

Гетерогенно-каталитический синтез алкантиолов и диалкилсульфидов из спиртов и сероводорода

А.В.Машкина

*Институт катализа им. Г.К.Борескова Сибирского отделения Российской академии наук
630090 Новосибирск, просп. акад. Лаврентьева, 5, факс (383–2)35–5756*

Обобщены результаты исследований в области гетерогенного кислотно-основного катализа реакций спиртов с сероводородом, сопровождающихся образованием алкантиолов и диалкилсульфидов. Рассмотрены данные об активности и селективности катализаторов и условиях проведения реакций. Установлена взаимосвязь каталитических и кислотно-основных свойств катализаторов. Обсужден механизм тиолирования и сформулированы критерии подбора эффективных катализаторов.

Библиография — 97 ссылок.

Оглавление

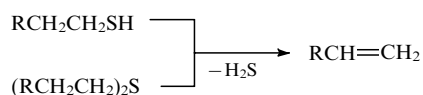
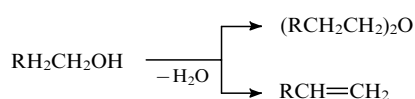
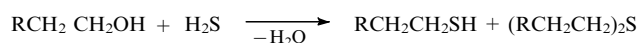
I. Введение	1210
II. Катализаторы тиолирования спиртов сероводородом	1211
III. Механизм тиолирования спиртов сероводородом	1217
IV. Выбор катализаторов и условий тиолирования спиртов	1222
V. Заключение	1225

I. Введение

В развитии химии органических соединений серы важная роль принадлежит катализу.¹ Это относится и к синтезу соединений с тиольными и сульфидными группами, в частности, алкантиолов и диалкилсульфидов, которые обладают ценными свойствами и потому находят широкое применение.

Алкантиолы и диалкилсульфиды можно получать и некаталитическими способами, но они требуют использования дорогостоящего и в ряде случаев малодоступного сырья. Более выгодно синтезировать эти вещества из вырабатываемых промышленностью спиртов и сероводорода.

Термодинамическая вероятность протекания реакций образования алкантиолов и диалкилсульфидов из спиртов и сероводорода, дегидратации спиртов с выделением диалки-



А.В.Машкина. Доктор химических наук, профессор, заведующая лабораторией каталитических превращений сернистых соединений ИК СО РАН. Телефон (383–2)35–7692.
Область научных интересов: катализ процессов синтеза и превращения органических соединений серы.

Дата поступления 14 июня 1995 г.

лового эфира и алкена и разложения алкантиолов и диалкилсульфидов с выделением сероводорода и алкенов очень высока.^{1–5}

Тиолирование спиртов происходит только в присутствии катализаторов. Регулируя их состав и условия проведения реакции, можно направить процесс в сторону образования желаемых продуктов. Наиболее перспективен гетерогенно-каталитический метод синтеза алкантиолов и диалкилсульфидов, поскольку он обладает высокой производительностью и технологичностью, позволяет упростить выделение из реакционной среды продуктов реакции и катализатора и уменьшить экологически вредные выбросы.

Для практической реализации эффективных процессов синтеза алкантиолов и диалкилсульфидов необходимы активные и избирательные твердые катализаторы. В 1910 г. Сабатье⁶ впервые применил твердый катализатор (диоксид титана) в газофазной реакции спиртов с сероводородом, ведущей к образованию алкантиолов и диалкилсульфидов. В 1921 г. эта реакция была осуществлена⁷ в присутствии ThO₂, нанесенного в количестве 25 мас.% на пемзу, при 260–380°C, атмосферном давлении и мольном отношении H₂S : спирт = 0.75 ÷ 2.0. Главными продуктами реакции сероводорода с метанолом, этанолом, бутанолами-1 и -2 и пентанолом-2 были соответствующие тиолы, выход которых составлял 35–52%; образовывались также альдегиды с выходом до 20%, небольшое количество алкенов и следы диалкилсульфидов. Во время первой мировой войны этот катализатор был использован для наработки бутантиола-1 из бутанола-1 и сероводорода.^{2,8,9} Дальнейшие исследования были направлены на изыскание более активных и избирательных катализаторов, что привело в 50–70-х годах к созданию за рубежом промышленных процессов вначале с использованием непрототипированного оксида алюминия, а затем и других катализаторов. Однако ни технология производства, ни применяемые катализаторы не известны.⁸

Сведения о катализаторах и условиях синтеза алкантиолов и диалкилсульфидов из спиртов и сероводорода, относя-

щиеся к периоду до 1970–1975 г., содержатся главным образом в патентах и обзорах, созданных на их основе.^{2,8–10} Утверждается, что в синтезе алкантиолов и диалкилсульфидов из сероводорода и различных спиртов можно использовать катализаторы, активные в процессах получения метантиола и диметилсульфида, но конкретные примеры почти всегда относятся к реакции метанола с сероводородом. В тот же период появлялись также некоторые научные публикации, но исследования не носили систематического характера и не делалось попыток количественного сопоставления свойств катализаторов в процессах тиолирования. С момента опубликования обзоров^{2,8–10} накоплен большой, но пока еще не систематизированный материал о катализаторах, применяемых при газофазном гетерогенном синтезе алкантиолов и диалкилсульфидов из спиртов и сероводорода, и о механизме реакций тиолирования, что важно для прогнозирования каталитического действия и создания новых эффективных катализаторов. Эти данные обобщены в настоящем обзоре.

II. Катализаторы тиолирования спиртов сероводородом

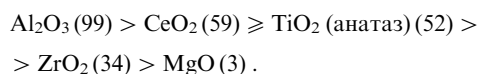
Тиолирование спиртов сероводородом протекает под действием как массивных, так и нанесенных катализаторов. Скорость реакции (w) и селективность (S) образования тиола и сульфида, равная отношению выхода соответствующего продукта к конверсии спирта (x), зависят от условий проведения реакции: температуры, мольного отношения сероводорода к спирту (M), давления (P)[†] и времени контакта (τ)[‡].

1. Оксиды и сульфиды металлов

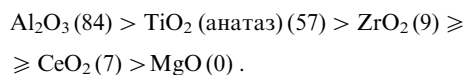
Реакцию спиртов с сероводородом ускоряют, хотя и в разной степени, массивные оксиды и сульфиды металлов. Дюксид кремния мало эффективен в тиолировании спиртов.^{11–13} Так, в присутствии SiO_2 при взаимодействии метанола с сероводородом выходы метантиола и диметилсульфида составили 5 и 1.2 мол.% соответственно (360°C , $M = 0.6 \div 1.6$, $\tau = 42$ с, $x \leq 20\%$).^{11,12} В этой же реакции низкой активностью обладает и оксид магния: выход метантиола был равен 2–3 мол.% (350°C , $M = 0.5 \div 2.0$, $\tau \approx 2$ с).¹⁴ В реакции бутанола-1 с сероводородом на MgO образуются бутантиол-1 и бутен с выходами 32 и 50 мол.% соответственно (300°C , $M = 10$, $\tau = 21$ с, $x = 62\%$).¹⁵ На ряде массивных оксидов при тиолировании спиртов достигается высокий выход серо-содержащих продуктов. В работе¹⁴ найдено, что при взаимодействии метанола с сероводородом на TiO_2 (анатаз) селективность по метантиолу составляет 31 и 57%, а по диметилсульфиду — 52 и 41% соответственно при $M = 0.5$ и 2.0 (350°C , $\tau \approx 5$ с, $x = 32 \div 91\%$). На TiO_2 (рутил) в этих условиях конверсия ниже (15–45%), но наблюдается высокая селективность по метантиолу и пониженная — по диметилсульфиду (85–95% и 3% соответственно). На обеих модификациях TiO_2 происходит разложение метанола с выделением метана. Менее селективно на TiO_2 протекает тиолирование этанола: кроме этантиола и диэтилсульфида (выходы 56 и 9 мол.% соответственно) образуются диметилловый эфир (15%) и этилен (19%) (320°C , $M = 2.5$, $x = 97\%$).² Высокую активность в тиолировании спирта проявляют оксиды вольфрама и ванадия. Так, на WO_3 при 360°C и

