции. Математическая модель процесса

Реакцию сероводорода с пропиленоксидом, протекающую в две макростадии в сложных каталитическом и автокаталитическом режимах, можно количественно описать в рамках следующей кинетической схемы.

Кинетическая схема процесса может быть представлена в виде системы четырех дифференциальных уравнений, описывающих расходование исходных компонентов и накопление продуктов реакции:

$$dA/dt = -k_3AB - k_4 ABC - k_6ABD$$

$$dB/dt = -k_3AB - k_5BC - k_4ABC - k_7BCD - k_6ABD$$

$$dC/dt = k_3AB + k_4ABC + k_6ABD - k_7BCD - k_5BC$$

$$dD/dt = k_5BC + k_7BCD,$$

где А – H<sub>2</sub>S, В – РО, С – тиол, D – сульфид.

Этот вариант кинетической схемы был численно ЭВМ-проинтегрирован.

Решение системы дифференциальных уравнений осуществляли методом Рунге–Кутта с использованием стандартных программ для ЭВМ с минимизацией суммы квадратов разностей между экспериментальными и вычисленными значениями наблюдаемой переменной при соотношении концентраций исходных компонентов РО и H<sub>2</sub>S  $\sigma = 0.82$  и  $\sigma = 1.88$ , минимизацию осуществляли по методу Маркварда [19].

Поскольку изучаемая реакция протекает с изменением объема, кинетические кривые получены в координатах количества вещества (моль) – время. В этом случае для удобства расчета кинетической схемы с помощью ЭВМ и сравнения расчетных кинетических кривых с экспериментальными при вычислении использовали не значения констант скорости реакции  $k_4, k_6, k_7$  (л<sup>2</sup>·моль<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup>) и  $k_3, k_5$  (л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>), а соответствующие им величины  $k'_4, k'_6, k'_7$  (моль<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup>) и  $k'_3, k'_5$  (моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>), не зависящие от изменения объема в ходе реакции.

Константы  $k_4, k_6, k_7, k'_4, k'_6, k'$  связаны между собой соотношением  $k=k' \cdot V^2$ , а константы  $k_3, k_5, k'_3, k'_5$  – соотношением  $k=k'V$ , где  $V$  – усредненный объем системы; в наших опытах  $V=0.1$  л.

Расчетные зависимости количеств веществ от времени удовлетворительно совпадают с экспериментальными кинетическими кривыми расходования исходных веществ и накопления продуктов реакции при следующих значениях констант скорости реакции:  $k'_4 = 2.1 \cdot 10^{-6}$  (моль<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup>),  $k_4 = 2.1 \cdot 10^{-8}$  (л<sup>2</sup>·моль<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup>),  $k'_6 = 3.6 \cdot 10^{-4}$  (моль<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup>),  $k_6 = 3.6 \cdot 10^{-6}$  (л<sup>2</sup>·моль<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup>),  $k'_7 = 1.7 \cdot 10^{-3}$  (моль<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup>),  $k_7 = 1.7 \cdot 10^{-5}$  (л<sup>2</sup>·моль<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup>),  $k'_5 = 8.3 \cdot 10^{-7}$  (моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>),  $k_5 = 8.3 \cdot 10^{-8}$  (л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>); для  $\sigma = 0.82$   $k'_3 = 2 \cdot 10^{-8}$  (моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>),  $k_3 = 2 \cdot 10^{-9}$  (л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>); для  $\sigma = 1.88$   $k'_3 = 3 \cdot 10^{-9}$  (моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>),  $k_3 = 3 \cdot 10^{-10}$  (л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>) (рис. 5 для  $\sigma = 1.88$ ).

Ошибка в определении констант скорости реакции составляет 15–20%. Различия в значениях  $k_3$  для  $\sigma = 0.82$  и  $\sigma = 1.88$  могут быть связаны с разной обработкой поверхности реактора перед началом опыта.

Сравнение констант скорости реакций (6) и (4)  $\text{H}_2\text{S}$  с  $\text{PO}$  показало большое различие в каталитическом действии сульфида и тиола: их отношение  $k_6/k_4 = 1.8 \cdot 10^2$ .

