

Каталитические способы получения тиюфенов из углеводородов и сероводорода

М.А.Ряшенцева

*Институт органической химии им. Н.Д.Зелинского Российской академии наук
117913 Москва, Ленинский просп., 47, факс (095) 135–5328*

Рассмотрено получение тиюфена и алкилтиюфенов взаимодействием ацетилена, алканов C_4-C_8 , алкенов и алкадиенов C_4-C_6 с сероводородом в присутствии оксидов, сульфидов металлов и их смесей. Приведены условия испытания катализаторов в установках проточного типа в неподвижном и кипящем слоях катализатора. Проведено сопоставление равновесных выходов тиюфенов из углеводородов C_4-C_6 и сероводорода с экспериментальными данными. Наряду с реакцией гетероциклизации, при взаимодействии углеводородов C_6-C_8 с сероводородом протекает дегидроциклизация с образованием ароматических углеводородов. Обсужден механизм взаимодействия углеводородов C_4-C_5 с сероводородом, изученный изотопно-кинетическим методом. Описаны некоторые физико-химические свойства активных оксидных хромосодержащих катализаторов гетероциклизации и приведены сведения о промышленных методах получения тиюфена.

Библиография — 63 ссылки.

Оглавление

I. Введение	456
II. Взаимодействие ацетилена с сероводородом	456
III. Взаимодействие C_4 -углеводородов с сероводородом	457
IV. Взаимодействие углеводородов C_5 с сероводородом	459
V. Механизм образования тиюфенов из углеводородов C_4-C_5 и сероводорода	460
VI. Взаимодействие углеводородов C_6-C_8 с сероводородом	460
VII. Физико-химические свойства хромосодержащих оксидных катализаторов	462
VIII. Промышленные способы получения тиюфенов	465

I. Введение

До 60-х годов сведения о подборе эффективных катализаторов для получения тиюфена и алкилтиюфенов реакцией гетероциклизации содержались, за некоторым исключением, лишь в патентной литературе.

В качестве катализаторов применяли оксиды и сульфиды переходных металлов. В 1971 г. был опубликован обзор,¹ посвященный каталитическим способам получения тиюфена и алкилтиюфенов из продуктов нефтепереработки и органических соединений, содержащих серу. Из анализа рассмотренных в обзоре данных можно сделать заключение, что наиболее целесообразно получать тиюфены из доступного сырья — углеводородов и сероводорода. Подбор эффективного регенерируемого катализатора позволит сделать такой процесс перспективным. Использование органических соединений, содержащих серу, практически затруднено, поскольку диалкилсульфиды, меркаптаны и тиюфан пока еще не производятся в промышленном масштабе.

М.А.Ряшенцева. Член-корреспондент Академии Наук Болоньи (Италия), доктор химических наук, профессор, ведущий научный сотрудник лаборатории катализа на редких и рассеянных элементах ИОХ РАН. Область научных интересов — органический катализ, в том числе гетероциклических сера- и азотсодержащих соединений. Телефон (095) 137–6518.

Дата поступления 29 марта 1994 г.

Тиюфен и его гомологи благодаря своей высокой реакционной способности являются потенциальным сырьем для получения разнообразных соединений как алифатического, так и алициклического ряда. На основе тиюфена разработаны методы синтеза некоторых полиорганосилоксанов, гербицидов, физиологически активных и душистых веществ. Успешное развитие химии тиюфена, особенно за последние 10 лет, позволило создать ряд ценных лекарственных препаратов, в том числе антибиотиков. Известно, что тиюфен, как и бензол, обладает биологической активностью, однако он менее токсичен. Соединения, содержащие тиюфен и его производные, могут быть использованы для лечения заболеваний центральной нервной системы, а также как противовоспалительные, сердечно-сосудистые, антигистаминные и другие средства.

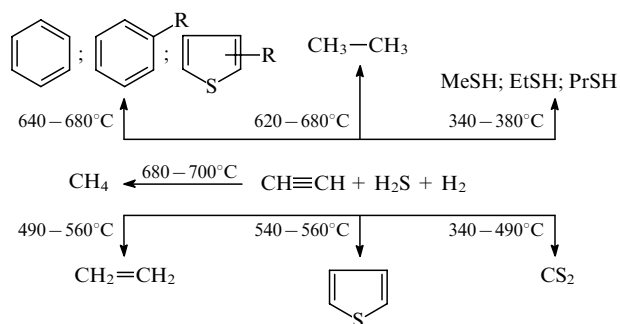
Обобщенные литературные данные о тиюфене и его производных, опубликованные до 1982 г., приведены в монографии², которая вышла в свет в 1985 г. В этой монографии описаны способы получения тиюфена реакцией замыкания кольца и из других циклических систем, а также рассмотрена фармакологическая активность тиюфена и его производных (см.^{3,4})

II. Взаимодействие ацетилена с сероводородом

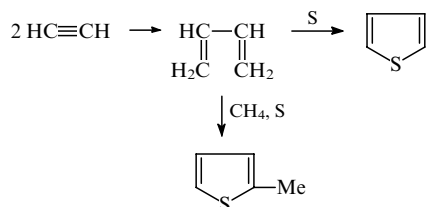
Впервые тиюфен из ацетилена и сероводорода был получен в 1915 г. А.Е.Чичибабиным.⁵ Реакцию проводили в присутствии оксида алюминия при 425–450°C. Обзор работ до 1952 г. по каталитическому синтезу тиюфена из сероводорода и ацетилена содержится в монографии⁶.

Интересные результаты были получены^{7,8} в опытах на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при изучении взаимодействия сероводорода и ацетиленсодержащего газа электрокрекинга жидких нефтепродуктов, имеющего следующий состав (об. %): C_2H_2 — 29.0, C_2H_4 — 7.8, C_2H_6 — 0.6, CH_4 — 5.6, H_2 — 57.0. Выход тиофена оказался больше, чем при использовании чистого ацетилена, и составил 50–52% на пропущенный ацетилен вместо 38%. Высокая активность $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, вероятно, связана с наличием водорода в составе исходной смеси, что способствует гидрированию и удалению углистых отложений — продуктов уплотнения на поверхности оксида алюминия.

При взаимодействии ацетиленсодержащего газа электрокрекинга с сероводородом на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в зависимости от температуры образуются следующие продукты:



Введение оксидов переходных металлов Cr, La, а также K_2O усиливает гидрирующую функцию катализатора — выход этилена и этана увеличивается в 1.5 раза, однако выход тиофена не возрастает. Эти данные, а также результаты опытов, в которых использовалась смесь 30% этилена с H_2S , свидетельствуют о том, что тиофен образуется не через продукты гидрирования. Вероятнее всего, при получении тиофена и алкилтиофенов происходит промежуточное образование продуктов димеризации и алкилирования по схеме.⁹



Выход тиофена на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ не изменялся с увеличением скорости подачи ацетилена.¹⁰ Размер гранул катализатора также не влиял на выход тиофена. Концентрацию сероводорода, разбавленного гелием, изменяли от 0 до 87.5 мас. % при концентрации ацетилена 12.5 мас. %. Энергия активации реакции получения тиофена из сероводорода и ацетилена при 300–400°C составляла $153 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ (см.¹⁰). На ход реакции влияет поверхностная кислотность $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Для образования тиофена необходимо наличие на поверхности катализатора слабых кислотных центров, вероятно, электроноакцепторного характера. Сильные протонные центры способствуют значительному коксообразованию, в результате чего катализатор быстро теряет свою активность.¹¹

В поисках возможности увеличения активности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в интервале температур 350–450°C было изучено влияние оксидов La, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu и Zn (см.¹²). Наибольшей активностью обладали катализаторы, содержащие 0.5–2.5 вес. % оксидов Cr, Co и Ni. По активности в реакции образования тиофена из ацетилена и сероводорода эти катализаторы можно расположить в ряд: Cr_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Co}_3\text{O}_4$, $\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{NiO}$, $\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Al}_2\text{O}_3$. Увеличение содержания добавок приводит к росту скорости образования побочных продуктов, в частности, к конденсации ацетилена. Введение промотирующих оксидов повышает актив-

ность $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в реакциях элиминирования водорода из этилмеркаптана и перераспределения водорода, причем наибольшей активностью обладает катализатор с добавкой Cr_2O_3 .

Зависимость активности двухкомпонентного катализатора от строения *d*-электронной оболочки входящих в их состав ионов имеет два пика.¹² Максимальной активностью обладают Al, Cr- и Al, Co-катализаторы, ионы которых имеют электронную конфигурацию d^3 , d^6 и d^7 . Введение ионов с электронными оболочками d^8 , d^9 и d^{10} , вероятно, затрудняет активацию молекул сероводорода, не склонных к образованию дативной связи, и усиливает активацию молекулы ацетилена, что приводит к увеличению скорости образования высокомолекулярных продуктов на поверхности катализатора. Низкую активность катализаторов, содержащих Ti^{4+} и Fe^{3+} , объясняют¹² нулевой энергией стабилизации на ионах с конфигурацией d^0 и d^5 .