$M = 1.6$ выход метантиола при полной конверсии метанола составил 81 мол.% ($\tau = 0.5$ с), а выход диметилсульфида — 31 мол.% ($\tau = 4.2$ с).¹¹

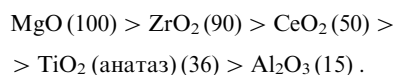
В работе¹⁴ было проведено сопоставление активности оксидов Mg , Ti , Zr , Ce , Al в реакции метанола с сероводородом при $M = 0.5 \div 2.0$, 350°C и $\tau = 2 \div 6$ с. Оказалось, что на всех катализаторах с уменьшением мольного соотношения $\text{H}_2\text{S}:\text{CH}_3\text{OH}$ падает конверсия спирта и снижается селективность по метантиолу, но увеличивается селективность по диметилсульфиду. Исследованные оксиды различаются по своим каталитическим свойствам. Так, активность оксидов в реакции тиолирования метанола (при $M = 1$) изменяется в ряду



В скобках приведена величина конверсии метанола (x , %). Примерно в таком же порядке располагаются катализаторы по селективности образования диметилсульфида (в скобках приведена селективность в %):



В то же время наблюдается практически обратный порядок изменения селективности катализаторов по метантиолу:



Авторы¹⁴ связывают наблюдаемые зависимости с различием кислотно-основных характеристик этих оксидов. Имеющиеся в Mg сильные основные центры и большой электроотрицательный заряд на атоме кислорода способствуют низкой конверсии метанола и высокой избирательности по метантиолу.

Малая скорость реакции метанола с сероводородом на некоторых оксидах может объясняться и их низкой удельной поверхностью (например, удельная поверхность ZrO_2 составляет $18 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, $\text{ZrO} — 5.4 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$). Об относительной активности оксидов в работе¹¹ судили по скорости реакции, отнесенной к единице поверхности, при постоянной конверсии, достигаемой варьированием времени контакта. Наибольшая скорость превращения метанола и высокая селективность по метантиолу наблюдаются на оксидах W и V ; оксиды Al и Ti примерно на порядок менее активны, а оксиды Zr , Be , Mg , Zn и Si — на 2–3 порядка (табл. 1). Удельная активность большинства исследованных оксидов растет с увеличением потенциалов ионизации катионов (см. табл. 1), что может указывать на зависимость активности от акцепторной способности катиона.

Хотя активность оксида алюминия в расчете на 1 м^2 поверхности невысока, он имеет преимущество перед другими массивными оксидами, так как может обладать высококоразвитой поверхностью, обеспечивающей высокую активность на единицу веса катализатора. Кроме того, Al_2O_3 достаточно термостоек, относительно доступен и недорог. Поэтому Al_2O_3 вначале предлагали использовать в качестве катализатора тиолирования спиртов.^{2,8} При взаимодействии метанола с сероводородом в присутствии $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ достигается высокая скорость реакции в расчете на единицу веса катализатора. Основными продуктами реакции являются метантиол, диметилловый эфир и диметилсульфид, в жестких условиях образуются также оксиды углерода и метан. При недостатке сероводорода по отношению к метанолу и при высокой температуре преимущественно образуется диметилсульфид. Для получения метантиола с высокой селективностью необходимо, чтобы отношение сероводород:метанол было выше 5 (см.³). Имеет значение и фазовый состав

[†] В большинстве случаев опыты проводят при $P = 0.1$ МПа, поэтому в дальнейшем давление указывается только тогда, когда оно выше атмосферного.

[‡] Время контакта τ равно отношению объема катализатора (в мл) к скорости газа (в $\text{мл} \cdot \text{с}^{-1}$) при 20°C и $P = 0.1$ МПа. В некоторых случаях в обзоре использованы значения τ , рассчитанные на основании приводимых в соответствующих работах величин объемных скоростей; такие величины обозначены знаком $\approx$.

Таблица 1. Удельная активность и селективность оксидов металлов в реакции метанола с сероводородом (360°C, $M = 1.6$, $x = 50 \div 60\%$)¹¹

Катализатор (потенциал ионизации, эВ)	w , ммоль · м ⁻² · ч ⁻¹	S , %	
		CH ₃ SH	(CH ₃) ₂ S
SiO ₂ (45.13) ^a	0.006	22	7
BeO ₂ (18.21) ^a	0.04	47	0
MgO (15.03) ^a	0.05	65	0
ZrO ₂ (33.97)	0.06	85	4
ZnO (17.96)	0.10	0	12
TiO ₂ (43.24)	1.2	56	27
γ-Al ₂ O ₃ (28.44)	1.9	37	35
η-Al ₂ O ₃ (28.44)	3.2	35	38
WO ₃ (56)	32	73	13
V ₂ O ₅ (65.2)	44	85	0.4

^a $x \leq 40\%$.

катализатора — наиболее активны γ- и η-Al₂O₃ (см.^{11, 12, 16}). Отмечается недостаточная устойчивость Al₂O₃ при длительном тиолировании, обусловленная закоксовыванием поверхности.¹³ Высокую активность оксида алюминия в реакции тиолирования метанола объясняют¹¹ наличием в нем парных кислотно-основных центров, способствующих активации реагентов.

Реакции высших спиртов с сероводородом на Al₂O₃ протекают при более низкой температуре, чем реакция метанола. Тиолирование спирта сопровождается его дегидратацией с выделением эфира и алкена, вследствие чего снижается селективность образования серосодержащих продуктов. В табл. 2 приведены некоторые примеры тиолирования спиртов в присутствии Al₂O₃.

Массивные сульфиды Cd, Sb, Ni, W, Mo, Re, K, Na также ускоряют взаимодействие спиртов с сероводородом,^{2, 3, 11, 13, 20, 21} хотя отмечается,² что иногда они проявляют пониженную активность в тиолировании по сравнению с соответствующими оксидами металлов. Так, малой активностью в реакции метанола с сероводородом обладает Sb₂S₃: $x = 14\%$, метантиол не образуется, выход диметилсульфида составляет 5 мол. % (360°C, $M = 1.6$, $\tau = 50$ с).¹¹ В реакции этанола с сероводородом² на сульфидном NiW катализаторе этантиол образуется с выходом 6 мол. % (220–280°C, $M = 3.5$, $\tau = 3.5 \div 4.0$ с, $x = 21\%$), а на WS₂ выход этантиола

равен 27% (280°C, $M = 3.3$, $\tau = 3.5 \div 4.0$ с, $x = 99\%$). На Re₂O₇ выход додекантиола-1, получаемого из додеканола-1 и сероводорода, равен 55 мол. %, при этом в большом количестве образуется додецен (240°C, 10 МПа, время опыта в автоклаве — 3 ч, $M = 0.7$, реакция протекает в присутствии водорода).²²

