

УДК 541.124; 541.124.2;  
541.127; 541.128;  
546.22; 547.422

## СИНТЕЗ МЕРКАПТАНОВ И СУЛЬФИДОВ В ЖИДКОФАЗНОЙ РЕАКЦИИ СЕРОВОДОРОДА С АЛКИЛЕНОКСИДАМИ: ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ КАТАЛИЗАТОРОВ

© 2012 г. **А.Д. Малиевский**<sup>1</sup>,  
**Л.И. Шокина**<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, г. Москва

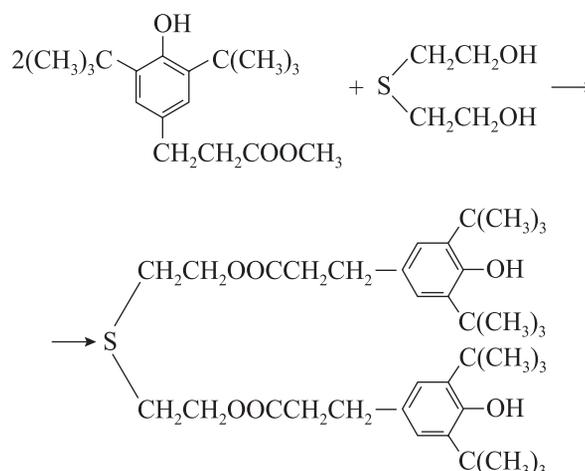
<sup>2</sup> Институт проблем нефти и газа РАН, г. Москва

### Введение

Сероводород содержится в значительных количествах в природных и нефтяных газах. Кроме того, он является побочным продуктом нефтеперерабатывающих и коксохимических заводов. Сероводород, являясь важнейшим сырьем для химической промышленности, наряду с получением традиционных продуктов – серы и серной кислоты может использоваться для получения ценных химических продуктов. В частности, гидроксиалкилсульфиды, гидроксиалкилмеркаптаны, синтезированные на основе реакций алкиленоксидов с меркаптанами и сероводородом, представляют большой интерес с точки зрения практики.

Гидроксиалкилсульфиды, гидроксиалкилмеркаптаны используются для получения смазочных масел, анионообменных смол, красителей, полимеров, стабилизаторов полимеров, пластификаторов, придающих полимерам тепло- и морозостойкость, устойчивость к действию света и органических растворителей.

Приведем один из примеров. При взаимодействии бис(β-гидроксиэтил)сульфида, полученного в реакции этиленоксида и сероводорода, с эфиром β-(4-окси-3,5-ди-трет-бутил-фенил)-пропионовой кислоты, было синтезировано соединение, которое оказалось высокоэффективным стабилизатором полиолефинов [1]:

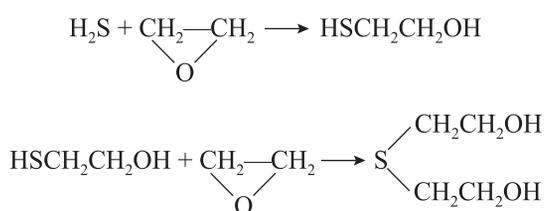


Практический интерес, вызываемый применением бис(β-гидроксиалкил)сульфидов и β-гидроксиалкилмеркаптанов, требует создания эффективного способа получения этих соединений. Наиболее перспективным в промышленном отношении является метод, основанный на взаимодействии сероводорода с алкиленоксидами.

Исследование реакции сероводорода с алкиленоксидами началось с работы А.Е. Чичибабина [2], в которой сообщалось о получении бис-(β-гидроксиэтил)сульфида из сероводорода и этиленоксида при их мольном соотношении 1 : 2. Изменение соотношений компонентов реакции приводило к получению смеси продуктов: β-гидроксиэтилмеркаптана и бис-(β-гидроксиэтил)сульфида. Автор предложил двухстадийную схему образования этих соединений, согласно которой на первом этапе реакции образуется меркаптан (тиол), на втором – сульфид:

**Малиевский А.Д.** – канд. хим наук, ст. науч. сотрудник Института биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН (119334, Москва, ул. Косыгина, 4). Тел.: (495) 939-25-6, факс: (495) 137-41-01.  
E-mail: champion@sky.chop.ras.ru, a.malievskij@yandex.ru

**Шокина Л.И.** – умершая (2012 г.), канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник Института проблем нефти и газа РАН



Эти реакции вначале привлекали внимание возможностью получать на их основе соединения, являющиеся источником биологически активных веществ, а в дальнейшем – разнообразные вещества, упомянутые выше.

Способ проведения реакции в бис(β-гидроксиэтил)сульфиде, взятом в качестве растворителя, мало эффективен из-за невысокой скорости образования целевого продукта, из-за протекания побочных процессов и использования большого количества растворителя. Несмотря на значительное количество выполненных ранее работ [3–7] (подбор температур, растворителя, давления и др.), посвященных изучению этих реакций, какого-либо существенного улучшения в существующем способе получения данных соединений достигнуто не было. Более того, растворители, которые использовались для изучения кинетики реакции  $\text{H}_2\text{S}$  с алкиленоксидами, не были инертны в этой реакции [5–7]. Нами был предложен способ проведения и изучения реакции, основанный на взаимодействии сжиженного сероводорода с алкиленоксидами под давлением [8, 9]. Для нахождения оптимальных условий (температура, давление, катализирующая добавка) получения таких важных соединений, как β-гидроксиалкилмеркаптаны и β-гидроксиалкилсульфиды, было проведено детальное кинетическое исследование реакции сероводорода с алкиленоксидами.