В случае использования ацетилен-водородной смеси с содержанием ацетилена 30 об. % (490–500°C, объемная скорость ($v_{\text{об}}$) — 300–320 ч^{-1} по ацетилену и $\text{H}_2\text{S}:\text{C}_2\text{H}_2 = 1$) на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ был получен тиофен с выходом 16.4% от теоретического.¹³ Введение оксида хрома в оксид алюминия привело к увеличению скорости гетероциклизации: выход тиофена увеличился в 1.6 раза. Одновременно содержание этилена возросло в 10 раз, а этана — в 2 раза. При этом в 2 раза уменьшилось содержание кокса. Димеризующее действие алюмохромового катализатора проявилось в увеличении выхода углеводородов C_4 почти в 2 раза. Добавки оксидов лантана и калия в алюмохромовый катализатор привели к увеличению гидрирующей активности и уменьшению коксообразования. Наивысший выход — 26.3% тиофена из ацетилен-водородной смеси — был получен на катализаторе состава 5% Cr_2O_3 , 95% $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (см.¹³).

III. Взаимодействие C_4 -углеводородов с сероводородом

Тиофен получали в основном из олефинов C_4 и сероводорода над различными катализаторами, содержащими оксиды хрома или молибдена, на оксиде алюминия, боксите или силикагеле.¹ Реакция слегка эндотермична, ее можно проводить в проточной системе. Однако катализатор нуждается в периодической регенерации воздухом. Поскольку при этом наблюдается большой экзотермический эффект и происходит повышение температуры, выгоднее использовать катализатор в движущемся слое. Это уменьшает подъем температуры при регенерации.

Тиофен с высоким выходом получают из сероводорода и *n*- C_4 -углеводородов.¹⁴ Выход тиофена из бутенов выше, чем из *n*-бутана. Так, на катализаторе 5% SiO_2 , 10% MoO_3 , 85% Al_2O_3 из сероводорода и бутана, бутена-1 или бутена-2 выход тиофена составлял 31.2, 52.9 и 55.4% соответственно (590°C, $\text{H}_2\text{S}:\text{углеводород} = 1.6:1.8$, $v_{\text{об}} = 1.5\text{--}1.7 \text{ ч}^{-1}$).

Был осуществлен подбор эффективного алюмохромового катализатора с оксидными добавками в реакции взаимодействия бутана, бутена или бутадиена с сероводородом.¹⁶ Было показано,^{15,16} что носитель — $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ — обладает в основном крекирующими и слабыми гетероциклизирующими, а оксид хрома — дегидрирующими, гидрирующими, гетероциклизирующими и крекирующими свойствами. На алюмохромовом катализаторе при взаимодействии бутана с сероводородом протекают следующие реакции: гетероциклизация с образованием тиофена, дегидрирование с образованием алкенов и алкадиенов, крекинг с образованием углеводородов $\text{C}_1\text{--C}_3$ и коксообразование. Введением в алюмохромовый катализатор добавок оксидов лантана¹⁵ и калия¹⁶ удается усилить его гетероциклизирующую и дегидрирующую активность и ослабить крекирующую и коксообразующую функции. Оксид калия увеличивает также стабильность катализатора. Путем подбора концентрации компонентов был

Таблица 1. Взаимодействие сероводорода с углеводородами C₄ на хромсодержащих катализаторах (по данным¹⁸)

Исходный углеводород	Катализатор, мас. %	T, °C	Выход на пропущенный C ₄ , %				
			тиофен (от теории)	C ₁ –C ₃	C ₄ H ₈	C ₄ H ₁₀	кокс
Бутан	5 Cr ₂ O ₃ , 95 Al ₂ O ₃	580	12.5	45.7	8.3	—	3.3
	5 Cr ₂ O ₃ , 5 La ₂ O ₃ , 1 K ₂ O, 89 Al ₂ O ₃	580	21.8	39.7	11.0	—	1.3
Бутен-1	5 Cr ₂ O ₃ , 95 Al ₂ O ₃	500	21.7	31.2	—	6.0	6.5
	5 Cr ₂ O ₃ , 5 La ₂ O ₃ , 1 K ₂ O, 89 Al ₂ O ₃	500	37.9	20.4	—	8.0	2.3
Бутадиен	5 Cr ₂ O ₃ , 95 Al ₂ O ₃	500	21.9	13.9	27.1	9.2	6.4
	5 Cr ₂ O ₃ , 5 La ₂ O ₃ , 1 K ₂ O, 89 Al ₂ O ₃	500	30.6	9.2	27.1	8.9	4.2

найден оптимальный состав полифункционального катализатора (мас. %): 5 Cr₂O₃, 5 La₂O₃, 1 K₂O, 89 γ-Al₂O₃ (см.¹⁶). Введение оксидов лантана и калия в алюмохромовый катализатор увеличило выход тиофена в 1.4–1.75 раза, уменьшило образование углеводородов C₁–C₃ в 1.2–1.5 раза и снизило отложение кокса в 1.5–2.8 раза (табл. 1).

Было показано, что реакции гетероциклизации, дегидрирования и крекинга протекают на одних и тех же активных центрах катализатора. Крекирующие функции удаётся в незначительной степени подавить введением щелочных добавок.¹⁷ В оптимальных условиях при взаимодействии углеводородов C₄ с сероводородом на катализаторе Cr, La, K, Al тиофен образовывался с выходом 40–55% в расчете на пропущенный углеводород. При непрерывной работе этого катализатора выход тиофена из бутана и сероводорода снижается с 37–40% в первые 2–3 ч до 23% в последующие 7 ч. Были найдены условия регенерации катализатора после 1, 2 и 3 ч его работы; время регенерации равнялось времени контактирования.^{17, 18}

Проведение термодинамических расчетов для реакций образования тиофена из *n*-бутана, бутена-1, *цис*- и *транс*-бутенов-2, бутадиена-1,3 и сероводорода с учетом глубины протекания побочных реакций¹⁹ позволило определить константы равновесия этих реакций в интервале температур 300–1000 K, а также найти равновесные выходы тиофена при стехиометрическом и избыточном количестве сероводорода по отношению к углеводороду при 700–900 K. Для сопоставления экспериментальных и равновесных выходов тиофена на катализаторе Cr, La, K, Al были проведены опыты с материальным балансом продуктов взаимодействия углеводородов C₄ и сероводорода. Экспериментальные выходы тиофена из бутана, бутена-1 и бутадиена-1,3 и сероводорода составили по отношению к равновесным выходам 60, 70 и 90% соответственно (с учетом побочных реакций).¹⁹

Некоторые данные по получению тиофена из алкенов и алкадиенов приводятся в японских патентах.^{20, 21} На катализаторе состава (мас. %) 12 Cr₂O₃, 5 K₂O, 83 Al₂O₃ при 500°C и времени контакта 8.8 с из бутена-1 и сероводорода в присутствии азота (мольное отношение 1:2:4) образуется 26% тиофена.²⁰ На катализаторе V₂O₅, Al₂O₃ при 410°C из бутадиена-1,3 и сероводорода получено 49.7% тиофена.²¹

В работе²² было изучено взаимодействие сероводорода с бутан-бутиленовой фракцией (ББФ) состава (мас. %): углеводороды C₂–C₃ 0.9, *i*-C₄H₈ 11.3, *n*-C₄H₈ 22.9, *i*-C₄H₁₀ 40.5, *n*-C₄H₁₀ 23.2, углеводороды C₅ 1.2. Реакцию проводили в реакторе с вибрирующим слоем катализатора Cr, La, K, Al при температурах 400–600°C, $v_{об} = 100–700 \text{ ч}^{-1}$, соотношении компонентов H₂S:ББФ = (0.5–5.0):1. Выход тиофена был больше, чем в реакторе со стационарным слоем катализатора. Применение безградиентного реактора с принудительным псевдооживлением облегчает измерение скорости

реакции в начальные моменты работы катализатора, что особенно важно при использовании катализаторов с переменной активностью.²²

С практической точки зрения может представлять интерес получение тиофена на катализаторе, в котором оксид лантана заменен на смесь оксидов редкоземельных элементов (РЗЭ). В присутствии катализатора состава (мас. %) 5 Cr₂O₃, 1 K₂O, 5 РЗЭ (2.7 CeO₂, 1.3 La₂O₃, 0.75 Nd₂O₃, 0.25 Pr₆O₁₁), 89 Al₂O₃ было изучено взаимодействие сероводорода с ББФ и показано, что эффективность реакции в вибрирующем слое выше, чем в стационарном.^{23, 24} Соответствующие данные представлены в табл. 2.