2. Аллюмосиликаты, цеолиты

Диоксид кремния, практически не проявляющий активности в тиолировании спиртов, приобретает ее при замещении части ионов (SiO₄)⁴⁻ ионами (AlO₄)³⁻ с образованием алюмосиликатов — аморфных (AlSi) и кристаллических (цеолиты). Так, в реакции метанола с сероводородом на AlSi скорость превращения метанола равна 14 ммоль · г⁻¹ · ч⁻¹, что в 7 раз выше, чем на SiO₂; при этом селективность по метантиолу составляет 6%, по диметилсульфиду 62%; образуется диметиловый эфир (360°C, $M = 1.6$, $\tau = 6.3$ с, $x = 87\%$).¹¹ При пониженном содержании сероводорода в реакционной смеси селективность по метантиолу и диметилсульфиду равна 5 и 68% соответственно (450°C, $M = 0.6$, $\tau = 9$ с, $x = 76\%$).²³ Повышенная активность AlSi по сравнению с SiO₂ обусловлена различием их кислотно-основных свойств: SiO₂ содержит только очень слабые протонные и основные центры, а AlSi — сильные протонные и льюисовские кислотные центры, а также основные центры средней силы, участвующие в активации реагентов.¹¹ На аморфном AlSi пропанол-2 реагирует с сероводородом с образованием пропантиола-2, выход которого составляет 29–47% (275–300°C, $P = 0.9$ МПа, $M = 5 \div 6$, $\tau = 0.14 \div 0.50$ с).¹⁹

Реакцию тиолирования спиртов ускоряют также декатионированные цеолиты. На HNaX селективность образования метантиола и диметилсульфида из метанола и сероводорода равна 2–5 и 8–19% соответственно (350°C, $M = 1 \div 2$, $\tau \approx 6$ с, $x = 90 \div 95\%$),²⁴ а на HNaY (в этих же условиях при полной конверсии метанола) она составляет ≤ 10 и $\leq 20\%$.^{25, 26} Лучшие результаты были получены при использовании декатионированного высококремнеземистого цеолита HZSM-5 (HЦВК), на котором при $\tau \approx 4.5$ с селективность по метантиолу достигала 5–40%, а по диметилсульфиду — 50–93%. Активность декатионированных цеолитов авторы^{25, 26} связывают с присутствием в них кислотных OH-групп, играющих роль каталитически активных центров. При тиолировании этанола и пропанола-1 на HNaY и HЦВК (350°C, $M = 1–4$, $\tau \approx 6.7$ с, $x = 70 \div 85\%$) выходы тиолов не достигали 1 мол. %; качественно в продуктах превращения этанола были обнаружены этантиол и диэтилсульфид, а в продуктах превращения пропанола-1 — пропантиол-1, дипропилсульфид и следы пропантиола-2, этантиола

Таблица 2. Взаимодействие спиртов с сероводородом на Al₂O₃

Спирт	T , °C	M	τ , с	x , %	S , %				Ссылки
					тиол	сульфид	эфир	алкен	
Метанол	370	1	3	100	37	63	0	0	17
	370	10.8	3	100	88	12	0	0	17
	350	2	~6	97	50	50	0	0	14
	360	1.6	0.06	86	40	35	24	0	11
	360	0.6	0.2	85	6	81	12	0	12
Этанол	317	2.9	5.6	93	46	2	13	39	3
	350	4.5	~7.3	99	78	—	—	—	18
Пропанол-1	290	2	0.1	< 10	15	0	32	20	5
Бутанол-1	300	10	0.12	100	36	0	0	64	15
Октанол-1	317	7.7	7.2	100	34	0	—	7	4
Пропанол-2	300	5	0.14	—	< 5	—	—	—	19

и диметилсульфида.²⁷ Низкая селективность обусловлена протеканием с высокой скоростью дегидратации спиртов с выделением алкенов. В присутствии НЦВК бутанол-1 даже при большом избытке сероводорода ($M = 10$) претерпевает только дегидратацию с выделением бутенов-1 и -2 (300°C, $M = 10$, $\tau = 0.003 \div 0.025$ с, $x = 26 \div 90\%$).¹⁵

Для сравнения каталитических свойств цеолитов было выполнено кинетическое исследование реакции метанола с сероводородом.^{28,29} Оказалось, что скорость и селективность процесса зависят от глубины конверсии метанола ($x = 20 \div 90\%$) и концентраций реагентов в интервале 38–62 об.%. Были установлены ряды активности и селективности исследованных цеолитов. Например, при 360°C, $x = 50\%$, $M = 0.6$ и 1.6 скорость превращения метанола (w , ммоль $\cdot$ г⁻¹ $\cdot$ ч⁻¹, первая цифра в скобках отвечает $M = 0.6$, вторая — $M = 1.6$) изменяется в ряду

НЦВК (175; 280) > HNaY (61; 92) >

> NaX (27; 52) > NaY (3; 7).

Ниже приведены данные по селективности этих катализаторов.

Катализатор	NaX	NaY	HNaY	НЦВК
$S_{MeSH}, \%$	60–88	69–76	8–16	5–20
$S_{Me_2S}, \%$	36–24	38–12	32–36	86–80

Закономерности изменения каталитических свойств в зависимости от состава цеолитов авторы^{28,29} объясняют различием кислотно-основных характеристик поверхности катализаторов. Сила и концентрация активных центров цеолитов и других катализаторов (табл. 3) были определены в работах^{11,12,29–32} на основании анализа ИК-спектров адсорбированных молекул-зондов. Для тестирования протонных центров использовали аммиак и пиридин, льюисовских кислотных центров — оксид углерода, основных центров — дейтерохлороформ.³³ Основываясь на данных, приводимых в табл. 3, авторы^{28,29} объясняют высокую активность декаатионированных цеолитов и их селективность по диметилсульфиду большим содержанием на поверхности сильных кислотных центров. Пониженную активность NaX по сравнению с декаатионированными формами цеолитов (в данных условиях в 2–10 раз) связывают с затрудненной активацией метанола на поверхности, лишенной сильных кислотных центров. Высокая селективность по метантиолу обусловлена протеканием на парных центрах (катионы

Таблица 3. Кислотно-основные свойства катализаторов^{11,12,29–32}

Катализатор ^a	Сила центров, ^b кДж $\cdot$ моль ⁻¹ (концентрация центров, мкмоль $\cdot$ м ⁻²)		
	протонные центры	льюисовские кислотные центры	основные центры
HNaY	≤ 1200 (0.2)	45–55 (0.1)	800–900 (1.0)
HZSM-5	1180 (0.4)	41–55 (0.1)	800–900 (1.1)
NaX	—	20 (3) ^c	800–900 (0.3)
MgO	1560	16 (3.9) ^c	930 (0.7)
SiO ₂	1390 (2.8)	—	< 800
30% H ₃ PO ₄ /SiO ₂	1300 (1.2)	—	< 800
7.5% H ₄ SiW ₁₂ O ₄₀ /SiO ₂	≤ 1180 (1.0)	—	< 800
2.3% Cr ₂ O ₃ /SiO ₂	< 1300 (0.25)	28 (0.4) ^c	800 (2.0)
7% WO ₃ /AlSi	< 1300 (0.74)	56 (0.62)	—
γ -Al ₂ O ₃	1420	34 (2.3); 41 (0.2)	800–900 (4.0)
η -Al ₂ O ₃	—	34 (1.6); 56 (0.1)	800–900
2.3% Cr ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	< 1300 (0.15)	36 (2.4)	900 (2.8)
8.5% WO ₃ /Al ₂ O ₃	< 1300 (0.1)	36 (1.4)	800–900 (1.3)
3% HF/Al ₂ O ₃	1310 (0.25)	42 (2.0)	< 800 (2.4)
20% K ₂ CO ₃ /SiO ₂	—	< 20 ^c	830–930 (2.4)
20% K ₂ WO ₄ /SiO ₂	—	< 20 ^c	830–900 (1.83); 950 (1.2)
5.2% KOH/Al ₂ O ₃	—	29 (1.3)	850 (2.2); 930–950 (1.4)
6.4% K ₂ CO ₃ /Al ₂ O ₃	—	29 (1.6)	860 (2.4); 925–950 (1.4)
3.7% NaOH/Al ₂ O ₃	—	28 (1.1)	860 (1.8); 930–950 (1.2)
15% K ₂ WO ₄ /Al ₂ O ₃	—	31 (0.5)	800–900 (2.9); 925 (0.71)
5% NaOH/Al ₂ O ₃	—	20 (1.4)	850–915 (2.3); 920–960 (1.5)