Настоящая работа посвящена выявлению 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 с выбором наиболее эффективной. Полученные данные могут представлять интерес как при решении практических вопросов технологического использования данной реакции для получения важных серосодержащих соединений, так и с точки зрения общей теории процессов, протекающих в жидкой фазе, в том числе теории автокатализа.

## Экспериментальная часть

### Методика проведения реакции

Реакцию сероводорода с алкиленоксидами проводили на лабораторной установке автоклавного типа объемом 200 мл. Реактор изготовлен из нержавеющей стали и снабжен магнитной мешалкой, карманом для термопары и пробоотборником. На установке имеется ловушка, из которой по ходу опыта можно добавлять в реактор необходимые реагенты. Пары сероводорода и алкиленоксидов конденсируются в двух последовательно расположенных холодильниках: водном и углекислотном.

Для проведения опыта в реактор загружали необходимые количества сероводорода и алкиленоксида. Исходный объем жидкой фазы составлял от 75 до 120 мл. Установку герметизировали, создавали в реакторе давление, необходимое для того, чтобы исходные вещества находились в сжиженном состоянии при температуре реакции. Реакцию осуществляли в атмосфере инертного газа (азота) при 75 °С и давлении 7,5 МПа. Момент достижения нужной температуры принимали за начало реакции. Через определенные промежутки времени (несколько часов) производили отбор проб. Пробу объемом 2–3 мл отбирали в пробоотборник, из которого при дросселировании жидкий компонент попадал в измерительную пробирку, а газовый компонент – в газомерник. Жидкий компонент пробы анализировали на содержание алкиленоксида и продуктов реакции методом ГЖХ на хроматографе «Цвет-1» с использованием пламенно-ионизационного детектора. Разделение осуществлялось на колонке из нержавеющей стали диаметром 4 мм, длиной 1 м; неподвижная фаза – полиэтиленгликольадипат (ПЭГА) в количестве 15 % от массы твердого носителя (целита С-22 с размером зерен 0,3–0,5 мм). Скорость газаносителя 125 мл/мин; температура колонки 185 °С, температура дозатора 210 °С. Газовый компонент анализировали на содержание сероводорода с использованием объемного метода на аппарате ВТИ (в качестве поглотителя применяли насыщенный раствор  $\text{CuSO}_4$ ). Анализ по этому методу не требует большой затраты времени и обладает высокой точностью (ошибка не более 0,1–0,2 %).

Кроме этого использовали методы дериватографии и ПМР-спектроскопии. Необходимость применения метода дериватографии связана с тем, что изучаемые соединения могут разлагаться при проведении хроматографического анализа, а данные по

условиям их разложения в литературе отсутствуют (за исключением температуры разложения бис( $\beta$ -гидроксиэтил)сульфида, составляющей 216 °С).

ПМР-спектроскопия была использована для установления строения изучаемых соединений. Исследования проводили на спектрометре JH-3H-60 с рабочей частотой 60 МГц при комнатной температуре. Образцы для получения спектров ПМР представляли собой 50 %-ные растворы в  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{D}_2\text{O}$ . В качестве внутреннего эталона использовали гексаметилдисилан, а для водных растворов – диоксан [10].

**Каталитические добавки.** В качестве катализатора реакции сероводорода с алкилен-оксидами использовали два типа добавок – гомогенные и гетерогенные.

Гомогенные: триэтиламин, гидросульфид калия, бидистиллированная вода, 2-гидроксиэтан-1-тиол, 1,1'-ди(2-гидроксипропил)сульфид (DHPS), 2-гидроксипропан-1-тиол (НРТ).

Гетерогенные: оксиды металлов ( $\text{PbO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ); неокисленный активированный уголь марки АГ (сухой щелочной, тонкодисперсный), обладающий анионообменными свойствами; анионит АВ-17 (смола анионообменная); сильноосновная ионообменная смола ИОС-3; катионообменная смола КУ-2.

Поверхность реактора из нержавеющей стали покрыта оксидной пленкой, которая может оказывать катализирующее влияние на процесс, поэтому было интересно рассмотреть влияние оксидов металлов, в частности  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , на изучаемую реакцию. Интерес к  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{PbO}_2$  обусловлен еще и тем, что у них основные свойства преобладают над кислотными.