Наилучший выход тиофена (66.8% на пропущенный углеводород) в стационарном слое катализатора был достигнут при 580°C, $v_{об} = 153 \text{ ч}^{-1}$ и H₂S:ББФ = 2.7. С повышением температуры выход тиофена снижается. В реакторе с вибрирующим слоем в близких условиях (595°C, $v_{об} = 216 \div 228 \text{ ч}^{-1}$, H₂S:ББФ = 2 ÷ 2.2) выход тиофена достигал 91.2% в расчете на пропущенный *n*-бутан или 89.1% в расчете на ББФ. Выше 600°C выход тиофена как в стационарном, так и в вибрирующем слое уменьшается, что, по-видимому, связано с разложением исходных углеводородов. В реакторе с виброожиженным слоем достигается безградиентность по температуре; реакция протекает в изотермическом режиме, при котором достигается более высокая равновесная степень превращения и более низкие равно-

Таблица 2. Взаимодействие сероводорода с бутан-бутиленовой фракцией (ББФ) над катализатором Cr, РЗЭ, K, Al (по данным²⁴)

T, °C	$v_{об}, \text{ч}^{-1}$	H ₂ S:ББФ (мол. %)	Выход тиофена ^a в расчете на			
			<i>n</i> -бутан		ББФ	
			А	Б	А	Б
520	200	1.4	—	41.6	32.5	55.4
545	243	2.2	27.7 ^b	75.0	—	—
562	128	1.7	—	84.1	44.8	71.7
565	123	2.7	—	88.1	—	—
580	153	2.7	66.8	—	46.2	76.8
595	216	2.2	49.7 ^b	91.2	57.7	89.1
610	152	1.7	38.0	—	46.2	76.8
614	145	3.0	—	83.7	—	—

^a А — в стационарном, Б — в вибрирующем слое;

^b При $v_{об} = 229 \text{ ч}^{-1}$.

весные концентрации исходных углеводородов, чем в адиабатическом режиме.²⁴

На примере взаимодействия ББФ с сероводородом было изучено влияние модифицирующих добавок на гетероциклизирующую активность алюмохромового катализатора в этой реакции. В качестве добавок применяли оксиды Li, K, Rb, Cs, Sr, Cd, Be, Se, Ti и Mo (см. ²⁵). В промышленной ББФ содержание бутана и бутилена составляло 40–50%. Реакцию проводили при температуре 570–590°C, объемной скорости 100–500 ч⁻¹, мольном отношении H₂S:ББФ = (1.5 ÷ 3.0):1 и продолжительности опыта 60 мин. Замена оксида калия на оксиды лития, рубидия и цезия оказалась неэффективной: выход тиюфена был значительно ниже, чем на катализаторе Cr, K, Al. Выход тиюфена в расчете на пропущенный *n*-C₄ на катализаторе Cr, K, Al, промотированном диоксидом селена, составил 85.4%. Из оксидов РЗЭ наиболее эффективными промоторами оказались оксиды скандия, индия, празеодима и гадолиния. Особый интерес представляют катализаторы с добавками оксидов самария и церия, выход тиюфена на которых достигал 85–90%. Для проведения реакции в движущемся слое катализатора применяли механически прочный шариковый γ -Al₂O₃. В присутствии катализаторов состава (мас.%) 15.5 Cr₂O₃, 1.9 K₂O, 4.5 In₂O₃, 78.1 γ -Al₂O₃ и 14.8 Cr₂O₃, 2.0 K₂O, 4.9 Sm₂O₃, 78.3 Al₂O₃ выход тиюфена (на пропущенный *n*-C₄) составил 71.6 и 66.0% соответственно. Однако их активность была не выше активности катализатора Cr, K, РЗЭ, Al₂O₃ (см. ²⁴).

При использовании в качестве носителя цеолита хромовые катализаторы имели низкую активность в реакции ББФ с H₂S (см. ²⁵). Катализаторы на основе цеолитов типа А как в натриевой, так и в кальциевой форме оказались совсем неактивными. Низкую активность хромцеолитных катализаторов можно объяснить несоответствием размеров их окон-каналов размерам молекул исходных и полученных соединений.

Тиюфен получали также на сульфидных катализаторах. На примере взаимодействия *n*-бутана с сероводородом были исследованы свойства алюморенийсульфидного катализатора.²⁶ Сульфид рения Re₂S₇ обладает высокой каталитической активностью, например, в гидрировании серо- и азотсодержащих гетероциклических соединений.²⁷ В отличие от хромсодержащих катализаторов Cr, La, K, Al и Cr, РЗЭ, K, Al, на катализаторе состава 11% Re, 89% γ -Al₂O₃, обработанном H₂S (580°C, $v_{об} = 250$ ч⁻¹, H₂S:*n*-C₄ = (3 ÷ 5):1), наряду с тиюфеном (14%) был получен сероуглерод (12%). Образование сероуглерода можно объяснить взаимодействием серы с углеродом, выделяющимся в результате крекинга углеводородов на катализаторе. Источником серы может быть как поверхность сульфидированного катализатора, так и распад сероводорода в условиях катализа. Это подтверждается повышением до 24% выхода сероуглерода при увеличении мольного отношения H₂S к *n*-бутану до 9. При этом выход тиюфена также возрастает (до 21%). Эти данные косвенно свидетельствуют в пользу образования тиюфена и сероуглерода на одних и тех же активных центрах катализатора.

Предложена стадийная схема образования тиюфена из бутана и сероводорода в присутствии сульфидных катализаторов.²⁸ Предполагается, что в медленной стадии происходит взаимодействие бутана с поверхностной серой. Затем идет реосернение катализатора серой реакционной среды и восстановление стационарного состава поверхности. В качестве катализаторов применяли осерненные оксиды Cr и Mo и Re₂S₇. Активность катализатора определяли импульсным методом при 400–500°C и времени контакта 1.2–3 с, используя в качестве газа-разбавителя гелий. Предполагали, что в результате обработки катализаторов перед началом опыта сероводородом поверхность оказывается покрытой серой. Стадия реосернения не является лимитирующей, наиболее медленно происходит снятие серы

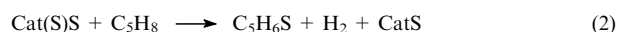
с поверхности бутадиеном с образованием тиюфена. Наиболее активные катализаторы содержат слабо связанную с поверхностью серу.²⁸

IV. Взаимодействие углеводородов C₅ с сероводородом

Имеются патентные данные о получении алкилтиюфенов взаимодействием алкадиенов C₅ с сероводородом на алюмохромовых катализаторах.⁵ Проведено сравнение различных многокомпонентных катализаторов в процессе получения 2-метилтиюфена взаимодействием пиперилена с сероводородом.²⁹ В оптимальных условиях (480–500°C, $v_{об} = 0.5–0.7$ ч⁻¹, H₂S:C₅ = (2–4):1) выход 2-метилтиюфена на катализаторе Cr, K, Al составлял 35–40 вес.%. Катализатор регенерировали воздушно-азотной смесью (1:1) для удаления кокса, после чего продували водородом.³⁰ Каталитическая активность возрастает по мере увеличения температуры предварительной обработки катализатора водородом до 600°C и объемной скорости до 200 ч⁻¹. Полученный эффект объясняют усилением десорбции воды, образующейся в результате восстановления Cr⁶⁺ водородом.³¹

Предварительная обработка катализатора Cr, K, Al сероводородом повышает его активность и селективность вследствие взаимодействия серы с поверхностью.³² Для выяснения характера связи серы с катализатором (Cat(S)) его обрабатывали сероводородом в течение 5–90 мин при 200–500°C и объемной скорости 600–700 ч⁻¹. Влияние обработки на активность катализатора оценивали по выходу 2-метилтиюфена из H₂S и пиперилена при 500°C, $v_{об} = 2.7$ ч⁻¹ и H₂S:C₅ = 2.1 ÷ 2.2 (см. ³³). Кинетическая модель процесса может быть описана уравнениями, представленными на схеме 1.

Схема 1



На первой стадии происходит диссоциация сероводорода, которая протекает при температуре выше 400°C. Это подтверждается тем, что обработка поверхности катализатора сероводородом при более низких температурах не увеличивает активности катализатора. Тиюфен образуется в основном в результате взаимодействия пиперилена с серой, хемосорбированной на осерненном катализаторе.³³

В присутствии эффективного катализатора состава (мас.%)³⁴ 18 Cr₂O₃, 4 K₂O, 78 Al₂O₃ в оптимальных условиях (470–500°C, $v_{об} = 0.5 \div 0.7$ ч⁻¹, H₂S:C₅ = (2 ÷ 1):1) был получен 2-метилтиюфен из сероводорода и пиперилена с выходом 62% и 3-метилтиюфен из 2-метилбутена-2 и сероводорода с выходом 75% (см. ^{29–33}). На катализаторе состава (мас.%) 5 Cr₂O₃, 5 La₂O₃, 1 K₂O, 89 Al₂O₃, из изопрена и сероводорода при 500°C и скорости газов ($v_{мас}$) = 0.34 ч⁻¹, (H₂S:C₅ = (4 ÷ 5):1) образовывался 3-метилтиюфен с выходом 53% (см. ¹⁶). В тех же условиях из пиперилена и сероводорода был получен с выходом 43.2% 2-метилтиюфен.¹⁷ Имеются сведения, что для повышения активности и механической прочности катализатора, в состав которого входят Cr₂O₃ (14.5–15.5), K₂O (2–2.5) и редкие земли (4.5–5 мас.%), применяют оксид алюминия (77.5–78.5 мас.%) с удельной поверхностью 150–170 м²·г⁻¹ (см. ³⁵).