Сравнением констант скорости реакции (7) и (6) найдено, что в присутствии сульфида эпоксид реагирует с тиолом быстрее, чем с  $\text{H}_2\text{S}$ :  $k_7/k_6 = 4.7$ . Аналогичный результат получен ранее [7] для системы  $\text{H}_2\text{S} - \text{PO}$  (20 °С, растворитель – вода), когда отношение максимальных скоростей аналогичных реакций было равно 2.6.

Следует отметить, что константы скорости реакций (3) – (7) являются эффективными, и в действительности изучаемая реакция сложнее, чем это представлено кинетической схемой.

При исследовании влияния констант скорости отдельных стадий на изучаемый процесс оказалось, что от величины констант  $k'_3, k'_4, k'_6, k'_7$  зависит как положение, так и высота максимума на кривой накопления тиола. Особый интерес представляет влияние константы  $k'_3$ , которая характеризует реакцию  $\text{H}_2\text{S}$  с  $\text{PO}$ , не связанную с автокатализом. На рис. 6 ( $\sigma=1$ ) и рис. 7 ( $\sigma = 1.88$ ) показано влияние константы скорости  $k'_3$  на изменение во времени количеств реагентов  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{PO}$  и продукта-тиола при фиксированных значениях остальных констант. Как видно из этих рисунков, при увеличении  $k'_3$  в  $10^5$  раз (от  $10^{-9}$  до  $10^{-4}$  моль $^{-1}$ с $^{-1}$ ) максимум на кривой накопления тиола сдвигается в сторону уменьшения общей продолжительности реакции, при этом амплитуда максимума меняется незначительно.

Константу  $k'_3$  взяли в качестве критерия оценки эффективности катализаторов для изучаемой реакции в предположении, что катализаторы участвуют только в стадиях, определяющих эту константу. Для количественного сравнения эффективности каталитических добавок при фиксированных значениях констант скорости  $k'_4=2.1 \cdot 10^{-6}$ ,  $k'_6=3.6 \cdot 10^{-4}$ ,  $k'_7=1.7 \cdot 10^{-3}$  моль $^{-2}$  с $^{-1}$  и  $k'_5 = 8.3 \cdot 10^{-7}$  моль $^{-1}$  с $^{-1}$  подбирали значения  $k'_3$ , добиваясь максимального совпадения экспериментальных и расчетных кинетических кривых. Были определены значения для гомогенных каталитических добавок. В табл. 3 приведены значения  $k'_3$  и соответствующие им значения  $k_3$ . В значениях  $k_3$  концентрация катализатора входит как постоянная величина:  $k_3 = k_i [\text{M}]_0$ , где  $\text{M}$  – катализатор. В табл. 3 приведена также относительная эффективность гомогенных каталитических добавок ( $\gamma^*$ ).

В первой части таблицы за единицу взята  $k_i$  для сульфида, а во второй части таблицы за единицу взята  $k_i$  для триэтиламина. Каталитическая активность воды и сульфида практически одинакова и в  $\sim 100$  раз выше каталитической активности обоих тиолов, когда, например, тиол-продукт выступал как каталитическая добавка и его  $k_i = 2.3 \cdot 10^{-8}$  л<sup>2</sup> моль<sup>-2</sup> с<sup>-1</sup> и когда он же выступал в автокаталитической реакции (4), где его  $k_4 = 2.1 \cdot 10^{-8}$  л<sup>2</sup> моль<sup>-2</sup> с<sup>-1</sup>. Совпадение хорошее.

Таблица 3

**Относительная эффективность гомогенных каталитических добавок ( $\gamma^*$ )**

Добавка	Количество /моль·л <sup>-1</sup>	$k'_3$ /моль <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup>	$k_3$ /л·моль <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup>	$k_i$ /л <sup>2</sup> ·моль <sup>-2</sup> ·с <sup>-1</sup>	$\gamma^*$
Вода	1.40	$3 \cdot 6 \cdot 10^{-5}$	$3.6 \cdot 10^{-6}$	$2.6 \cdot 10^{-6}$	1.4
Тиол-продукт	1.80	$4.0 \cdot 10^{-7}$	$4.0 \cdot 10^{-8}$	$2.3 \cdot 10^{-8}$	$1.2 \cdot 10^{-2}$
2-гидроксиэтан-1-тиол	1.20	$1.9 \cdot 10^{-7}$	$1.9 \cdot 10^{-8}$	$1.6 \cdot 10^{-8}$	$0.8 \cdot 10^{-2}$
Сульфид	0.57	$1.1 \cdot 10^{-5}$	$1.1 \cdot 10^{-6}$	$1.9 \cdot 10^{-6}$	1.0