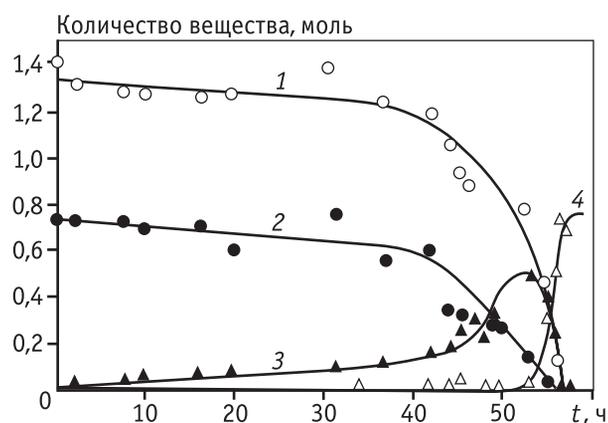
## Результаты и их обсуждение

### Кинетический анализ реакции сероводорода с пропиленоксидом

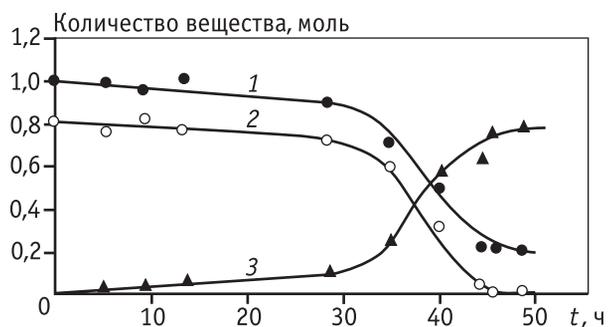
**Макростадийность процесса.** На рис. 1 приведены кинетические кривые расходования пропиленоксида и  $\text{H}_2\text{S}$  и кривые накопления меркаптана и сульфида в отсутствие каких-либо каталитических добавок (мольное соотношение пропиленоксид/ $\text{H}_2\text{S}$   $\sigma = 1,88$ ). Для реакции  $\text{H}_2\text{S}$  с пропиленоксидом в жидкой фазе характерен период развития реакции 35–40 ч, в течение которого наблюдается медленное расходование реагентов с образованием тиола (до 0,18 молей). Далее 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,  $\text{H}_2\text{S}$  и пропиленоксида с образованием достаточного количества бис( $\beta$ -гидроксипропил)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  $\text{H}_2\text{S}$ , взятых в равных концентрациях или при избытке последнего, образуется преимущественно тиол. На рис. 2 приведены кинетические кривые расходования пропиленоксида и  $\text{H}_2\text{S}$  и накопления тиола при  $\sigma = 0,82$ . Видно, что после периода медленного протекания реакции (20–25 ч) процесс ускоряется, и реакция за-



**Рис. 1.** Кинетические кривые расходования пропиленоксида (1), сероводорода (2) и накопления  $\beta$ -гидроксипропилмеркаптана (3) и бис( $\beta$ -гидроксипропил)сульфида (4). Температурa 75 °С; давление 7,5 МПа;  $\sigma = 1,88$



**Рис. 2.** Кинетические кривые расходования сероводорода (1), пропиленоксида (2) и накопления  $\beta$ -гидроксипропилмеркаптана (3). Температурa 75 °С; давление 7,5 МПа;  $\sigma = 0,82$

Таблица 1  
**Материальный баланс по серосодержащим компонентам и пропиленоксиду (PO) при  $\sigma = 0,82$**

Время, ч	Количество вещества, моль				Баланс, %	
	H <sub>2</sub> S	PO	Тиол	Сульфид	по сере	по PO
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

канчивается после полного израсходования пропиленоксида, причем остается непрореагировавший сероводород ( $\approx 0,2$  моля).

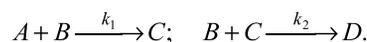
Особенностью этой реакции в жидкой фазе в отсутствие растворителя является уменьшение реакционного объема по ходу процесса. В связи с этим в ряде случаев, в частности для сведения материального баланса системы, рассчитывали изменение количества (но не концентрации) каждого компонента смеси; для определения 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 (табл. 1). Это указывает также на гомогенность реакционной смеси, что и можно было ожидать, поскольку известно, что жидкий H<sub>2</sub>S является хорошим растворителем многих органических соединений [11].

**Автокаталитический характер реакции.** Наблюдаемый S-образный характер кинетических кривых накопления продуктов реакции, высокая степень превращения исходного реагента (до 50 %) в точке перегиба (для  $\sigma = 1,88$  точка перегиба находится в интервале 45–50 ч, а для  $\sigma = 0,82$  – в интервале 35–38 ч) и свойственная изучаемому процессу высокая скорость образования продуктов реакции ( $w_{\xi}/w_0$  – отношение скорости реакции в точке перегиба к

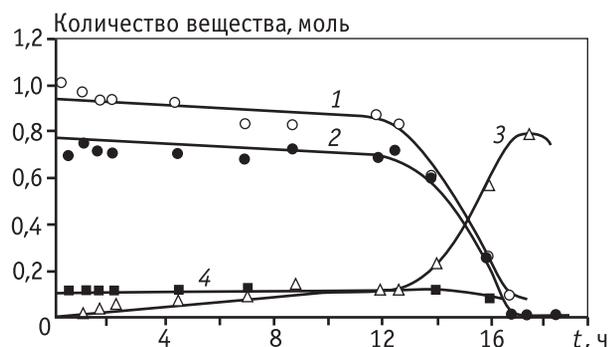
скорости в начальной стадии реакции составляет примерно 50) могут служить признаком автокаталитичности процесса [12, 13].