Основным недостатком процесса получения 2-метилтиюфена из пиперилена и сероводорода является сравнительно короткий срок работы хромсодержащих катализаторов. Так, например, катализаторы состава (мас.%) 18 Cr₂O₃, 4 K₂O,

78 Al_2O_3 (Cr, K, Al) и 5 Cr_2O_3 , 1 K_2O , 5 La_2O_3 , 89 Al_2O_3 (Cr, K, La, Al) обладают высокой начальной активностью: выход 2-метилтиофена на них равен соответственно 60 и 40 мас.% в расчете на пропущенный пипериллен.³⁶ Однако уже после 3–4 ч работы их активность начинает снижаться, а через 6–7 ч выход падает до 12 и 22% соответственно. Менее резкое падение активности катализатора Cr, K, La, Al, по-видимому, связано с наличием в нем оксида лантана. Опыты проводили при 500°C, $v_{\text{об}} = 0.3 \div 0.5 \text{ ч}^{-1}$, $\text{H}_2\text{S}:\text{C}_5 = (2 \div 4):1$. Эти катализаторы имеют период разработки, равный 1.5–2 ч. Их активность полностью восстанавливается после регенерации азотно-воздушной смесью с содержанием кислорода 10–11 об.% при 550–580°C в течение 5–7 ч. По истечении 8–10 регенерационных циклов активность катализаторов несколько снижается, а затем стабилизируется. Предварительная обработка катализаторов водородом позволяет увеличить срок их службы до 150 циклов при постоянной активности и повысить выход 2-метилтиофена в 1.5–2 раза (35–50%).³⁶

В работах^{37, 38} было исследовано образование тиофенов из диеновых углеводородов (бутадиена, изопрена, пиперилена) и сероводорода в присутствии осерненных оксидов и сульфидов металлов 3–6 периодов без носителя. Опыты проводили при 200–550°C, времени контакта 1.2–6 с и мольном отношении диена к сероводороду 1:1 на осерненных оксидах Fe, V, Mo, Co, Cr, Mn, Ni, Cu, Ti, Zr, Mg, Si, Al и на сульфидах Re, Pd, Pt и W. Наиболее активными были катализаторы, содержащие реакционноспособную серу, слабо связанную с поверхностью катализатора. Предполагается, что тиофены образуются по стадийной схеме. Это подтверждается тем, что тиофен может быть получен как из смеси диен–сероводород, так и при пропускании одного только диена над осерненной поверхностью катализатора. В последнем случае тиофен не может образоваться без участия серы катализатора. Скорости взаимодействия диена с серой катализатора и получения тиофена из смеси диен–сероводород близки. Следовательно, сероводород не участвует непосредственно в образовании тиофена, а необходим для поддержания стационарного состояния поверхности сульфидного катализатора. На осерненном оксиде ванадия при 420°C и времени контакта 3 с выход 2- и 3-метилтиофенов из пиперилена и изопрена составил 55.0 и 45.0 мол.% (на пропущенный C_5) соответственно. Активность катализаторов оценивали по удельной скорости образования тиофенов, которую рассчитывали согласно уравнению первого порядка и относили к единице поверхности катализатора. Наиболее активными катализаторами являются сульфиды Re, V, Fe, Mo и платиновых металлов. Энергии активации образования тиофенов из различных диенов близки.^{37, 38}

Чтобы оценить реакционную способность углеводородов C_5 различного строения в процессах гетероциклизации, изучали взаимодействие с сероводородом *n*-пентана, пентина-1, изопентана, 2-метилбутена-2 и изоамиленов на катализаторе Cr, K, PЗЭ, Al (см.^{39–42}). Сравнение проводили при 550°C, $v_{\text{об}} = 0.3 \div 0.9 \text{ ч}^{-1}$, $\text{H}_2\text{S}:\text{C}_5 = 2$. Присутствие в реакционной среде CO_2 и N_2 влияет на селективность катализатора. В атмосфере CO_2 повышается выход продуктов гетероциклизации и ослабляется крекирующая функция катализатора. При этом выход жидких продуктов возрастает от 60 до 98%. По своей способности к гетероциклизации на катализаторе Cr, K, PЗЭ, Al углеводороды C_5 располагаются в ряд: *n*-пентан < пентин-1 < изоамилены < изопентан < 2-метилбутен-2. Углеводороды изостроения проявляют большую реакционную способность в образовании метилтиофенов, чем углеводороды нормального строения. Выход 2-метилтиофена из *n*-пентана и сероводорода составляет 55.3%, в то время как выходы 3-метилтиофена из изопентана и 2-метилбутена-2 равны 74.9 и 79.5 мас.% (на пропущенный углеводород) соответственно. При взаимодействии *n*-пентана с сероводородом проявляются гетероциклизирующие свойства окси-

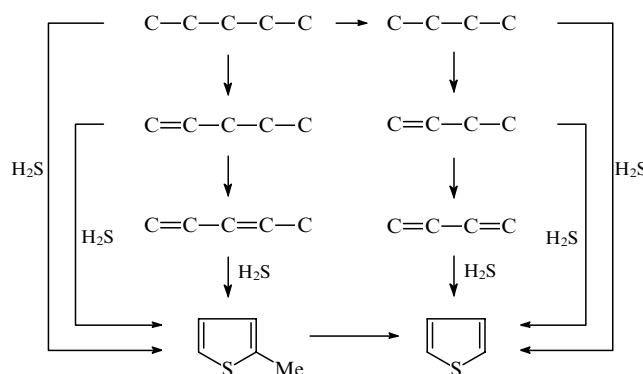
дов и сульфидов рения, нанесенных на оксид алюминия.^{41–43} Выход 2-метилтиофена при 550°C, $v_{\text{об}} = 0.8 \div 0.9 \text{ ч}^{-1}$, $\text{H}_2\text{S}:\text{n-C}_5 = 2$ при содержании 5% рения в катализаторе не превышал 8%.

В тех же условиях на катализаторе состава (мас.%) 2 Re_2O_7 , 2 Cr_2O_3 , 5 PЗЭ, 81 Al_2O_3 наряду с 18.8% 2-метилтиофена образуются тиофен и 3-метилтиофен с выходами соответственно 19.2 и 12.1% (на пропущенный *n*-пентан). В катализате содержится также до 10% CS_2 . Диоксид углерода и азот оказывают разное влияние на селективность реакции. В среде азота образуется в 2–3 раза больше 3-метилтиофена, чем в атмосфере CO_2 . 3-Метилтиофен может образоваться в результате взаимодействия сероводорода с изопентаном, который получается в результате протекания реакции изомеризации *n*-пентана.⁴¹

V. Механизм образования тиофенов из углеводородов C_4 – C_5 и сероводорода

С помощью изотопно-кинетического метода с применением молекул ^{14}C был изучен механизм образования 2-метилтиофена и тиофена на катализаторе Cr, La, K, Al (см.^{44, 45}). Измерение концентрации и мольной радиоактивности продуктов реакции при подаче *n*-пентана с добавкой небольшого количества *n*-пентана, меченного ^{14}C , позволяет определить скорость отдельных стадий реакции, в которых участвуют как пентан, так и пентен. Как правило, эти скорости рассчитывают на основании зависимостей мольной радиоактивности от времени контакта. Предложенный механизм представлен на схеме 2.

Схема 2

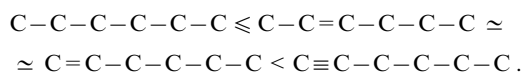


2-Метилтиофен в основном образуется из сероводорода и *n*-пентана консекутивным путем через продукты дегидрирования — пентены и пентадиен. Тиофен также образуется через продукты дегидрирования — бутен и бутадиен — с последующим замыканием на серу. Бутан получается расщеплением связи $\text{C}-\text{C}$ *n*-пентана. Незначительная часть 2-метилтиофена является продуктом взаимодействия *n*-пентана и пентена с сероводородом, а тиофен частично образуется при взаимодействии сероводорода с *n*-бутаном или бутеном и деметилированием 2-метилтиофена.