Каталитические добавки наименование количество моль	Соотношение исходных концентраций РО и H <sub>2</sub> S	Исходное количество H <sub>2</sub> S, моль	$k'_3$ моль <sup>-2</sup> ч <sup>-1</sup>	$\gamma_{эф}$
Триэтиламин	0.0032	1.0	0.6	1.0
-“ -	0.000725	0.91	0.12	0.84
Этилат натрия в 16 мл этанола	0.03	1.0	5.0	0.89*
Метилат натрия в 7 мл метанола	0.013	1.0	7.0	2.8*
Гидросульфид калия	0.004	1.06	0.4	0.53

\* Влияние спиртов изолированно не учитывалось.

Наибольшей эффективностью обладают триэтиламин и метилат натрия. Даже при небольших количествах триэтиламина, введенного в реакционную смесь в качестве



скорости  $k'_3$ , полученной без введения каких-либо добавок (только влияние стенки реактора).

Проблема очистки газов от сероводорода является чрезвычайно актуальной. Она представляет самостоятельный интерес в связи с увеличением добычи попутных и природных газов, содержащих сероводород. Кроме того, не менее важной проблемой является очистка газов от сероводорода перед сбросом их в атмосферу.

В настоящее время известно много способов очистки газов. Наиболее распространенным из них является метод, основанный на применении этаноламинов. Предложенный нами способ основан на рассмотренной выше реакции сероводорода с алкиленоксидами [21]. Этот метод наряду с очисткой газов от сероводорода позволяет получать ценные сераорганические соединения – бис( $\beta$ -гидроксиалкил)сульфиды. Получение в процессе обработки газа сульфидов при использовании газа, содержащего небольшой процент сероводорода, является экономически выгодным. Предложенный нами способ очистки газов был осуществлен на лабораторной установке автоклавного типа при использовании метана, содержащего 0.5–26% сероводорода. Во всех случаях была достигнута полная очистка метана от сероводорода и получен бис( $\beta$ -гидроксиалкил)сульфид. В лабораторных условиях очистка газа проводилась следующим образом.

*Пример.* В реактор из нержавеющей стали, заполненный стеклянной насадкой (шарики  $d$  2 мм), заливали 80 мл (1.21 моля) пропиленоксида, загружали 5 г бис( $\beta$ -гидроксипропил)-сульфида или вводили каталитическую добавку (триэтиламин). Установку герметизировали, реактор нагревали до 70 °С при 43 атм и в течение 3 ч пропускали со скоростью 30 л/ч метан, содержащий 12% сероводорода. При этом достигалась полная очистка газа. Контроль над полнотой очистки проводился с помощью чувствительного реактива на сероводород – водного раствора уксуснокислого свинца. Одновременно с очисткой газа было получено 0.45 моля бис( $\beta$ -гидроксипропил)сульфида. В ряде опытов использовался этиленоксид. В этом случае в реактор загружали бис( $\beta$ -гидроксиэтил)сульфид или каталитическую добавку (триэтиламин). Газ, выходящий из реактора, был полностью очищен от сероводорода. В аналогичных условиях обрабатывали газ, содержащий 0.5, 1.5 и 2% сероводорода, при соответствующих скоростях подачи очищаемого газа. При этом был получен  $\beta$ -гидроксиэтилсульфид. Предложенный способ очистки газа от сероводорода позволяет наряду с полной очисткой