Эти признаки отличают автокаталитический процесс от неавтокаталитических последовательно-параллельных реакций типа



Если для бис( $\beta$ -гидроксиалкил)сульфидов ранее [3, 5, 7] было показано их ускоряющее действие как на первую, так и на вторую стадии реакции сероводорода с эпоксисоединениями, то о подобном катализирующем действии  $\beta$ -гидроксиалкилмеркаптанов из литературы 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. С введением тиола в реакционную смесь, содержащую H<sub>2</sub>S и пропиленоксид ( $\sigma = 1$ ), скорость накопления тиола возрастает примерно в 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<sub>2</sub>S с пропиленоксидом. Как видно из рис. 3, введение этого тиола ускоряет процесс, и реакция заканчивается через 18 ч. В этом случае в течение 15 ч происходит



**Рис. 3.** Кинетические кривые расходования пропиленоксида (1), сероводорода (2),  $\beta$ -гидроксиэтилмеркаптана (4) и накопления  $\beta$ -гидроксипропилмеркаптана (3). Температура 75 °C, давление 6,5 МПа. В начальный момент реакции введена добавка  $\beta$ -гидроксиэтилмеркаптана в количестве 0,116 моля (4)

накопление продукта-тиола без заметного расхода 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.

**Точка перегиба, порядок реакции.** Из представленных данных следует, что взаимодействие  $H_2S$  с пропиленоксидом протекает в сложном кинетическом режиме, когда оба продукта реакции (тиол и сульфид) ускоряют процесс.

Для установления порядка реакции 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) [14]. Графический анализ кинетической кривой накопления тиола показал, что точка перегиба лежит в интервале 35–38 ч примерно при 0,30–0,35 молях накопившегося тиола (или 0,30–0,35 моля израсходованного  $H_2S$ ).

Для более точного нахождения точки перегиба воспользовались математическим описанием отрезка кривой накопления тиола (33–38 ч) с помощью интерполяционной формулы Лагранжа четвертой степени [15]:

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

или для  $n = 4$

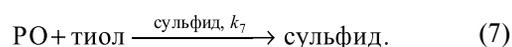
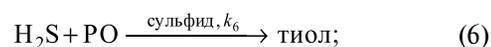
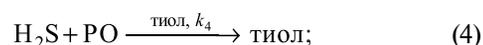
$$L_4(x) = \sum_0^4 y_i \frac{(x-x_0)(x-x_1)(x-x_2)}{(x_i-x_0)(x_i-x_1)(x_i-x_2)}, \quad (2)$$

где  $x_i$  – время,  $y_i$  – концентрация тиола, соответствующая времени  $x_i$ . Для определения точки перегиба используем условие  $L_4''(x) = 0$ .

Из условия  $L_4''(x) = 0$  было определено время, соответствующее точке перегиба кривой накопления тиола. Для  $\sigma = 0,82$  (см. рис. 2) это время составляет 35,7 ч. В точке перегиба отношение количества пропиленоксида, израсходованного к этому времени, к его исходному количеству составляет 1,05/3. Отно-

шение количества израсходованного сероводорода к его исходному количеству равно 0,87/3. Обе величины близки к 1/3, что свидетельствует о суммарном третьем порядке реакции (первый порядок – по продукту реакции и второй – по исходным соединениям) [14].

Реакцию  $H_2S$  с  $PO$ , 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 протекании 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  $PO$  – реакция (3) – при катализе реакции оксидами металлов, находящимися на поверхности реактора. Накапливающийся по этой реакции тиол приводит к развитию автокаталитического процесса (4). Сульфид, в свою очередь, образуется при взаимодействии тиола с  $PO$  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 по реакции (5) сульфид приводит к развитию автокаталитического процесса – реакция (7).

С использованием кинетической схемы (реакции

Таблица 2

**Зависимость  $\xi_{\text{пер}}$  в точке перегиба кинетической кривой накопления тиола от соотношения концентраций  $PO$  и  $H_2S$  ( $\sigma$ )**

$\sigma$	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

(3)–(7)) и факта 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 в зависимости от соотношения концентраций РО и  $H_2S$ .

Уравнение автокатализа для описания 1-й макростадии третьего порядка (4) с учетом реакции (3) (некаталитическое образование тиола) запишется следующим образом [14]:

$$d[\text{тиол}]/dt = k_4[H_2S][\text{РО}][\text{тиол}] + k_3[H_2S][\text{РО}].$$

Обозначая через  $x$  прирост тиола в результате реакции и учитывая, что этот прирост равен убыли  $H_2S$  и РО, получим уравнение

$$dx/dt = k_4([H_2S]_0 - x)([PO]_0 - x)(k_3/k_4 + x). \quad (8)$$

Если в начале реакции внесена «затравка» тиола, то в уравнении (8) вместо  $k_3/k_4$  будет  $[\text{тиол}]_0$ . Вводя безразмерные переменные и параметры  $x/[H_2S]_0 = \xi$ ;  $k_4[H_2S]_0^2 \cdot t = \tau$ ;  $[\text{тиол}]_0/[H_2S]_0 = (k_3/k_4)/[H_2S]_0 = \zeta_0$ ;  $[PO]_0/[H_2S]_0 = \sigma$ , уравнение (8) можно привести к следующему виду:  $d\xi/d\tau = (1 - \xi)(\sigma - \xi)(\xi_0 + \xi)$ .