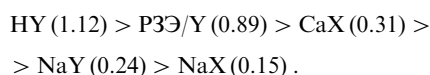
^a Содержание промоторов указано в мас. %.

^b Прочерк означает отсутствие центров.

^c Наличие льюисовского кислотного центра обусловлено присутствием катионов Na, Mg, Cr, K (в остальных случаях — Al³⁺).

натрия – атомы кислорода решетки, соседствующие с катионом) диссоциативной хемосорбции сероводорода с образованием реакционноспособных тиольных групп. Пониженную активность NaY по сравнению с NaX объясняют меньшим содержанием в NaY нелокализованных катионов Na^+ , играющих важную роль в активации сероводорода. Но механизм реакции на NaX и NaY одинаков, поэтому селективность образования метантиола и диметилсульфида на обоих цеолитах близка.

В работах^{25,26} была также исследована активность щелочных форм цеолитов. Повышенную селективность по метантиолу (70–90%) и низкую по диметилсульфиду (5–15%) наблюдали не только на NaX (350°C, $M = 1 \div 4$, $\tau \approx 6$ с, $x = 30 \div 80\%$), но и при замещении части натрия в этом цеолите на Li, K, Cs. Эти же цеолиты в указанных условиях ускоряют реакцию сероводорода с этанолом: при $x = 47 \div 82\%$ селективность по этантиолу равна 17–70%, по диэтилсульфиду — 0–6%, выделяется также этилен, селективность по которому составляет 24–83%.^{24,27,34} В работе³⁵ найдено, что на цеолитах NaX, NaY, CaX, HY и P3Э/Y (цеолит Y с редкоземельными элементами) при взаимодействии этанола с сероводородом образуется только этантиол (350°C, $P = 0.6 \div 3.0$ МПа, $x \leq 5\%$). Скорость реакции (w , ммоль $\cdot$ г⁻¹ $\cdot$ с⁻¹) изменяется в следующем ряду:



Поскольку активность увеличивается при переходе от катионных к декатионированным формам цеолитов, авторы³⁵ сделали вывод, что реакция протекает по ионному механизму и облегчается при наличии на поверхности протонных центров.

По активности в реакции образования этантиола из этанола и сероводорода цеолиты располагаются в ряд



который отражает увеличение электроотрицательности катионов при переходе от лития к калию. Предполагается, что катионы играют роль активных центров, активирующих сероводород и участвующих в образовании кислотных гидроксидных групп, необходимых для активации спирта.²⁴

Реакцию этанола с сероводородом ускоряют цеолиты M^{2+}NaX ($M = \text{Cd}, \text{Zn}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$).^{36,37} Выход серосодержащих продуктов зависит от температуры и соотношения $\text{H}_2\text{S}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Так, на ZnNaX при 300°C, $M = 2$, $\tau \approx 6$ с, $x = 100\%$ селективность образования этантиола равна 20%, диэтилсульфида — 80%, а при 350°C и $M = 1$ — соответственно 7 и 40%. Реакция осложняется дегидратацией этанола с выделением этилена. По мнению авторов,^{36,37} активными центрами системы M^{2+}NaX в реакции тиолирования этанола являются кислотные OH-группы, возникающие при диссоциативной хемосорбции сероводорода на катионах и сопряженных с ними основных центрах. Селективность образования диэтилсульфида повышается с ростом силы протонных центров:



Побочная реакция дегидратации этанола протекает с участием кислотно-основных центров цеолита M^{2+}NaX .

Взаимодействие пропанола-1 с сероводородом на NaX приводит к образованию пропантиола-1 с выходом 10–20%, в небольшом количестве получают этантиол и диметилсульфид (350°C, $\tau \approx 6$ с, $M = 1 \div 4$). На NaY выход пропантиола-1 в этих условиях составляет менее 2 мол.%. Тиолирование сопровождается разложением пропанола-1 с выделением пропилена.²⁷ При взаимодействии пропанолов-1 и -2 с сероводородом на цеолитах M^{2+}NaX ($M = \text{Cd}, \text{Zn}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$) преобладает дегидратация спирта с выделением пропилена. Суммарная селективность по тиолу и сульфиду

Таблица 4. Синтез алкантиолов из спиртов и сероводорода в присутствии катионных форм цеолитов

Спирт	Цеолит	T , °C	M	τ , с	x , %	Выход алкантиола, мол. %	Ссылки
Метанол	NaX	350	4	~6	85	65	24, 25
	NaX	360	1.6	4.2	80	66	29
	KNaX	350	2	~6	80	71	25
	NaY	350	4	~6	50	30	25, 26
	NaY	360	1.6	8.4	64	40	29
Этанол	NaX	350	4	~6	95	74	34
	KNaX	350	2	~6	82	52	24
	CdNaX	250	2	~6	85	21	36
	NiNaX	300	2	~6	76	28	36
Пропанол-1	NaX	350	4	~6	70	20	27
	CdNaX	250	4	~6	80	23	38
Пропанол-2	CdNaX	250	4	~6	80	10	38
Бутанол-1	NaX	300	10	21	83	35	15

(с преобладанием первого) составляет 2–36% (350°C, $M = 1 \div 4$, $x = 10 \div 90\%$).^{27,38} Предполагается, что в процессе тиолирования участвуют кислые OH-группы и катионные центры цеолитов. При высокой концентрации сильных протонных центров на поверхности цеолита увеличивается вклад побочной реакции дегидратации спирта.

Взаимодействие бутанола-1 с сероводородом было исследовано¹⁵ в присутствии цеолита NaX. Продуктами реакции являются бутантиол-1 и бутены, которые образуются с селективностью 40 и 60% соответственно (300°C, $M = 10$, $\tau = 0.4 \div 2.1$ с, $x = 27 \div 83\%$).

Таким образом, под действием различных форм цеолитов образуются диалкилсульфиды, а для синтеза алкантиолов более пригодны их катионные формы. Наибольшие выходы алкантиолов, достигнутые в эксперименте, указаны в табл. 4.

3. Нанесенные катализаторы

С практической точки зрения предпочтительно использовать катализаторы, получаемые нанесением активного компонента на носитель, так как при этом расходуется меньше активного вещества, достигается высокая степень его дисперсности и обеспечивается термостойкость катализатора. Это было отмечено уже в ранней работе⁷, авторы которой установили преимущество ThO_2 , нанесенного на пемзу, по сравнению с массивным оксидом. В патентах (см. обзоры^{2,8}) упоминаются катализаторы, которые представляют собой оксиды, сульфиды, соли соединений 1–6 и 8 групп Периодической системы, нанесенные на оксид алюминия, диоксид кремния, алюмосиликат, пемзу, уголь. В более поздних работах, рассматриваемых в данном обзоре, проведено количественное сопоставление нанесенных катализаторов тиолирования спиртов, в ряде случаев на основе кинетических исследований, и определены взаимосвязи каталитических и кислотно-основных свойств катализаторов.