газа получать ценные серосодержащие соединения, что представляется экономически выгодным.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Малиевский А.Д., Ершов В.В., Иванюков Д.В., Никифоров Г.А., Городецкая Н.Н., Володькин А.А., Америк В.В., Петрова В.Ф. А.с. 390114. Б. и. 1973. № 30.
2. Tchitchibabine A., Bestougeff M. // *Comp. Rend.* 1935. Vol. 200. P. 342.
3. Пат.№ 769216, Франция. 22.08.1934.
4. Малиновский М.С. Окиси олефинов и их производные. М., 1961. 553 с.
5. Jungers C. *Chemicka Kinetika*. Praha, 1963. 108 p.
6. Hands H.G. // *J. Soc. Chem. Ind.* 1947. Vol. 66. P. 370.
7. Verbe F. // *Bull. Soc. Chim. Belg.* 1950. Vol. 59. P. 449.
8. Danehy J.P., Noel C.J. // *J. Am. Chem. Soc.* 1960. Vol. 82. P. 2511.
9. Repas M., Macho V., Mistrik J.E. // *Chem. Zvesti.* '966. Vol. 20. P. 501.
10. Малиевский А.Д., Липкин Г.М., Шокина Л.И., Эмануэль Н.М. А. с. 213833, 4.01. 1968.
11. Малиевский А.Д., Шокина Л.И., Эмануэль Н.М., Часкина Л.Б., Воробьева В.В., Виханский К.Н., Варшавский С.Л. А. с. № 64507, 28.07. 1972.
12. Стелл Д.Р. Таблицы давления паров индивидуальных веществ. М.: Изд-во иностр. лит., 1949. 72 с.
13. Flussing Schwefelwasserstoff. Societe National les Petroles d'Acquitaiene. Paris, 1971.
14. Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. М., 1969.
15. Kelen T. // *Acta Chim. Acad. Scient. Hung.* 1969. Vol. 62, N 1. P. 27–39.
16. Малиевский А.Д., Шокина Л.И. // *Изв. АН. Сер. хим.* 1999. №6. С. 1083.
17. Швец В.Ф., Лыков Ю.В. // *Кинетика и катализ.* 1971 № 12. С. 347.
18. Хемминг Р. Численные методы. М.: Наука, 1972. С. 103, 360.
19. Дмитриев В.И. Простая кинетика. Новосибирск: Наука, 1982.
20. Малиевский А.Д. // *Нефтехимия.* 2010. Т. 50, №3. С. 231.
21. Малиевский А.Д., Шокина Л.И., Липкин Г.М. и др. А.с. 2336. 1967. Б. и. 1970. №36.

ПРИЛОЖЕНИЕ

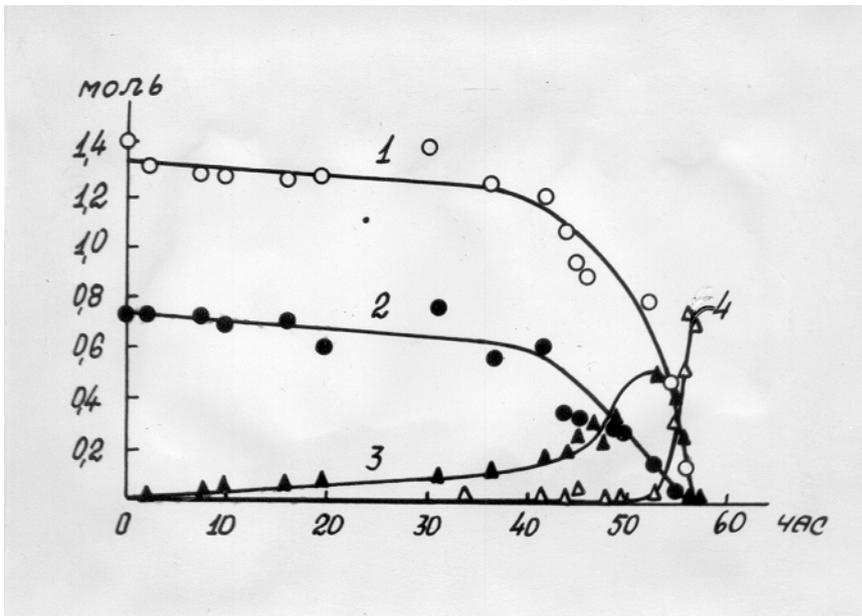


Рис. 1. Кинетические кривые расходования пропиленоксида (1), сероводорода (2) и кинетические кривые накопления  $\beta$ -гидроксипропилмеркаптана (3) и бис( $\beta$ -гидроксипропил)сульфида (4). Температура 75 °С, давление 75 атм,  $\sigma = 1.88$