Положение точки перегиба определяется условием  $d^2\xi/d\tau^2 = 0$ . Таким образом, в точке перегиба  $d/d\xi(d\xi/d\tau) = d/d\xi[(1 - \xi)(\sigma - \xi)(\xi_0 + \xi)] = 0$ , 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, когда 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 РО и  $H_2S$  ( $\sigma$ ) [14].

Зависимость  $\xi_{\text{пер}}$  от исходного соотношения реагентов была использована для определения поправки к величине порядка реакции РО с  $H_2S$  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 табл. 2, 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 накопи-

лось 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).

### **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, которая может быть представлена в виде системы четырех дифференциальных уравнений, описывающих расходование исходных компонентов и накопление продуктов реакции:

$$dA/dt = -k_3AB - k_4ABC - k_6ABD;$$

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

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

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

где  $A$  –  $H_2S$ ;  $B$  – РО;  $C$  – тиол;  $D$  – сульфид.

Вариант кинетической схемы, представленный в виде дифференциальных уравнений, был численно проинтегрирован на ЭВМ. Для каждой экспериментальной кинетической зависимости оценены параметры  $k_3$ ,  $k_4$ ,  $k_5$ ,  $k_6$ ,  $k_7$ . Решение системы дифференциальных уравнений проводили методом Рунге-Кутты с использованием стандартных программ для ЭВМ с минимизацией суммы квадратов разностей между экспериментальными и рассчитанными значениями наблюдаемой переменной при соотношении концентраций исходных компонентов РО и  $H_2S$   $\sigma = 0,82$  и  $\sigma = 1,88$ ; минимизацию осуществляли по методу Марквардта [16].

Поскольку изучаемая реакция протекает с изменением объема, кинетические кривые получены в координатах количество 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  $k_4, k_6, k_7$  ( $\text{л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ ) и  $k_3, k_5$  ( $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ ), а соответствующие им величины  $k'_4, k'_6, k'_7$  ( $\text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ ) и  $k'_3, k'_5$  ( $\text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ ), не зависящие от изменения объема в ходе реакции.

Константы  $k_4, k_6, k_7$  и  $k'_4, k'_6, k'_7$  связаны между собой соотношением  $k = k'V^2$ , а константы  $k_3, k_5$  и  $k'_3, k'_5$  — 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 расхода исходных веществ и накопления продуктов реакции при следующих значениях констант скорости реакции:

$$\begin{aligned} k'_4 &= 2,1 \cdot 10^{-6} \text{ (моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}), \\ k_4 &= 2,1 \cdot 10^{-8} \text{ (л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}), \\ k'_6 &= 3,6 \cdot 10^{-4} \text{ (моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}), \\ k_6 &= 3,6 \cdot 10^{-6} \text{ (л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}), \\ k'_7 &= 1,7 \cdot 10^{-3} \text{ (моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}), \\ k_7 &= 1,7 \cdot 10^{-5} \text{ (л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}), \\ k'_5 &= 8,3 \cdot 10^{-7} \text{ (моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}), \\ k_5 &= 8,3 \cdot 10^{-8} \text{ (л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}), \\ \text{для } \sigma &= 0,82, k'_3 = 2 \cdot 10^{-8} \text{ (моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}), \\ k_3 &= 2 \cdot 10^{-9} \text{ (л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}), \\ \text{для } \sigma &= 1,88, k'_3 = 3 \cdot 10^{-9} \text{ (моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}), \\ k_3 &= 3 \cdot 10^{-10} \text{ (л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}) \text{ (рис. 4 для } \sigma = 1,88). \end{aligned}$$

Ошибка в определении констант скорости реакции составляет 15–20 %.

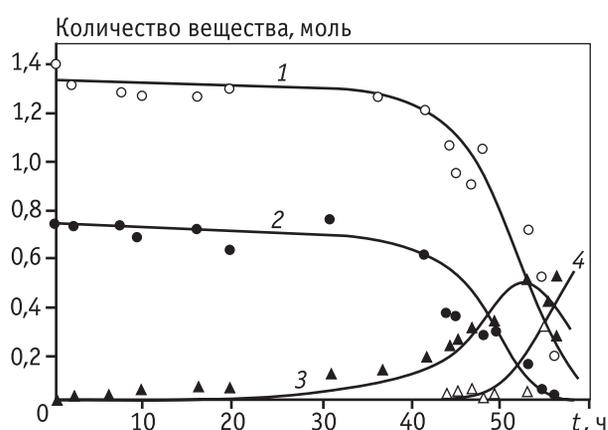


Рис. 4. Экспериментальные и расчетные зависимости количеств исходных веществ и продуктов реакции от времени ( $\sigma = 1,88$ ). Точки — экспериментальные данные, сплошные линии — результаты расчета

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

Для такой сложной системы, как система сероводород–алкиленоксид, и непростых условий подготовки и проведения эксперимента различия в значениях констант, например таких, как  $k_3$  с  $\sigma = 0,82$  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 соотношение  $k_6/k_4 = 1,7 \cdot 10^2$ .