а. Кислотные катализаторы

В реакции метанола с сероводородом катализаторы, полученные модифицированием SiO_2 фосфорной и серной кислотами, так же как и сам носитель, обладают низкой активностью. Так, на образце $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{SiO}_2$ конверсия метанола была ниже 1% и не образовывались серосодержащие продукты (350°C, $M = 0.5 \div 2.0$, $\tau \approx 10$ с).¹⁴ На катализаторе

Таблица 5. Активность и селективность нанесенных кислотных катализаторов в реакции метанола с сероводородом при 360°C, $x = 80\%$ и концентрации метанола 38–62 об. %^{11, 12, 30}

Катализатор	$M = 0.6$			$M = 1.6$		
	w , ммоль · г ⁻¹ · ч ⁻¹	S , %		w , ммоль · г ⁻¹ · ч ⁻¹	S , %	
		метантиол	диметилсульфид		метантиол	диметилсульфид
HSiW/SiO ₂	—	—	—	21	49	51
Cr ₂ O ₃ /SiO ₂	5	40	60	—	—	—
WO ₃ /SiO ₂	12	23	74	21	46	43
WO ₃ /AlSi	—	—	—	102	43	49
γ -Al ₂ O ₃	340	15	54	637	37	35
Cr ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	460	10	80	832	22	50
MoO ₃ /Al ₂ O ₃	330	20	70	767	53	47
V ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃	400	40	40	661	54	31
WO ₃ /Al ₂ O ₃	214	2	70	547	51	37
HF/Al ₂ O ₃	307	4	20	1338	34	51
B ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	—	—	—	554	41	47
H ₂ SO ₄ /Al ₂ O ₃	—	—	—	612	37	38

30% H₃PO₄/SiO₂ при 360°C, $M = 1$ и $\tau \approx 25$ с селективность по метантиолу и диметилсульфиду составляла 1 и 10% соответственно при скорости расходования метанола 5 ммоль · г⁻¹ · ч⁻¹, а при увеличении τ до 42 с и $M = 0.6$ степень превращения x достигала 100%, а селективность по диметилсульфиду — 25%.^{11, 12} По мнению авторов,^{11, 12} активность катализаторов такого типа обусловлена присутствием на их поверхности протонных центров, но низкая кислотность H₃PO₄/SiO₂, как и низкая кислотность SiO₂ (см. табл. 3), делает тиолирование неэффективным.

В работе¹⁹ установлено, что при повышенном давлении на катализаторе H₃PO₄ (50–85 мас. %)/кизельгур происходит реакция сероводорода со спиртом, но при этом преимущественно образуется изомерный тиол. Например, из пропанола-1 вместо пропантиола-1 образуется пропантиол-2 с выходом 41% (276°C, $P = 0.9 \div 1.0$ МПа, $M = 6$, $\tau = 0.14$ с); при взаимодействии сероводорода с додеканолом-1 был получен только додекантиол-2 (350°C, $P = 1.2$ МПа, $M = 4$); пропанол-2, бутанол-2 и пентанол-2 при взаимодействии с сероводородом превращаются в соответствующие алкантиолы-2 с выходами 37–63% (175–300°C, $P = 0.9 \div 1.0$ МПа, $M = 4 \div 5$, $\tau \approx 0.14$ с).¹⁹

В реакции метанола с сероводородом более эффективными оказались нанесенные на диоксид кремния гетерополи-кислоты с анионом кеггиновского типа, такие как кремне-вольфрамовая кислота H₄SiW₁₂O₄₀ (HSiW) и фосфорновольфрамовая кислота H₃PW₁₂O₄₀ (HPW), содержащие на поверхности очень сильные протонные центры^{11, 13} (см. табл. 3). Так, при 360°C, $M = 1.6$ и $x = 80\%$ на катализаторе 7.5% HSiW/SiO₂ селективность по метантиолу и диметилсульфиду составила 49 и 51% соответственно. Увеличение концентрации HSiW до 25 мас. % приводит к увеличению селективности по диметилсульфиду до 80%. На катализаторе 30% HPWSiO₂ в указанных условиях селективность по метантиолу была равна 70%, а по диметилсульфиду — 24%, что отличается от результатов, полученных на массивной HPW, на которой селективность по метантиолу и диметилсульфиду равнялась 16 и 64% соответственно. Увеличение почти на порядок активности нанесенной гетерополи-кислоты по сравнению с SiO₂ и H₃PO₄/SiO₂ объясняется повышенной протонной кислотностью. Различная селективность образования продуктов тиолирования на нанесенной и массивной HPW обусловлена понижением силы протонных центров гетеро-

поликислоты на носителе. Но в реакции сероводорода с высшими спиртами гетерополи-кислоты оказываются мало-эффективными катализаторами. Так, в реакции пропанола-2 с сероводородом катализатор HPW/SiO₂, как и массивная HPW, практически неактивен:³⁸ при 250°C, $M = 4$ и $\tau \approx 6$ с конверсия спирта была ниже 1%. В реакции сероводорода с бутанолом-1 на образце 25% HSiW/SiO₂ происходит только дегидратация спирта с выделением бутенов-1 и -2 (300°C, $M = 10$, $\tau = 0.04 \div 5.40$ с, $x = 38 \div 100\%$).¹⁵

Реакцию метанола с сероводородом ускоряют оксиды переходных металлов, нанесенные на SiO₂ или AlSi и имеющие на поверхности сильные протонные центры, слабые льюисовские кислотные центры и основные центры умеренной силы (см. табл. 3). По каталитическим свойствам эти образцы мало отличаются от протонодонорного катализатора HSiW/SiO₂ (табл. 5).

Варьированием условий проведения реакции (360°C, $M = 0.6 \div 1.6$, $\tau = 4 \div 7$ с, $x = 80 \div 95\%$) в присутствии нанесенных на SiO₂ оксидов Cr, Mo и W не удалось получить метантиол с выходом более 40, а диметилсульфид — 60 мол.%.^{11, 12} Высшие спирты трудно взаимодействуют с сероводородом. Так, даже в избытке сероводорода бутанол-1 на Cr₂O₃/SiO₂ превращается в бутантиол-1 и бутены, селективность образования которых составляет 20 и 80% соответственно (300°C, $M = 10$, $\tau = 0.36 \div 7.90$ с, $x = 20 \div 92\%$).¹⁵

В работах^{11, 12} была исследована реакция метанола с сероводородом на катализаторах, полученных введением в Al₂O₃ кислотных добавок (борной, серной, фтористоводородной кислот, кислотных оксидов Cr, V, Mo, W). Эти катализаторы по селективности были близки к кислотному катализатору HSiW/SiO₂, однако они в 25–50 раз превосходят последний по активности. По своим каталитическим свойствам кислотные алюмооксидные катализаторы не сильно отличаются от чистого оксида алюминия. Некоторые данные на этот счет содержатся в табл. 5. По мнению авторов,^{11, 12} это обусловлено близостью кислотно-основных характеристик их поверхности. Как следует из табл. 3, на поверхности Al₂O₃ содержатся сильные льюисовские кислотные центры и основные центры средней силы, имеются также слабые протонные центры. Модифицирование Al₂O₃ кислотными добавками приводит к увеличению силы льюисовских кислотных центров, обусловленных присутствием Al³⁺, снижению основности образца, а также к появлению сильных

протонных центров; возможно, в качестве активных центров могут выступать и имеющиеся на поверхности образцов, содержащих оксиды Cr, Mo, W на Al_2O_3 , слабые льюисовские кислотные центры (катионы).