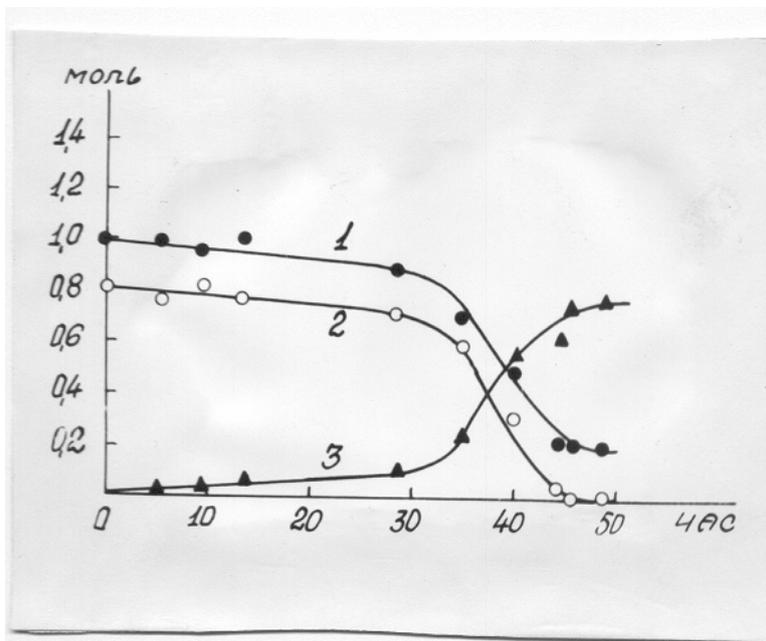


Рис. 2. Кинетические кривые расходования сероводорода (1), пропиленоксида (2) и кинетическая кривая накопления  $\beta$ -гидроксипропилмеркаптана (3). Температура 75 °С, давление 75 атм,  $\sigma = 0.82$

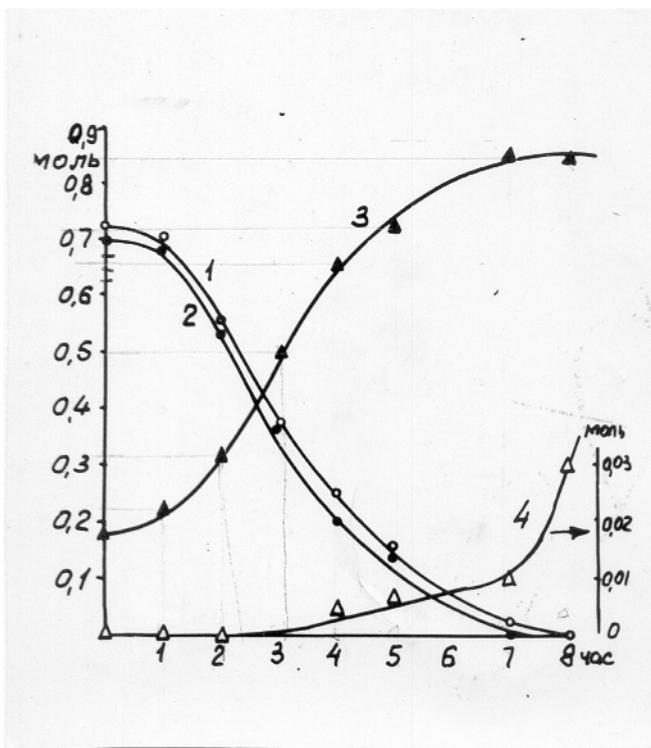


Рис. 3. Кинетические кривые расходования пропиленоксида (1), сероводорода (2) и кинетические кривые накопления  $\beta$ -гидроксипропилмеркаптана (3) и бис( $\beta$ -гидроксипропил)сульфида (4). Температура  $75^{\circ}\text{C}$ , давление 65 атм  
В начало реакции введена добавка  $\beta$ -гидроксипропилмеркаптана в количестве 0.18 моля