Сравнением констант скорости реакций (7) и (6) найдено, что в присутствии сульфида алкиленоксид реагирует с тиолом быстрее, чем с  $\text{H}_2\text{S}$ :  $k_7/k_6 = 4,7$ . Аналогичный результат получен ранее [5] для системы  $\text{H}_2\text{S} - \text{PO}$  ( $20^\circ\text{C}$ , растворитель — вода), когда отношение максимальных скоростей аналогичных реакций было равно 2,6.

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

### Выбор наиболее эффективного катализатора

Нами была поставлена цель подобрать эффективные катализаторы в условиях изучаемой реакции без детального рассмотрения механизма действия того или иного катализатора. Для изученных катализаторов, кроме оксидов металлов и смолы КУ-2, реакция начиналась сразу с большой скоростью.

При исследовании влияния констант скорости отдельных стадий на изучаемый процесс оказалось, что от величины констант  $k'_3, k'_4, k'_6, k'_7$  зависят 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. 5 ( $\sigma = 1$ ) 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 этого рисунка, при увеличении  $k'_3$  в  $10^2$  раз (от  $10^{-6}$  до  $10^{-4}$   $\text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ ) 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  $k'_4 = 2,1 \cdot 10^{-6}$  моль<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup>,  $k'_6 = 3,6 \cdot 10^{-4}$  моль<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup>,  $k'_7 = 1,7 \cdot 10^{-3}$  моль<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup> и  $k'_5 = 8,3 \cdot 10^{-7}$  моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup> подбирали значения  $k'_3$ , добиваясь максимального совпадения экспериментальных и расчетных кинетических кривых. Были определены значения для гомогенных каталитических добавок. В табл. 3 приведены значения  $k'_3$  (моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>). В соответствующие им значения  $k_3$  концентрация катализатора входит как постоянная величина:  $k_3 = k_i[M]_0$ , где М – катализатор.

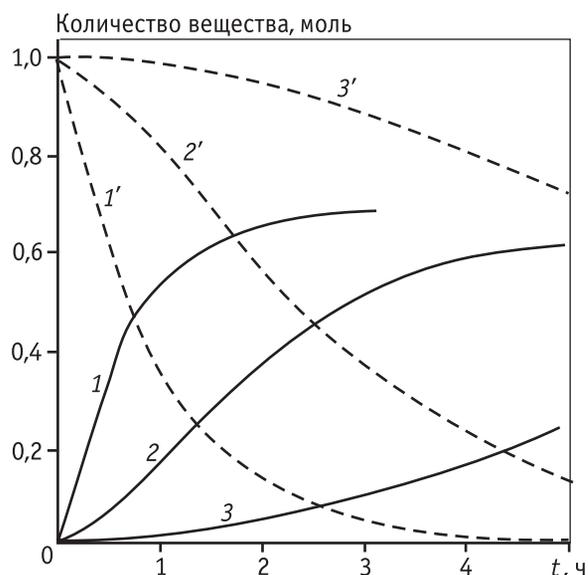
Наиболее эффективными среди изученных катализаторов оказались триэтиламин, этилат и метилат натрия, ИОС-3. Реакция с их использованием начиналась сразу же с большой скоростью. Реакция этиленоксида с сероводородом в присутствии

0,00145 моля триэтиламина завершается через 10 мин. В тех же условиях, например, с метилатом натрия (0,013 моля в 7 мл метанола) реакция завершается через 15 мин. И только в случае триэтиламина выход целевого продукта – β-гидроксиэтилмеркаптана составлял 100 % против ≈ 90 % для алкоголятов металлов, 83 % для смолы ИОС-3 и 94 % для F<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Кроме того, скорость образования целевого продукта в предлагаемом нами методе в присутствии триэтиламина в 100 раз больше, чем при проведении реакции сероводорода с этиленоксидом путем пропускания газообразных компонентов через растворитель – бис(β-гидроксиэтил)сульфид, т.е. промышленным способом. Следует отметить, что наш метод позволяет еще больше увеличить скорость образования целевого продукта за счет повышения температуры и увеличения количества вводимого катализатора.