Увеличение кислотности алюмооксидных катализаторов приводит к росту скорости превращения метанола в расчете на 1 г катализатора.^{11,12} Скорость реакции, отнесенная к одному льюисовскому кислотному центру, растет с увеличением силы этих центров. Уменьшение основности катализатора, например путем введения фтористоводородной кислоты в Al_2O_3 , снижает селективность образования продуктов тиолирования метанола и способствует образованию диметилового эфира (360°C , $M = 0.6$, $x = 80\%$).

С увеличением содержания оксидов переходных металлов на Al_2O_3 растет активность катализатора, а селективность изменяется мало. Как следует из данных,^{11,12} кислотные алюмооксидные катализаторы недостаточно селективны по метантиолу: в присутствии нанесенных на Al_2O_3 оксидов хрома, молибдена и вольфрама, а также серной, фтористоводородной и борной кислот выход метантиола из метанола и сероводорода не превышает 50 мол.% (360°C , $M = 1.6$, $\tau = 0.12\text{--}1.10$ с, $x = 80\div 100\%$). В то же время на этих катализаторах селективно образуется диметилсульфид, выход которого равен 80–95 мол.% (360°C , $M = 0.6$, $\tau = 0.5\div 3.0$ с, $x = 80\div 100\%$).

В работе³⁹ найдено, что среди катализаторов, содержащих оксиды Cu, Cr, Co, Ni, Th, Mg на Al_2O_3 , наиболее эффективны в отношении образования диметилсульфида из метанола и сероводорода образцы, модифицированные 0.11 мас.% хрома или 0.22 мас.% меди; в их присутствии выход диметилсульфида составляет 90–97 мол.%, а метантиола 2–3 мол.% (400°C , $M = 0.6$, $\tau = 6.2$ с).

Реакция сероводорода с гомологами метанола на кислотных алюмооксидных катализаторах изучена меньше. В реакции тиолирования пропанола-1 на катализаторе 3.7% $\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ образуются пропантиол-1, пропилен и дипропиловый эфир с селективностью 24–29, 13–17.5 и 26.7–31.5% соответственно ($250\text{--}270^\circ\text{C}$, $M = 4.7$, $\tau = 0.1\div 2.0$ с, $x \leq 10\%$).⁴⁰ В присутствии Al_2O_3 , модифицированного оксидами Ti и Zr, выход додекантиола-1 из додеканола-1 и сероводорода при $200\text{--}400^\circ\text{C}$ не превышал 12 мол.%.²² Массивная HPW, неактивная в тиолировании пропанола-1, приобрела активность после нанесения ее в количестве 16–44 мас.% на $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$: выход пропантиолов-1 и -2 из пропанолов-1 и -2 достигал 20 мол.% (250°C , $M = 4$, $\tau \approx 6$ с, $x = 35\div 75\%$).³⁸ Но возможно, что активность этого катализатора лишь частично связана с присутствием гетерополикислоты, так как последняя разрушается при контакте с носителем.³⁰

6. Основные катализаторы

Модифицирование носителя соединениями щелочных металлов приводит к получению катализаторов, которые обладают пониженной активностью, низкой селективностью по диалкилсульфиду, но высокой селективностью в образовании алкантиола. Это было отмечено уже в ранних работах, посвященных тиолированию метанола.^{2–4,8} В одинаковых условиях (400°C , $M = 2$, $\tau = 5.5$ с, $x = 70\div 80\%$) селективность образования метантиола на модифицированном щелочью оксиде алюминия в 1.2 раза выше, чем на непромотированном Al_2O_3 , а селективность по диметилсульфиду ниже в 2.4 раза. В реакциях сероводорода с этанолом (400°C , $M = 2$, $\tau = 5.6$ с, $x = 70\div 90\%$) и с октанолом-1 (317°C , $M = 2.9$, $\tau = 5.6$ с, $x = 83\div 91\%$) происходят аналогичные изменения: селективность по алкантиолу на алюмокалийвольфраматыном образце в 1.4–2.3 раза выше, чем на чистом Al_2O_3 , а селективность по диалкилсульфиду значительно ниже.⁴ В реакции пропанола-1 с сероводородом оксид алюминия с добавками оксидов калия или натрия на порядок

менее активен, чем чистый Al_2O_3 ; селективность образования пропантиола-1 составляет 15% и 34–80% соответственно на чистом Al_2O_3 и на оксиде, модифицированном различными количествами щелочей (290°C , $M = 2$, $x \leq 10\%$).⁴⁰

Подробно изучено взаимодействие метанола с сероводородом на носителях, модифицированных гидроксидами, карбонатами и вольфраматами калия или натрия.^{31,41–45} Скорость превращения метанола и селективность по диметилсульфиду на этих катализаторах низка, а селективность по метантиолу — высока. Активность катализаторов обусловлена присутствием на их поверхности определенных кислотно-основных центров. В отличие от SiO_2 , содержащего в основном слабые протонные центры, в SiO_2 с добавками соединений калия протонных центров нет, имеются слабые льюисовские кислотные центры (по-видимому, катионы щелочных металлов) и сильные основные центры (см. табл. 3). По сравнению с чистым диоксидом кремния активность щелочных образцов при 360°C увеличивается в 1.5–4.0 раза, селективность по метантиолу повышается от 25 до 70–98%, а селективность по диметилсульфиду остается низкой (2–15%). Промотирующий эффект щелочной добавки к SiO_2 тем больше, чем выше содержание калия или натрия в диоксиде кремния. При одинаковом атомном содержании калия активность, например, $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{SiO}_2$ в 2 раза выше, чем $\text{K}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$, но на вольфраматыном образце несколько более селективно образуется метантиол.

Кислотно-основные характеристики оксида алюминия при внесении щелочной добавки также изменяются (см. табл. 3): уменьшается число или происходит исчезновение имеющихся в Al_2O_3 слабых протонных центров, снижается концентрация и сила льюисовских кислотных центров (Al^{3+}), вероятно, появляются также слабые льюисовские кислотные центры — катионы щелочного металла. Кроме того, наряду с имеющимися в Al_2O_3 основными центрами умеренной силы возникает большое количество сильных основных центров.

Введение щелочных добавок в Al_2O_3 увеличивает активность катализатора в реакции тиолирования метанола в большей степени, чем введение их в SiO_2 . Это обусловлено наличием на поверхности алюмооксидных образцов ионов Al^{3+} , являющихся более сильными льюисовскими кислотными центрами, чем катионы щелочных металлов.

Изменение кислотно-основных свойств Al_2O_3 при модифицировании его щелочами приводит, в свою очередь, к изменению каталитических свойств. Так, введение щелочной добавки в Al_2O_3 снижает активность катализатора по метантиолу по сравнению с чистым Al_2O_3 на 1–1.5 порядка, а по диметилсульфиду на 2–4 порядка. В связи с этим селективность по метантиолу повышается от 35–50% на Al_2O_3 до 98% на модифицированном катализаторе, а по диметилсульфиду — резко снижается. Влияет на каталитические свойства и содержание щелочной добавки: с увеличением концентрации промотора активность и селективность Al_2O_3 по диметилсульфиду падают, а селективность по метантиолу растет.