VI. Взаимодействие углеводородов C_6 – C_8 с сероводородом

При взаимодействии углеводородов C_6 с сероводородом на хромоксидных катализаторах наряду с гетероциклизацией протекает реакция дегидроциклизации с образованием бензола.⁴⁶ Дегидроциклизация *n*-гексана в бензол на хромоксидных катализаторах исследована довольно широко. Реакция протекает через промежуточное образование гексенов, гексадиенов и триенов.⁴⁷ Однако нельзя исключить возможность подавления дегидроциклизации сероводородом, присутствующим в системе. Так, на катализаторе Cr, K, Al при взаимодействии 2,3-диметилбутадиена-1,3 с сероводородом

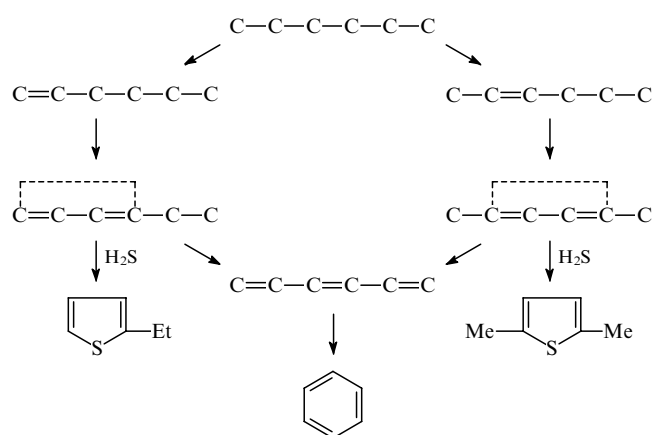
образуется лишь 3,4-диметилтиофен, а дегидроциклизация практически не протекает.³⁴ При 500°C, $v_{\text{мас}} = 0.2 \div 0.3 \text{ ч}^{-1}$, $\text{H}_2\text{S} : \text{C}_6 = 2 \div 1$ и времени реакции 1.25 ч выход 3,4-диметилтиофена равен 56–60% (см.⁴⁸). Взаимодействие *n*-гексана, 2-метилпентана, гексена-1, гексена-2, гексина-1, 2-метилпентена-1, 2-метилпентена-2, 4-метилпентена-1, 4-метилпентена-2 и 2,3-диметилбутана с сероводородом изучали в присутствии катализатора Cr, PЗЭ, K, Al в сравнимых условиях (550°C, $v_{\text{мас}} = 0.8 \text{ ч}^{-1}$, $\text{H}_2\text{S} : \text{C}_6 = 4 : 1$).^{43, 46} Гетероциклизация углеводородов C_6 нормального строения протекает с образованием 2-этилтиофена и 2,5-диметилтиофена. По реакционной способности алканы, алкены и алкины C_6 располагаются в следующий ряд:



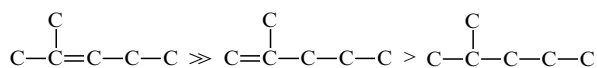
Наибольшей реакционной способностью в процессе гетероциклизации обладает алкин, затем следуют алкены и алкан. С увеличением реакционной способности углеводорода среди продуктов возрастает доля 2,5-диметилтиофена по сравнению с 2-этилтиофеном, т.е. замыкание на серу происходит в большей степени по атомам углерода 2–5, чем по атомам 1–4. Следует отметить, что при повышении температуры реакции до 475°C наряду с гетероциклизацией протекает дегидроциклизация *n*-гексана с образованием бензола.

Основываясь на данных о механизме образования 2-метилтиофена из сероводорода и *n*-пентана, согласно которым эта реакция протекает через алкены и алкадиены,^{44, 45} можно предположить, что и 2,5-диметилтиофен и 2-этилтиофен образуются по аналогичной схеме (схема 3).

Схема 3



При получении диалкилтиофенов взаимодействием углеводородов C_6 изостроения с сероводородом дегидроциклизация практически не протекает. По склонности к гетероциклизации изученные *изо*-углеводороды C_6 можно расположить в ряд

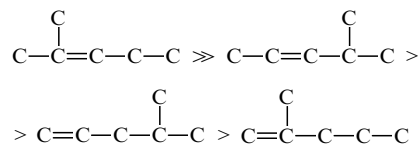


Выход 2,4-диметилтиофена из указанных соединений составляет 40.2, 23.4 и 11.8% соответственно (на пропущенный углеводород).

Положение метильной группы в α -алкенах практически не влияет на выход 2,4-диметилтиофена и сказывается только на выходе 2-метилтиофена. Последний является продуктом взаимодействия сероводорода с пентаном, который образуется в результате разрыва связи C–C алкена. Так, выход 2-метилтиофена при взаимодействии сероводорода с 4-метилпентеном-1 в два раза больше, чем при взаимодействии с 2-метилпентеном-1. Наличие метильной группы в β -алкенах способствует протеканию гетероциклизации. Выход 2,4-ди-

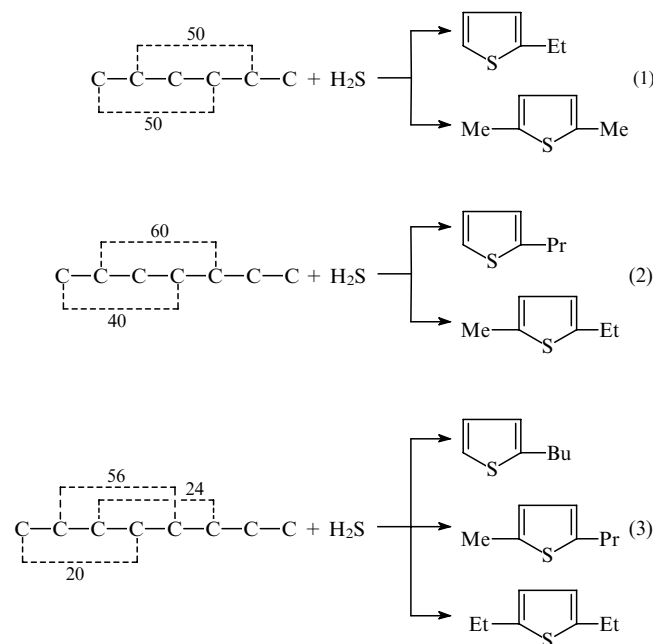
метилтиофена, полученного из 2-метилпентена-2, равен 40.2%, а из 4-метилпентена-2 — 26.4% (см.^{43, 46}).

Таким образом, α - и β -изоалкены C_6 , с различным положением метильной группы в углеводородной цепи, по склонности к реакции гетероциклизации можно расположить в ряд (выход 2,4-диметилтиофена 40.2, 26.4, 23.4 и 22.4% соответственно).



Термодинамический анализ показал, что наблюдающиеся на опыте выходы продуктов гетероциклизации и дегидроциклизации *n*-гексана при 820 К составляют 82.8% (алкилтиофены) и 81% (бензол), а при 750 К — 24.4 и 10% соответственно по отношению к равновесным выходам.⁴⁹ При взаимодействии алкенов C_6 нормального и изостроения с сероводородом при 820 К реакция гетероциклизации практически достигает равновесия, и выходы этил- и диметилтиофенов составляют 81.7–97.8% от равновесных (с учетом побочных реакций). Реакционная способность *n*-алканов, образующих при взаимодействии с сероводородом алкилтиофены и ароматические углеводороды, зависит от длины их цепи.⁵⁰ На катализаторе Cr, PЗЭ, K, Al при 450°C, $v_{\text{мас}} = 0.8 \text{ ч}^{-1}$ и $\text{H}_2\text{S} : n-\text{C}_6 (n-\text{C}_7, n-\text{C}_8 = 2 \text{ в атмосфере азота})$ из *n*-гексана получают в основном 2-этилтиофен и 2,5-диметилтиофен, из *n*-гептана — 2-пропилтиофен и 2-метил-5-пропилтиофен из *n*-октана — 2-бутилтиофен, 2,5-диэтилтиофен и 2-метил-5-пропилтиофен (реакции (1)–(3), схема 4). В результате дегидроциклизации из нормальных гексана и гептана образуются соответственно бензол и толуол, а из *n*-октана — этилбензол и *o*-ксилол. Цифры в уравнениях (1)–(3) (схема 4) показывают соотношение (в %) реакций замыкания кольца на серу по атомам углерода 1–4, 2–5 или 3–6. Гетероциклизация с образованием тиофенового кольца протекает, как было показано на примере *n*-гексана, с замыканием на серу по атомам углерода 1 и 4 или 2 и 5. С ростом длины цепи алкана от C_6 до C_7 возрастает доля алкилтиофенов, образующихся путем замыкания на серу атомов 2 и 5. В случае *n*-октана наряду с 1–4- и 2–5-гетеро-

Схема 4



циклизацией протекает также замыкание кольца на серу по атомам 3 и 6. По мере увеличения длины цепи *n*-алкана выход продуктов гетероциклизации уменьшается, а выход продуктов дегидроциклизации возрастает. Мольное отношение алкилтиофенов и ароматических углеводородов, образующихся при взаимодействии сероводорода с *n*-гексаном, *n*-гептаном и *n*-октаном, составляет соответственно 5.5, 1.25 и 0.7.

Как было показано на примере взаимодействия сероводорода с *n*-гексаном, реакции образования алкилтиофенов и бензола, вероятно, включают общую стадию дегидрирования алканов до непредельных углеводородов. Чем длиннее цепи *n*-алкана, тем легче происходит замыкание получающихся непредельных углеводородов в ароматический цикл по сравнению с их замыканием на серу с образованием тиофенового кольца.⁵⁰ Различную способность *n*-алканов (в зависимости от длины цепи) вступать в реакции гетероциклизации или дегидроциклизации на хромосодержащих катализаторах, возможно, следует принимать во внимание при рассмотрении генезиса нефтей, содержащих как ароматические, так и тиофеновые соединения.

VII. Физико-химические свойства хромсодержащих оксидных катализаторов

Активные хромсодержащие катализаторы гетероциклизации были исследованы различными физико-химическими методами.^{51–53} Рентгенофазовый анализ катализатора Cr, La, K, Al после проведения на нем гетероциклизации (560°C, $v_{\text{мас}} = 225 \text{ ч}^{-1}$, $\text{H}_2\text{S} = 2.0$, выход тиофена после 3 ч работы 33.2%) показал наличие кристаллической фазы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Введение добавок оксида калия и лантана не сказывается на фазовом составе алюмохромового катализатора.⁵¹ На образование в процессе гетероциклизации твердого раствора Cr_2O_3 в Al_2O_3 , сопровождающееся увеличением параметра ячейки от 7.90 до 7.95 Å, влияют содержание Cr_2O_3 и условия проведения реакции.