Таблица 3

**Относительная эффективность ( $\gamma_{эф}$ ) гомогенных и гетерогенных каталитических добавок**

Гомогенные каталитические добавки					
Наименование	Количество, моль	$k'_3$ , 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>	$\gamma_{эф}$
Триэтиламин	$3,2 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$	$0,53 \cdot 10^{-3}$	1,0
–”–	$7,25 \cdot 10^{-4}$	$3,3 \cdot 10^{-5}$	$3,3 \cdot 10^{-6}$	$0,46 \cdot 10^{-3}$	1,0
Этилат натрия в 16 мл этанола*	0,03	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$0,47 \cdot 10^{-3}$	0,9*
Метилат натрия в 7 мл метанола*	0,013	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$	$1,46 \cdot 10^{-3}$	2,8*
Гидросульфид калия	0,004	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$0,28 \cdot 10^{-3}$	0,53
Тиол-продукт	0,18	$4,0 \cdot 10^{-7}$	$4,0 \cdot 10^{-8}$	$2,2 \cdot 10^{-8}$	$4,4 \cdot 10^{-5}$
2-гидроксиэтан-1-тиол	0,12	$1,9 \cdot 10^{-7}$	$1,9 \cdot 10^{-8}$	$1,6 \cdot 10^{-8}$	$3,2 \cdot 10^{-5}$
Сульфид	0,057	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-6}$	$1,9 \cdot 10^{-6}$	$3,9 \cdot 10^{-3}$
Вода	0,14	$3,6 \cdot 10^{-5}$	$3,6 \cdot 10^{-6}$	$2,6 \cdot 10^{-6}$	$4,9 \cdot 10^{-3}$
Гетерогенные каталитические добавки****					
Наименование	Количество, г	$k'_3$ , моль <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup>	–	–	–
Триэтиламин	1,00	$5 \cdot 10^{-4}$	–	–	1,0
ИОС-3**	1,05	$6 \cdot 10^{-4}$	–	–	1,2
Анионит АВ-17	1,09	$5,5 \cdot 10^{-6}$	–	–	$1,1 \cdot 10^{-3}$
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,14	$\leq 5 \cdot 10^{-6}$	–	–	$\leq 1 \cdot 10^{-3}$
AУ***	1,00	$2,2 \cdot 10^{-6}$	–	–	$4,4 \cdot 10^{-3}$
PbO <sub>2</sub>	1,00	$6,9 \cdot 10^{-7}$	–	–	$1,4 \cdot 10^{-3}$
KУ-2	1,00	$\leq 2,8 \cdot 10^{-8}$	–	–	$5,6 \cdot 10^{-4}$
* Влияние спиртов изолированно не учитывалось.					
** Ионнообменная смола.					
*** Активированный уголь.					
**** Кроме триэтиламина.					



**Рис. 5.** Влияние константы  $k'_3$  на зависимость количества веществ  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{PO}$  ( $1'-3'$ ) и тиола ( $1-3$ ) от времени реакции. Расчет выполнен по кинетической модели для реакций (3)–(7) при  $\sigma = 1,0$  ( $[\text{H}_2\text{S}]_0 = [\text{PO}]_0$ ). Значения констант:  $k'_4 = 2,1 \cdot 10^{-6}$ ,  $k'_6 = 3,6 \cdot 10^{-4}$ ,  $k'_7 = 1,7 \cdot 10^{-3}$  (моль $^{-2}$ ·с $^{-1}$ ) и  $k'_5 = 8,3 \cdot 10^{-7}$  (моль $^{-1}$ ·с $^{-1}$ ) для 1, 2, 3;  $k'_3 = 1,4 \cdot 10^{-4}$  для 1 и 1',  $k'_3 = 1,4 \cdot 10^{-5}$  для 2 и 2',  $k'_3 = 1,4 \cdot 10^{-6}$  (моль $^{-1}$ ·с $^{-1}$ ) для 3 и 3' фиксированы

Расчетным способом были получены значения  $k'_3$  для целого ряда катализирующих добавок. Во всех опытах при определении относительной эффективности катализаторов соотношение пропиленоксида и сероводорода было  $\approx 1:1$  (в случае  $\beta$ -гидроксиэтилмеркаптана – 1,55, бис( $\beta$ -гидроксипропил)сульфида – 1,90, АУ – 2,15,  $\text{PbO}_2$  – 1,3) при концентрации сероводорода в пределах  $\approx 0,7-0,9$  моля.

Для сравнения эффективности гомогенных катализирующих добавок за единицу принята  $k_{i(\text{ср})} = 0,5 \cdot 10^{-3}$  л $^2$ ·моль $^{-2}$ ·с $^{-1}$  для триэтиламина и получен ряд относительных значений их эффективности ( $\gamma_{\text{эф}}$ ) (см. табл. 3).

В первой части табл. 3 приведена относительная эффективность гомогенных каталитических добавок ( $\gamma_{\text{эф}}$ ). Самая высокая каталитическая активность наблюдается у триэтиламина и алкоholes металлов. Каталитическая активность воды и сульфида практически одинакова и примерно в 100 раз выше каталитической активности обоих тиолов и ниже в 200–700 раз, чем у алкоholes металлов и триэтиламина. Кроме того, для тиола-продукта была найдена  $k_i = 2,2 \cdot 10^{-8}$  л $^2$ ·моль $^{-2}$ ·с $^{-1}$ , когда он выступал в роли каталитической добавки, и  $k_4 = 2,1 \cdot 10^{-8}$  л $^2$ ·моль $^{-2}$ ·с $^{-1}$ , когда он участво-

вал в автокаталитической реакции (4). Совпадение хорошее.