Близость кислотно-основных свойств образцов с одинаковым атомным содержанием щелочного металла на Al_2O_3 обеспечивает и практически одинаковую их активность при $360\text{--}500^\circ\text{C}$.^{31,42,45} Более сильное влияние оказывает природа аниона: из образцов, содержащих калий на Al_2O_3 , наибольшей активностью обладают карбонатные, наименьшей — вольфраматыные, но последние более селективны по метантиолу. Карбонатные и гидроксидные образцы проявляют повышенную активность в отношении образования продуктов разложения — метана и оксидов углерода. Эти различия связаны с кислотно-основными свойствами поверхности. Из табл. 3 следует, что образцы $\text{KOH}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{NaOH}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ мало различаются по концентрации и силе льюисовских кислотных центров. В карбонатных и гидроксидных образцах имеются и очень сильные основные центры. В то же время в наиболее селективном по метантиолу вольфраматыном катализаторе⁴⁴ имеются более сильные

основные центры, чем в этих образцах. Каталитические свойства не зависят от природы вольфрамотного промотора. Так, катализаторы, полученные введением в Al_2O_3 гепта-, додека-, мета- и нормального вольфрамата Na, проявляют примерно одинаковую активность в реакции метанола с сероводородом.⁴³ Наиболее селективен по метантиолу образец, в котором атомное соотношение щелочной металл:вольфрам равно 2:1. Близость каталитических свойств образцов, полученных пропиткой Al_2O_3 растворами мономерного нормального вольфрамата и различными полиядерными оксокомплексами вольфрама, является следствием формирования однотипных поверхностных соединений.

Тиолирование гомологов метанола в присутствии Al_2O_3 , модифицированного щелочными добавками, происходит при более низкой температуре. Селективность образования алкантиолов из первичных спиртов достаточно велика (80–90%) даже при высокой конверсии спирта, но она понижается при тиолировании вторичных спиртов, так как протекают побочные реакции образования алкенов, эфиров и др. Так, при взаимодействии этанола с сероводородом на 10% $\text{K}_2\text{WO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ селективность по этантиолу и диэтилсульфиду равна 93–78 и 2.5–3.6% соответственно (289–382°C, $M = 2$, $x = 60 \div 83\%$).⁴ При взаимодействии октанола-1 с сероводородом на этом же катализаторе селективность образования октантиола-1 составляет 99–74% (235–318°C, $M = 7.7$, $x = 48 \div 100\%$); реакция сопровождается выделением алкена.⁴ В реакции бутанола-1 с сероводородом на Al_2O_3 , модифицированном калием, селективность по бутантиолу-1 была равна 92–98%, в качестве побочного продукта образовывался бутен-1 (300°C, $M = 10$, $\tau = 1.2 \div 12.1$ с, $x = 30 \div 95\%$).¹⁵ В реакции додеканола-1 с сероводородом на катализаторе $\text{K}/\text{Al}_2\text{O}_3$ додекантиол-1 был получен с селективностью 47–82%, селективность по додецену составила 7–42%, а селективность по сумме додецилового эфира и додецилсульфида — 2–33% (300–350°C, $M = 2.6 \div 24.0$, $\tau = 0.04 \div 2.50$ с, $x = 15 \div 100\%$).⁴⁶ Вторичный спирт — бутанол-2 — в среде сероводорода на указанных катализаторах в основном дегидратируется с выделением бутена; из серосодержащих веществ образуется только бутантиол-2 с селективностью 11–26% (275–300°C, $P = 0.1 \div 0.3$ МПа, $M = 4$, $\tau = 0.3 \div 0.9$ с, $x = 59 \div 71\%$).⁴⁷

Итак, состав катализаторов оказывает большое влияние на скорость взаимодействия спиртов с сероводородом и на направление превращения. Варьируя тип кислотно-основных центров и их содержание на поверхности, можно получить активный и селективный катализатор тиолирования. Целенаправленный поиск таких катализаторов облегчается, если известен механизм реакции.

III. Механизм тиолирования спиртов сероводородом

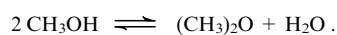
1. Пути образования продуктов реакции

Знание маршрутов реакции имеет важное значение для регулирования селективности процесса. Наиболее подробно этот вопрос выяснен на примере взаимодействия метанола с сероводородом.

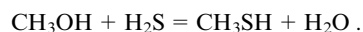
Предполагается,^{25, 26, 28, 29} что на цеолитах NaX, NaY, HNaY, HЦВК продукты тиолирования метанола и диметиловый эфир образуются независимыми путями из метанола. В ряде случаев, например, на AlSi и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (как чистом, так и модифицированном HF, B_2O_3), селективность образования диметилового эфира при малых глубинах конверсии метанола была намного выше суммарной селективности по метантиолу и диметилсульфиду.^{11, 12, 17} Это дало основание заключить, что последние формируются в результате взаимодействия сероводорода с диметиловым эфиром, образовавшимся при дегидратации метанола.

Пути образования метантиола и диметилсульфида могут различаться. В работах^{25, 26, 29} предполагалось, что на цеолитах они получаются по независимым маршрутам. Но преобладает мнение, что диметилсульфид является вторичным продуктом, возникающим из метантиола.

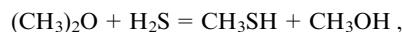
Наиболее достоверные выводы о путях образования продуктов из метанола и сероводорода на различных катализаторах были сделаны на основе кинетических исследований.^{11, 12, 30, 31, 45, 48, 49} Первичным кислородсодержащим продуктом, возникающим из метанола, является продукт его дегидратации — диметиловый эфир:



Диметиловый эфир, а также исходный метанол могут подвергаться разложению с выделением оксидов углерода и метана.⁵⁰ Рост селективности по метантиолу с уменьшением конверсии метанола позволил заключить, что метантиол является первичным серосодержащим продуктом взаимодействия метанола с сероводородом:

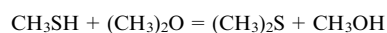
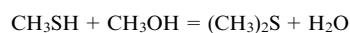


Однако возможна и реакция сероводорода с диметиловым эфиром



например, на оксидах и сульфидах Al, K, W, Mo.^{2, 4, 45, 48, 49, 51, 52} Скорости превращения метанола и диметилового эфира, а также селективности образования метантиола в среде сероводорода в близких условиях сопоставимы по величине.^{45, 48, 49} На разных катализаторах сероводород в реакции с метанолом расходуется только на образование метантиола и диметилсульфида, и поэтому его конверсия равна суммарному выходу этих продуктов.