Чтобы объяснить причины влияния добавок оксидов калия и лантана на гетероциклизирующие свойства алюмохромового катализатора, анализировали оптические и ЭПР-спектры окисленных и восстановленных образцов.^{53–55} Восстановление катализаторов проводили при давлении 200–300 мм рт. ст. и температуре 580°C в течение 1 ч. Оптические и ЭПР спектры получали на одних и тех же образцах. После обработки катализаторов при 500–700°C на воздухе или в атмосфере гелия в них были обнаружены ионы Cr^{6+} , Cr^{5+} и Cr^{3+} . В оптических спектрах восстановленных катализаторов имеются три максимума поглощения: при 22300, 16200 и 10200 см^{-1} . Максимумы поглощения при 22300 и 16200 см^{-1} типичны для восстановленных алюмохромовых катализаторов. Ответственны за них ионы Cr^{3+} , находящиеся в октаэдрической координации. Максимум 10200 см^{-1} принадлежит квадратно-пирамидальным ионам Cr^{3+} . При адсорбции молекул воды и сероводорода этот максимум исчезает. Отсюда следует, что именно эти ионы являются центрами адсорбции H_2O и H_2S . Адсорбирующиеся молекулы входят в первую координационную сферу указанных ионов, дстраивая их координацию до октаэдрической.

Из анализа оптических спектров восстановленных образцов следует, что характер спектров не зависит от добавок оксидов лантана и калия к алюмохромовому катализатору. В то же время спектры ЭПР восстановленных катализаторов зависят от этих добавок. В них во всех случаях имеется широкая асимметричная линия, являющаяся суперпозицией сигналов от магнитно-концентрированной (β -фаза) и магнитно-разбавленной (δ -фаза) фаз ионов Cr^{3+} . В спектрах образцов, содержащих добавки оксидов La и K, ширина линии β -фазы ($\Delta H = 900 \text{ Э}$) значительно меньше, чем в спектре алюмохромового катализатора ($\Delta H = 1150 \text{ Э}$). Добавки влияют на состояние ионов Cr^{3+} в катализаторе.

Предварительное прокаливание образца при 700°C (последняя стадия приготовления катализатора) увеличивает количество ионов хрома, ответственных за возникновение максимума поглощения при 10200 см^{-1} , т.е. поверхностных квадратно-пирамидально координированных ионов Cr^{3+} .

Приведенные спектральные данные для Cr, La, K, Al катализатора согласуются с результатами, полученными для алюмохромовых катализаторов дегидрирования алканов.^{53–55} Катализатор Cr, PЗЭ, K, Al активен как в гетероциклизации гексана с сероводородом, так и в дегидроциклизации *n*-гексана до бензола. Обе реакции протекают через общие стадии дегидрирования алканов до алкенов и алкадиенов.⁴⁶

Содержание ионов Cr и PЗЭ низшей валентности в этом катализаторе определяли по хемосорбции кислорода при 20°C (см.⁵⁶). Ионы Cr^{2+} образуются в алюмохромовых катализаторах только при восстановлении выше 300°C, а при 500°C их количество достигает максимального значения.⁵⁷ В состав дегидрирующих центров алюмохромовых катализаторов дегидрирования и дегидроциклизации входят ионы Cr^{2+} (см.⁵⁸). После контакта восстановленных катализаторов с O_2 при 20°C кислород в первую очередь хемосорбируется на ионах Cr^{2+} , но возможна и хемосорбция на координационно-ненасыщенных ионах Cr^{3+} . В восстановительной среде, в условиях синтеза 2-метилтиофена при 550°C, алюмохромовый катализатор без добавок и с добавками оксида калия и PЗЭ содержит ионы Cr^{2+} , на которых, вероятнее всего, и протекают дегидрирующие стадии, общие для гетероциклизации и дегидроциклизации. Действительно, а) при отсутствии ионов Cr^{2+} в катализаторах упомянутые реакции не протекают; б) количество активных центров дегидрирования, найденное по кривым отравления катализатора кислородом в процессе дегидрирования изопентана, совпадает с числом ионов Cr^{2+} , которое измеряли методом титрования железоаммонийными квасцами; в) дегидрирующая и дегидроциклизирующая активность алюмохромовых, алюмохромкалиевых и алюмохромкальциевых катализаторов увеличивается пропорционально содержанию в них Cr^{2+} .

В катализаторах гетероциклизации, так же как и в катализаторах дегидроциклизации, оксид калия влияет на производительность активных центров, поскольку он изменяет окружение иона Cr^{2+} и его энергетические характеристики. Оксиды PЗЭ в алюмохромовом катализаторе также играют роль промотора, а не основного активного компонента дегидрирования, хотя они и находятся в таком же количестве (5 мас.%), что и оксид хрома. В катализаторе Cr, PЗЭ, K, Al обнаружены ионы PЗЭ в низковалентном состоянии, обладающие сильными электронодонорными свойствами и способные быть активными центрами дегидрирования.⁵⁶

Методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии показано, что на катализаторе 5% Cr_2O_3 , 95% Al_2O_3 поверхностная концентрация хрома после реакции гетероциклизации уменьшается в два раза, в то время как при добавлении оксида калия и PЗЭ изменения концентрации хрома не наблюдалось.⁴³ В процессе реакции происходит восстановление Cr^{6+} и Cr^{5+} в основном до Cr^{3+} .

Из полученных данных следует, что в промотированных оксидами калия и PЗЭ алюмохромовых катализаторах гетероциклизации присутствуют низковалентные катионы Cr и PЗЭ, входящие, возможно, в активные центры катализатора.⁵⁶ В обзоре⁵⁹ описано исследование свойств ионов хрома, находящихся в различных состояниях окисления на поверхности хромсодержащих катализаторов, методами оптической спектроскопии и ЭПР.

Таблица 3. Каталитический синтез тиофенов взаимодействием углеводородов C₂, C₄—C₆ с сероводородом на оксидных катализаторах

Углеводород	Состав катализатора, мас. %	T, °C	$\nu_{\text{об}}$, ч ⁻¹	H ₂ S : C _n	Выход, мас. % на пропущенный углеводород	Тиофены	Ссылки
Ацетилен	Al ₂ O ₃	425–450	392 ^a	1.5	38.4	Тиофен	7
Ацетилен, газ электрокрекинга (об. %: 29 C ₂ H ₂ , 57 H ₂)	Al ₂ O ₃	540–560	392 ^a	1.5	50.2	»	7, 8
Бутан	5 Cr ₂ O ₃ , 5 La ₂ O ₃ , 90 Al ₂ O ₃	580	1.2–1.3	2–2.2	38–40	»	15
	5 Cr ₂ O ₃ , 5 La ₂ O ₃ , 1 K ₂ O, 89 Al ₂ O ₃	580	1–1.2	2–2.5	40.0	»	16
Бутен	5 SiO ₂ , 10 MoO ₃ , 85 Al ₂ O ₃	590	1.7	1.6	52.9	»	14
Бутен-2	5 SiO ₂ , 10 MoO ₃ , 85 Al ₂ O ₃ ^b	590	1.7	1.5	55.4	»	14
	5 SiO ₂ , 10 Cr ₂ O ₃ , 85 Al ₂ O ₃	590	1.4	2–2.4	53.3	»	14
	5 Cr ₂ O ₃ , 5 La ₂ O ₃ , 1 K ₂ O, 85 Al ₂ O ₃	580	0.9	2.1	52.0	»	16–18
Бутадиен-1,3	5 Cr ₂ O ₃ , 1 K ₂ O, 94 Al ₂ O ₃	500	1.0	2.1	49.0	»	16–18
	5 Cr ₂ O ₃ , 5 La ₂ O ₃ , 1 K ₂ O, 89 Al ₂ O ₃	500	1.0	4.2	51.0	»	16–18
		580	0.9–1.2	2.1–2.6	55.0	»	16–18
		580	130–140 ^a	2.2	90.9	»	22–24
Бутан-бутиленовая фракция	5 Cr ₂ O ₃ , 5 PЗЭ, ^c 1 K ₂ O, 89 Al ₂ O ₃	550	0.3–0.4	2.0	45	Метилтиофен	39, 41
Пентан	5 Cr ₂ O ₃ , 5 PЗЭ, ^c 1 K ₂ O, 89 Al ₂ O ₃	570	1.6	1.8	33.3	»	14
Пентен-1	15 SiO ₂ , 10 MoO ₃ , 85 Al ₂ O ₃	550	0.5	2.0	68.3	»	39, 41
Пентин-1	15 Cr ₂ O ₃ , 5 PЗЭ, ^c 1 K ₂ O, 89 Al ₂ O ₃	500	0.3	2.6	69.9	»	31, 34
Пиперилен	18 Cr ₂ O ₃ , 4 K ₂ O, 78 Al ₂ O ₃	500	0.3	2.0 (N ₂)	71.4	»	41