Для оценки эффективности гетерогенных катализаторов во всех случаях брали их одинаковое весовое количество (1 г) и проводили сравнение значений  $k'_3$  для них со значением  $k'_3$  для 1 г триэтиламина, полученного из расчетных и экспериментальных данных. Такой подход дал возможность создать единый ряд эффективности для гомогенных и гетерогенных катализаторов (см. табл. 3). Из гетерогенных катализаторов наибольшей эффективностью обладает ИОС-3; по каталитической активности он практически не отличается от триэтиламина. Как каталитическая добавка наименее эффективен катионит КУ-2, для которого константа скорости  $k'_3$  практически не отличается от константы скорости  $k'_3$ , полученной без введения каких-либо добавок (влияние оказывали только стенки реактора).

Кроме того, для построения единого ряда относительной эффективности ( $\gamma_{\text{эф}}$ ) изученных катализаторов нами был использован и другой метод. Экспериментально на примере триэтиламина была показана пропорциональная зависимость эффективной константы  $k'_3$  от количества введенного катализатора. На основании экспериментальных и расчетных данных для нахождения эффективности гомогенных катализаторов оценивали их  $k'_3$  для 1 г (как в случае гетерогенных катализаторов) и проводили сравнение полученных значений  $k'_3$  со значением  $k'_3$  для 1 г триэтиламина, рассчитанного ранее (см. табл. 3). Совпадение с ранее использованным способом на основе констант  $k_i$  удовлетворительное.



**Рис. 6.** Кинетические кривые расходования пропилена (1), сероводорода (2) и накопления  $\beta$ -гидроксипропилмеркаптана (3) и бис( $\beta$ -гидроксипропил)сульфида (4) при  $\sigma = 2$ . Температура 75 °С, давление 7,5 МПа. В начальный момент реакции введена добавка триэтиламина в количестве 0,0029 моля

## Заключение

Исследован способ проведения реакции, основанный на взаимодействии сжиженного сероводорода с алкиленоксидами. Использование сжиженного сероводорода обеспечивает максимально возможную его концентрацию в реакционной смеси.

Показана стадийность процесса в образовании меркаптана и сульфида, что дает возможность управлять процессом, т.е. при определенных условиях получать количественно либо меркаптан, либо сульфид.

Кроме того, данный способ позволяет проводить процесс в широком диапазоне температур, не требует использования растворителя, который при прежних способах занимал основной объем реактора.

Приведенный способ позволяет эффективно использовать различные катализирующие добавки. Изучена активность 14 гомогенных и гетерогенных каталитических добавок. На основании разработанной математической модели процесса предложен принцип определения эффективности каталитической добавки. Среди исследованных катализаторов наиболее эффективным оказался триэтиламин. Он обеспечил не только высокую скорость (в 100 и более раз больше, чем при проведении реакции сероводорода с этиленоксидом путем пропускания газообразных компонентов через растворитель — бис( $\beta$ -гидроксиэтил)сульфид и при взаимодействии сжиженных сероводорода и этиленоксида в присутствии триэтиламина), но и селективное образование целевого продукта —  $\beta$ -гидроксиэтилмеркаптана (100 %-ный его выход).

## 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. СССР № 390114. Б.И. 1973. № 30.
2. *Tchitchibabine A., Bestougeff M.* // *Comp. Rend.* 1935. Vol. 200. P. 342.
3. *Jungers C.* // *Chemicka Kinetika.* Praha. 1963. P. 108.
4. *Hands H.G.* // *J.Soc. Chem. Ind.* 1947. Vol. 66. P. 370.
5. *Berbe F.* // *Bull. Soc. Chim. Belg.* 1950. Vol. 59. P. 449.
6. *Danehy J.P., Noel C.J.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1960. Vol. 82. P. 2511.
7. *Repas M., Macho V., Mistrik J.E.* // *Chem. Zvesti.* 1966. Vol. 20. P. 501.
8. *Малиевский А.Д., Липкин Г.М., Шокина Л.И., Эмануэль Н.М.* // АС. №213833, 4.01, 1968.
9. *Малиевский А.Д., Шокина Л.И., Эмануэль Н.М., Часкина Л.Б., Воробьева В.В., Виханский К.Н., Варшавский С.Л.* // АС, СССР, №64507, 28.07, 1972.
10. *Шокина Л.И., Малиевский А.Д., Степанянц А.У.* // *Изв. АН СССР. Сер. химич.* 1971. Т. 7. С. 1379.
11. *Flussing Schwefelwasserstoff* // *Societe National Ies Petroles d'Acquitaiene, Paris, 1971.*
12. *Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г.* *Курс химической кинетики.* М., 1969.
13. *Kelen T.* // *Acta Chim. Acad. Scient. Hung.* 1969. Vol. 62. № 1. P. 27–39.
14. *Малиевский А.Д., Шокина Л.И.* // *Изв. АН. Сер. химич.* 1999. № 6. С. 1083.
15. *Хемминг Р.* *Численные методы.* М.: Наука, 1972. С. 103, 360.
16. *Дмитриев В.И.* *Простая кинетика.* Новосибирск: Наука, 1982.