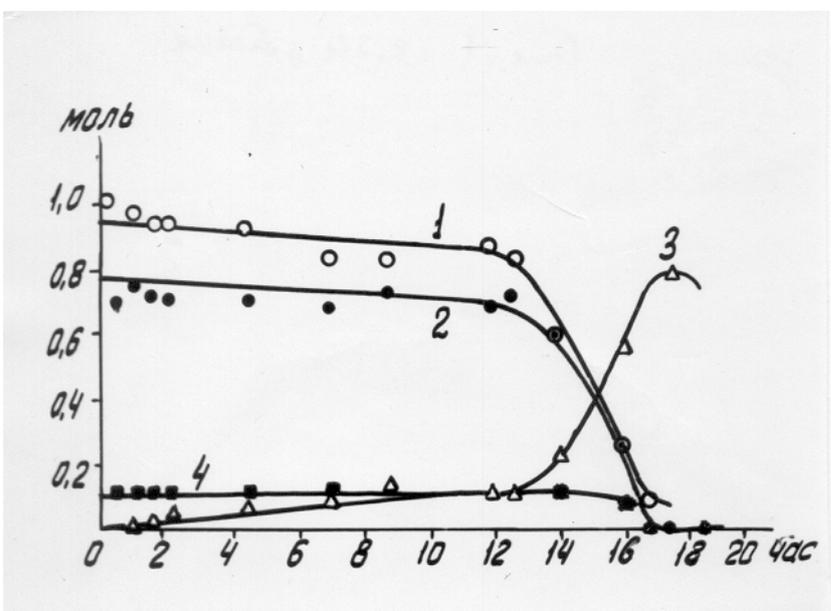


Рис. 4. Кинетические кривые расходования пропиленоксида (1), сероводорода (2),  $\beta$ -гидроксиэтилмеркаптана (4) и кинетическая кривая накопления  $\beta$ -гидроксипропилмеркаптана (3). Температура  $75^{\circ}\text{C}$ , давление 65 атм  
В начало реакции введена добавка  $\beta$ -гидроксиэтилмеркаптана в количестве 0.116 моля (4).

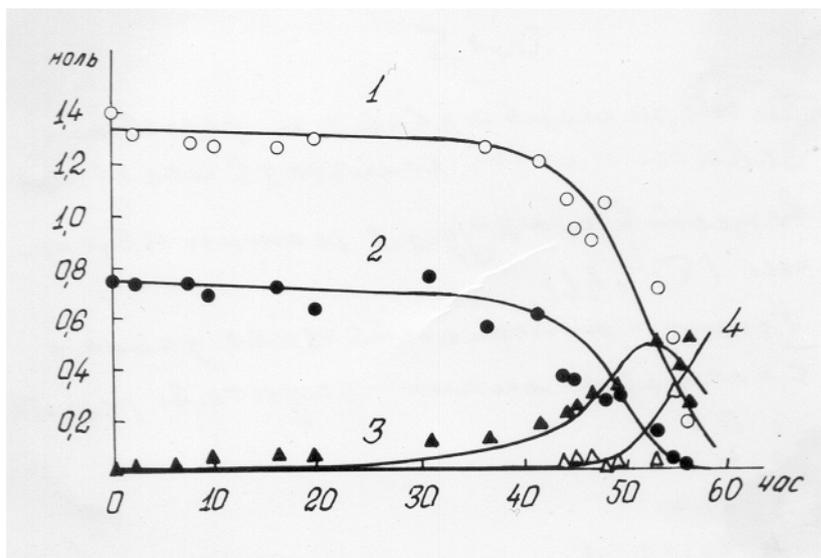


Рис. 5. Экспериментальные и расчетные зависимости количеств исходных веществ и продуктов реакции от времени ( $\sigma = 1.88$ ). Точки – экспериментальные данные, сплошные линии – результаты расчета

- 1 – пропиленоксид
- 2 – сероводород
- 3 – гидроксипропилмеркаптан
- 4 – бис( $\beta$ -гидроксипропил)сульфид