Таблица 3 (продолжение)

Углеводород	Состав катализатора, мас. %	$T, ^\circ\text{C}$	$\nu_{\text{об}}, \text{ч}^{-1}$	$\text{H}_2\text{S} : \text{C}_n$	Выход, мас. % на пропущенный углеводород	Тиофены	Ссылка
Изопентан	5 SiO ₂ , 10 MoO ₃ , 85 Al ₂ O ₃	530	1.6	1.9	22.8	3-Метилтиофен	14
2-Метилбутан	12 Cr ₂ O ₃ , 5 K ₂ O, 83 Al ₂ O ₃	500	0.32	2.0 (N ₂)	70.1	»	20
2-Метилбутен-2	5 Cr ₂ O ₃ , PЗЭ, ^с 1 K ₂ O, 89 Al ₂ O ₃	550	0.3	2.0	79.5	»	41
	12 Cr ₂ O ₃ , 5 K ₂ O, 83 Al ₂ O ₃	500	0.22	22.0 (N ₂)	84.7	»	20
	12 Cr ₂ O ₃ , 5 Li ₂ O, 83 Al ₂ O ₃	500	0.17	2.0 (N ₂)	58.8	»	20
	12 Cr ₂ O ₃ , 5 Na ₂ O, 83 Al ₂ O ₃	500	0.22	2.0 (N ₂)	63.2	»	20
	12 Cr ₂ O ₃ , 5 MgO, 83 Al ₂ O ₃	500	0.17	2.0 (N ₂)	43.0	»	20
	12 Cr ₂ O ₃ , 5 CaO, 83 Al ₂ O ₃	500	0.18	2.0 (N ₂)	51.4	»	20
3-Метилбутен-1	18 V ₂ O ₅ , 2 ThO ₂ , 2 K ₂ O, 78 Al ₂ O ₃	410	0.4	2.0	56.6	»	21
	12 Cr ₂ O ₃ , 5 K ₂ O, 83 Al ₂ O ₃	500	0.22	2.0 (N ₂)	81.2	»	20
Изоамилены	5 Cr ₂ O ₃ , 5 PЗЭ, ^с 1 K ₂ O, 89 Al ₂ O ₃	550	0.5	2.0	61.6	»	46
2-Метилпентен-2	5 Cr ₂ O ₃ , 5 PЗЭ, ^с 1 K ₂ O, 89 Al ₂ O ₃	550	0.8	4.0	40.2	2,3-Диметилтиофен	46
2,3-Диметилбутан	5 Cr ₂ O ₃ , 5 PЗЭ, ^с 1 K ₂ O, 89 Al ₂ O ₃	480	0.4	5.0	56.9	3,4-Диметилтиофен	46
2,3-Диметилбутadiен	18 Cr ₂ O ₃ , 4 K ₂ O, 78 Al ₂ O ₃	500	0.2	2.0	60.0	»	48

^а Отношение объема газообразных углеводородов к объему катализатора в час; в остальных случаях — отношение объема жидких углеводородов к объему катализатора.^б В кипящем слое катализатора.^с Состав оксидов PЗЭ, %; 2.7 CeO₂, 1.3 La₂O₃, 0.75 Nd₂O₃, 0.25 Pr₂O₃.

VIII. Промышленные способы получения тиофенов

Имеются сведения,⁶⁰ что фирмы «Pennwalt Corporation» в США, «Croda Synthetic Chemical Ltd», «Pennwalts Holland B.V.» в Европе выпускают различные тиофены. Потребности мирового рынка в тиофене в 1982 г. составляли 1000–1400 т.

В основе синтеза лежит взаимодействие бутена и бутадиена с сероуглеродом (в качестве источника серы) в контакте с метаном или CO₂, при 500°C в присутствии 11%-ного хромоксидного катализатора, промотированного щелочными металлами (6% K₂CO₃). Катализатор периодически подвергают регенерации для удаления отлагающегося кокса. Этот процесс можно также использовать для получения 2- и 3-алкилтиофенов из углеводородов C₆ (см.⁶¹).

В 50-х годах в США была пущена установка по получению тиофена из углеводородов C₄ и расплавленной серы — процесс «Socoxy-Vacuum». Его проводят при температурах до 700°C и атмосферном давлении. Помимо высокой температуры, недостатком этого способа является значительное смолообразование и др.

Тиофен получают также из смеси бутана, серы в газобразном состоянии и сероводорода на катализаторе 19% Cr₂O₃, 81% Al₂O₃ при 500°C (выход после 168 ч работы 49%). Максимальная конверсия в тиофен достигается при отношении H₂S : n-C₄H₁₀ = 15 : 1. Температура в реакторе поддерживается за счет реакции серы с побочными продуктами. Выделяющийся при дегидрировании n-бутана водород реагирует с серой, образуя сероводород; эта высокоэкзотермическая реакция компенсирует внешний обогрев. При этом резко снижается коррозия реактора. Катализатор периодически регенерируют. Описанный способ позволяет повысить выход тиофена по сравнению с процессом «Socoxy-Vacuum», уменьшить коррозию и снизить смолообразование. По этому способу можно получать 2- и 3-метилтиофены из соответствующих углеводородов.

Существует возможность синтеза тиофенов из газов полукоксования сланцев.⁶³ В последних кроме углеводородов C₁–C₅ присутствуют также CO, CO₂ и сероводород, содержание которых может достигать 5–12%. При 650°C на катализаторе Cr, La, K, Al, обработанном сероводородом, выход жидкого катализата составляет 85% при содержании в нем тиофена 71.3%. Этот метод синтеза может оказаться перспективным в странах, которые обладают запасом сланцевого сырья, содержащего сернистые соединения.

* * *

Одной из основных задач современной нефтепереработки является рациональное использование углеводородного сырья и сероводорода. Применение оксидных катализаторов позволяет получать тиофен и алкилтиофены путем гетероциклизации углеводородов C₂, C₄–C₈ с участием сероводорода. В табл. 3 указаны оптимальные условия и состав активных катализаторов гетероциклизации. Практический интерес может представить реакция сероводорода с ацетиленсодержащим газом электрокрекинга на γ-Al₂O₃. Тиофены со значительными выходами можно получать взаимодействием углеводородов C₄–C₆ с сероводородом на хромсодержащих оксидных катализаторах. Для повышения выхода тиофенов целесообразно использовать бутан-бутиленовую фракцию и сероводород и осуществлять реакцию в виброкипящем слое. Из сероводорода и пиперидена можно получать 2-метилтиофен (с выходом до 68%), а из сероводорода и изопентана 3-метилтиофен (выход 75%). Заслуживают внимания также результаты, полученные при изучении взаимодействия сероводорода с углеводородами C₆ изостроения: так, из 2,3-диметилбутана и 2-метилпентена-2 были синтезированы соответственно 3,4- и 2,4-диметилтио-

фены. Таким образом, для удовлетворения все возрастающей потребности в тиофенах могут быть успешно использованы процессы их каталитического синтеза из нефтехимического сырья — углеводородов и сероводорода.