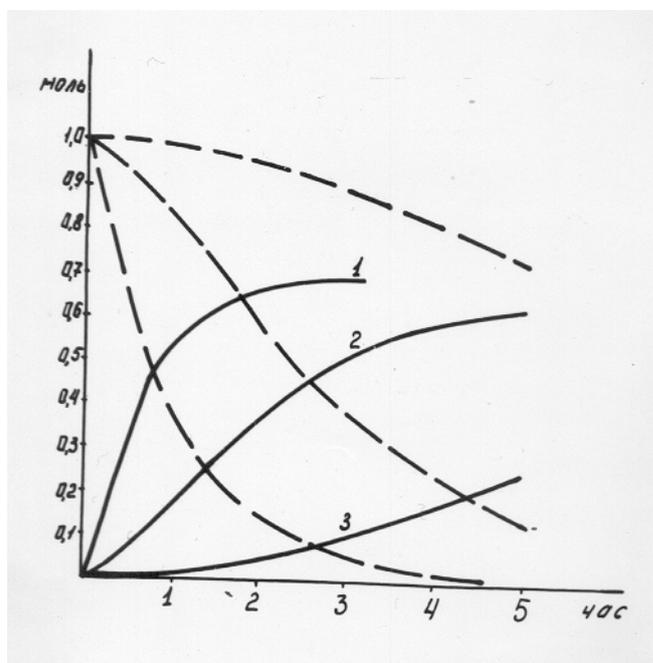


Рис. 6. Влияние константы  $k'_3$  на зависимость количеств веществ  $H_2S$ ,  $PO$  ( $1'$ ,  $2'$ ,  $3'$ ) и тиола ( $1$ ,  $2$ ,  $3$ ) от времени, рассчитываемую по кинетической модели для реакций (3)–(7) при  $\sigma = 1$ . Значения констант  $k'_4 = 2.1 \cdot 10^{-6}$ ,  $k'_6 = 3.6 \cdot 10^{-4}$ ,  $k'_7 = 1.7 \cdot 10^{-3}$  (моль<sup>2</sup>·с<sup>-1</sup>) и  $k'_5 = 8.3 \cdot 10^{-7}$  (моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>), для  $1$ ,  $2$ ,  $3$  и  $k'_3 = 1.4 \cdot 10^{-4}$  для  $1$  и  $1'$ ;  $k'_3 = 1.4 \cdot 10^{-5}$  для  $2$  и  $2'$ ;  $k'_3 = 1.4 \cdot 10^{-6}$  (моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>) для  $3$  и  $3'$  фиксированы; N/моль – количество соединений

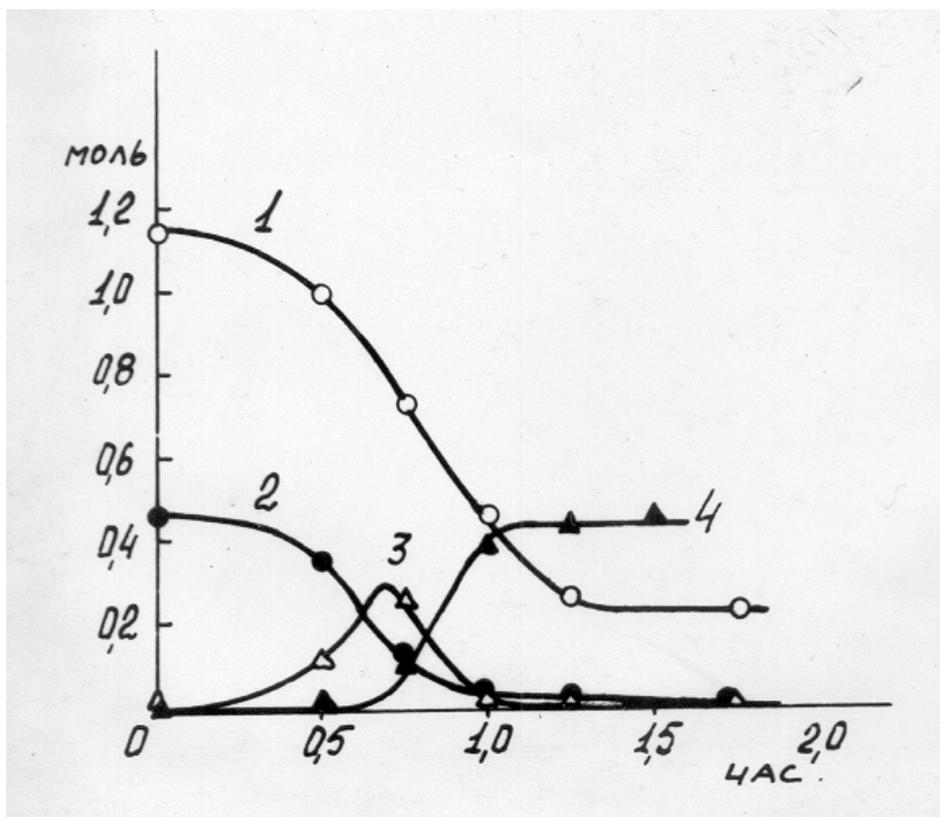


Рис. 7. Кинетические кривые расходования пропиленоксида (1), сероводорода (2) и кривые накопления  $\beta$ -гидроксипропилмеркаптана (3) и бис( $\beta$ -гидроксипропил)сульфида (4) при  $\sigma = 2$ . Температура  $75^\circ\text{C}$ , давление  $75\text{ атм}$   
 В начало реакции введена добавка триэтиламина в количестве  $0.0029$  моля