Литература

1. М.А.Ряшенцева, Ю.А.Афанасьева, Х.М.Миначев. *Химия гетероцикл. соединений*, 1299 (1971)
2. *Thiophene and Its Derivatives* (Ed. S.Gronowitz). Interscience, New York, 1985
3. S.Gronowitz. In *Thiophene and Its Derivatives* (Ed. S.Gronowitz). Interscience, New York, 1985. P.1
4. J.B.Press. In *Thiophene and Its Derivatives* (Ed. S.Gronowitz). Interscience, New York, 1985. P.353
5. А.Е.Чичабин. *Журнал физ.-хим. о-ва*, **47**, 703 (1915)
6. H.D.Hartough. *Thiophene and Its Derivatives*. Interscience, New York, 1952
7. А.с. 257460 СССР; *Бюл. изобрет.*, **36**, 21 (1963)
8. Д.А.Сибаров, М.А.Ряшенцева, В.Г.Баринков, А.Д.Кокурин, Х.М.Миначев. *Журн. прикл. химии*, **12**, 1767 (1970)
9. W.Steinkopf. *Annalen*, **428**, 123 (1922)
10. В.Ф.Тимофеев, Д.А.Сибаров, В.А.Проскураков. В кн. *Исследования в области химии и технологии продуктов переработки горючих ископаемых*, Ленинград, 1974. С.58; *Chem. Absrt.*, **85**, 62389x (1976)
11. В.Ф.Тимофеев, Д.А.Сибаров. В кн. *Исследования в области химии и технологии продуктов переработки горючих ископаемых*, Ленинград, 1975. С.29; *Chem. Absrt.*, **85**, 192474д (1976)
12. В.Ф.Тимофеев, Д.А.Сибаров. В кн. *Исследования в области химии и технологии продуктов переработки горючих ископаемых*, Ленинград, 1975. С.26; *Chem. Abstr.*, **85**, 192473д (1976)
13. Д.А.Сибаров, В.Ф.Тимофеев, А.Ф.Тимофеев, М.А.Ряшенцева, В.А.Проскураков. В кн. *Органические соединения серы. Т.2*. Зинатне, Рига, 1980. С.369
14. R.F.McCleary, L.E.Ruidish, J.T.Clarke, L.V.Devaney, C.H.Culnane, R.E.Conary. In *Proceeding Third World Petroleum Congress*, Hague, 1951. C.49
15. А.с. 186393 СССР; *Бюл. изобрет.*, **19**, 18 (1965)
16. А.с. 199103 СССР; *Бюл. изобрет.*, **15**, 21 (1967)
17. М.А.Ряшенцева, Ю.А.Афанасьева, Х.М.Миначев. В кн. *Гетерогенный катализ в реакциях получения и превращения гетероциклических соединений*. Зинатне, Рига, 1971. С.221
18. М.А.Ряшенцева, Ю.А.Афанасьева, Х.М.Миначев. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1538 (1972)
19. Ю.А.Афанасьева, М.А.Ряшенцева, Х.М.Миначев, И.И.Левицкий. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2012 (1970)
20. Пат. 75123661 Япония; *Chem. Abstr.*, **85**, 5486с (1976)
21. Пат. 76122061 Япония; *Chem. Abstr.*, **86**, 189703w (1977)
22. В.Б.Абрамович, Б.И.Баглай, К.М.Вайсберг, М.Ф.Панкратова, М.А.Ряшенцева. В кн. *Гетерогенный катализ в синтезе и превращения гетероциклических соединений, Всесоюзный симпозиум*. Зинатне, Рига, 1972. С.57
23. А.с. 380658 СССР; *Бюл. изобрет.*, **21**, 88 (1973)
24. В.Б.Абрамович, К.М.Вайсберг, М.Ф.Панкратова, Б.И.Баглай, Р.М.Масагутов, М.А.Ряшенцева, Д.А.Хисаева. *Нефтехимия*, **14**, 289 (1974)
25. В.Б.Абрамович, К.А.Павлова, М.Ф.Панкратова, В.Ф.Морозов, Е.В.Семенова. *Нефтехимия*, **17**, 309 (1977)
26. М.А.Ряшенцева, А.Г.Погорелов, Е.П.Беланова, Р.Ф.Мержанова. *Нефтехимия*, **13**, 840 (1973)
27. М.А.Ряшенцева, Х.М.Миначев. *Рений и его соединения в гетерогенном катализе*. Наука, Москва, 1983
28. Т.С.Суهارева, Л.В.Шепель, А.В.Машкина, Л.С.Забродова. В кн. *Катализаторы процессов получения и превращения сернистых соединений*. Новосибирск, 1979. С.92
29. В.Б.Абрамович, В.Н.Кулаков, М.Ф.Панкратова. В кн. *Сб. тр. Уфимского нефтяного института*, Уфа, 1971. С.154
30. В.Б.Абрамович, Я.С.Амиров, И.Я.Исянов, М.Ф.Панкратова, В.П.Земцов, А.А.Ширяева. *Нефтепереработка. Нефтехимия*, 27 (1971)
31. В.Б.Абрамович, В.Н.Кулаков, М.Ф.Панкратова, В.П.Земцов. *Кинетика и катализ*, **10**, 209 (1969)

32. В.Б.Абрамович, А.А.Калужский, К.М.Вайсберг, В.С.Богданов, М.Ф.Панкратова. В кн. *Нефтехимический синтез. Технический прогресс* (Под ред. Р.В.Нусенкис). Всесоюз. хим. о-во им. Д.И.Менделеева, Уфа, 1976. С.74
33. В.Б.Абрамович, М.Ф.Панкратова, Р.М.Масагутов. В кн. *Катализаторы процессов получения и превращения сернистых соединений*. Новосибирск, 1979. С.96
34. А.с. 171004 СССР; *Бюл. изобрет.*, **10**, 34 (1965)
35. А.с. 448882 СССР; *Бюл. изобрет.*, **51**, 13 (1974)
36. В.Б.Абрамович, М.А.Ряшенцева, Х.М.Миначев, Ю.А.Афанасьева, М.Ф.Панкратова. В кн. *Гетерогенный катализ в реакциях получения и превращения гетероциклических соединений*. Зинатне, Рига, 1971. С.229
37. Л.В.Шепель, Т.С.Сухарева, А.В.Машкина, Л.С.Забродова. В кн. *Катализаторы процессов получения и превращения сернистых соединений*. Новосибирск, 1979. С.88
38. Т.С.Сухарева, Л.В.Шепель, А.В.Машкина. *Кинетика и катализ*, **20**, 1179 (1979)
39. А.с. 527430 СССР; *Бюл. изобрет.*, **44**, 75 (1977)
40. М.А.Ряшенцева, Х.М.Миначев, Е.П.Беланова. In *The VIIth International Symposium on Organic Sulphur Chemistry*. Hamburg, 1976. P.154
41. М.А.Ряшенцева, Е.П.Беланова, Х.М.Миначев. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2756 (1978)
42. М.А.Ряшенцева. В кн. *Каталитический синтез органических соединений серы. Сб. научных трудов*. Новосибирск, 1979. С.129
43. Е.П.Беланова. Дис. ... канд. хим. наук, ИОХ АН СССР, Москва, 1987
44. М.А.Ряшенцева, Х.М.Миначев, А.А.Грейш, Г.В.Исагулянт, Ю.А.Афанасьева. *Int. J. Sulfur Chem.*, 415 (1973)
45. Г.В.Исагулянт, А.А.Грейш, М.А.Ряшенцева, Х.М.Миначев, Е.П.Беланова, Л.И.Коваленко. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2562 (1978)
46. М.А.Ряшенцева, Е.П.Беланова, Х.М.Миначев. *Нефтехимия*, **22**, 231 (1982)
47. М.И.Розенгарт, Б.А.Казанский. *Успехи химии*, **40**, 1537 (1971)
48. В.Б.Абрамович, В.Н.Кулаков, И.И.Токаревская. *Химия гетероцикл. соединений. Сб.3. Серусодержащие гетероциклы*, 25 (1971)
49. М.А.Ряшенцева, Е.П.Беланова. *Нефтехимия*, **24**, 799 (1984)
50. М.А.Ряшенцева, Х.М.Миначев, Е.П.Беланова, В.С.Богданов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2690 (1985)
51. М.А.Ряшенцева, Д.П.Шашкин. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 588 (1969)
52. М.А.Ряшенцева, Ю.А.Афанасьева, Х.М.Миначев, В.А.Швец. В кн. *Органические соединения серы. Т.2*. Зинатне, Рига, 1980. С.274
53. В.А.Швец, В.Б.Казанский. *Кинетика и катализ*, **7**, 712 (1966)
54. В.А.Швец, В.Б.Казанский. В кн. *Комплексообразование в катализе. Проблемы кинетики и катализа*. Наука, Москва, 1968. С.217
55. D.E.O'Reilly, D.S.Maclver. *J. Phys. Chem.*, 276 (1962)
56. М.А.Ряшенцева, Е.П.Беланова, К.И.Словецкая, Э.Г.Алешин. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 782 (1986)
57. К.И.Словецкая, Э.Г.Алешин, А.М.Рубинштейн. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 749 (1973)
58. O.D.Sterligov, K.M.Gitis, K.I.Slovetskaya, E.S.Shapiro, A.M.Rubinstein, Kh.M.Minachev. In *Proceeding of the International Symposium on Catalyst Deactivation*. Belgium, Amsterdam, 1980. P.363
59. В.А.Швец. *Успехи химии*, **55**, 427 (1986)
60. В.Buchholz (Ed.). In *Encyclopedie of Chemical Technology. V.22*. (3rd Ed.). Kirk-Othmer, New York, 965 (1983)
61. Патент 2225443. Германия. *Chem. Abstr.*, **78**, 111110z (1973)
62. Патент 2441414. Германия. *Chem. Abstr.*, **83**, 28089y (1973)
63. Д.Ю.Жогин, А.М.Мясоедов, Г.Е.Воропанов, М.А.Ряшенцева. *Нефтехимия*, **30**, 819, 1990

PRODUCTION OF THIOPHENE AND ALKYLTHIOPHENES FROM HYDROCARBONS AND HYDROGEN SULFIDE BY CATALYTIC METHODS

M.A.Ryashentseva

*N.D.Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences
47, Leninskii Pros., 117913 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)135-5328*

Production of thiophene and alkylthiophenes by interaction of acetylene, alkanes C₄–C₈, alkenes and alkadienes C₄–C₆ with hydrogen sulfide in presence of oxides, sulfides metals and their mixtures are reviewed. The various conditions of catalysts investigation in fixed and fluidized bed systems are examined. The equilibrium yields of thiophenes from C₄–C₆ hydrocarbons and hydrogen sulfide are compared with experimental data. The dehydrocyclization of C₆–C₈ hydrocarbons with formation of aromatics take place in addition to heterocyclization of these hydrocarbons in the presence of hydrogen sulfide into alkylthiophenes. The mechanism of interaction of C₄–C₅ hydrocarbons with hydrogen sulfide which have been studied by kinetic isotope method is discussed. The physico-chemical characteristics of active chromium containing oxide catalysts for heterocyclization and industrial production of thiophene are considered.

Bibliography — 63 references.

Received 29th March 1994