Метантиол, образовавшийся с участием сероводорода и метанола, может претерпевать различные превращения, в частности, с образованием диметилсульфида. На формирование последнего из метантиола указывает ряд экспериментальных фактов.^{45, 49, 53} Так, с ростом конверсии реагентов (метанола, диметилового эфира, сероводорода) снижается селективность по метантиолу и увеличивается — по диметилсульфиду. При добавлении метантиола к исходной реакционной смеси скорость образования диметилсульфида увеличивается. Косвенным доказательством служит также протекание на катализаторах, ускоряющих взаимодействие метанола с сероводородом, селективной реакции синтеза диметилсульфида разложением метантиола в гелии или реакций метантиола с метанолом или диметиловым эфиром. Однако, хотя селективность по диметилсульфиду в данных реакциях растет с увеличением конверсии реагентов, даже при полном превращении последних она не достигает 100%, что связано с протеканием обратимой реакции диметилсульфида с сероводородом. Катализаторы, активные в реакции метанола с сероводородом или метантиолом, ускоряют и это взаимодействие.^{54, 55} Приведенные экспериментальные данные показывают, что с участием метантиола протекают следующие реакции:

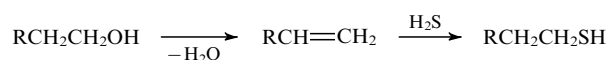


При большом времени контакта и повышенной температуре происходит частичное разложение метантиола и диметилсульфида с выделением метана и отложением на поверхности кокса.⁵⁴

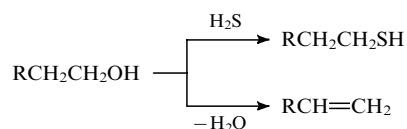
Таким образом, продукты взаимодействия метанола с сероводородом могут образовываться в результате протека-

ния перечисленных ниже реакций на различных катализаторах, состав которых влияет лишь на скорости отдельных стадий. Дегидратация метанола приводит к образованию диметилового эфира. Реакция метанола с сероводородом или, возможно, с диметиловым эфиром дает метантиол, который превращается в диметилсульфид, либо взаимодействуя со второй молекулой метанола или диметилового эфира, либо подвергаясь диспропорционированию. Частичное разложение диметилового эфира и метанола приводит к выделению оксида углерода и метана. Последний является также продуктом деструкции метантиола и диметилсульфида.

В случае тиолирования высших спиртов появляются дополнительные маршруты реакции — разложение исходного спирта и образовавшихся из него серосодержащих продуктов. При взаимодействии сероводорода с этанолом и пропанолами-1 и -2 на цеолитах, как находящихся в натриевой форме, так и декатионированных, основными продуктами реакции являются соответствующий тиол и алкен. Предполагается^{27,36} протекание консекитивной реакции: спирт дегидратируется с выделением алкена, который затем, реагируя с сероводородом, дает тиол

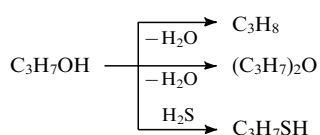


Но авторы не исключают и возможность параллельного образования тиола и алкена.



Небольшие количества этантиола и диметилсульфида, образующиеся в этой реакции, по мнению авторов,^{27,36} возникают при взаимодействии сероводорода с продуктами разложения пропанола.

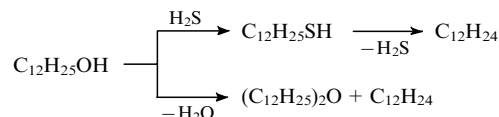
На основе кинетического исследования⁵ было сделано заключение, что в присутствии Al_2O_3 пропанол-1 в среде сероводорода претерпевает превращения по трем независимым направлениям:



В реакции сероводорода с бутанолом-1 на катализаторах NaX , MgO , Al_2O_3 , $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ не образуются дибутиловый эфир и дибутилсульфид, а выделяются только бутантиол-1 и бутены (в основном бутен-1), селективность по которым не зависит от глубины конверсии бутанола.¹⁵ На этом основании предполагается, что продукты превращения бутанола-1, как и пропанола-1 (см.⁵), получают независимыми путями из исходного спирта. Однако учитывая более высокую скорость каталитического разложения алкантиолов и диалкилсульфидов по сравнению со спиртами^{27,46,56} и ее возрастание с увеличением молекулярного веса,^{57–59} нельзя исключить, что бутены появляются при разложении не только спирта, но и образующихся из него продуктов тиолирования.

Пути образования продуктов реакции додеканола-1 с сероводородом на оксиде алюминия, модифицированном щелочью, исследованы в работе⁵⁶. Главными продуктами являются додекантиол-1 и додецен, суммарный выход додецилового эфира и додецилсульфида не превышает 5 мол.%. Селективность по додекантиолу-1 остается примерно постоянной при $x \leq 60\%$ и снижается при большей глубине

конверсии. Это обусловлено тем, что разложению подвергается в основном додекантиол, а не исходный спирт, о чем свидетельствует характер зависимости селективности образования продуктов конверсии додеканола-1, а также увеличение выхода додецена при добавке додекантиола-1 к исходной смеси и данные по разложению додеканола-1 в атмосфере гелия и додекантиола-1 в среде сероводорода. В основном протекает консекитивный процесс образования и разложения додекантиола-1, а доля параллельной реакции дегидратации спирта невелика:



2. Взаимосвязь каталитических и кислотно-основных свойств

Кислотно-основные свойства поверхности катализаторов влияют не только на их активность в реакции спирта с сероводородом с образованием алкантиола и диалкилсульфида (см. выше), но и на скорость отдельных стадий процесса. Это было установлено в результате детального исследования синтеза метантиола или диметилсульфида из метанола и сероводорода, реакций образования диметилсульфида путем диспропорционирования метантиола и его взаимодействия с метанолом.^{11,12,28–31,53,54,60} Полученные результаты позволили заключить, что все эти реакции ускоряются катализаторами, которые обладают как протонными, так и льюисовскими кислотными центрами. При этом активность катализатора, отнесенная к одному центру, увеличивается с повышением силы кислотного центра.^{11,12,60} Для разных реакций характерны одинаковые закономерности изменения активности в зависимости от природы и

Таблица 6. Скорость образования метантиола и диметилсульфида на катализаторах с различными кислотно-основными свойствами

Катализатор	Скорость образования, $\text{мкмоль} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$			
	метантиола ^a	диметилсульфида		
		см. ^b	см. ^c	см. ^d
$\text{H}_3\text{PO}_4/\text{SiO}_2$	0.22	18	—	3
HSiW/SiO_2	28	30	17	34
NaX	46	10	5	10
MgO	33	—	—	20
$\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$	37	8	12	12
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	715	4066	800	3200
$\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$	1137	869	—	2000
$\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	1126	1269	1000	2720
$\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$	863	—	270	1900
$\text{NaOH}/\text{Al}_2\text{O}_3$	44	3	6	10
HNaY	8.4	24	91	8
HZSM-5	112	300	200	600

^a Метантиол образуется по реакции $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{S}$ ($T = 360^\circ\text{C}$, $[\text{CH}_3\text{OH}] = 17 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{S}] = 28 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$, $x = 80\%$, $M = 1.6$).^{11,29} ^b $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{S}$ ($T = 360^\circ\text{C}$, $M = 0.6$, $[\text{CH}_3\text{OH}] = 28 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{S}] = 17 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$, $x = 80\%$).^{11,12,29} ^c $\text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_3\text{SH}$ ($T = 350^\circ\text{C}$, $[\text{CH}_3\text{SH}] = 3.2 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$, $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1.7 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$, $x = 50\%$).⁵³ ^d $2\text{CH}_3\text{SH} \rightleftharpoons (\text{CH}_3)_2\text{S} + \text{H}_2\text{S}$ ($T = 350^\circ\text{C}$, $[\text{CH}_3\text{SH}] = 2 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$, $x = 20\%$).⁶⁰

силы центров. Это иллюстрируют приведенные в табл. 6 результаты определения активности катализаторов в различных реакциях синтеза метантиола и диметилсульфида. Учитывая имеющиеся данные о кислотно-основных свойствах катализаторов (см. табл. 3), можно заключить, что реакции идут под действием как протонных, так и льюисовских центров. Катализатор со слабыми протонными центрами ($\text{H}_3\text{PO}_4/\text{SiO}_2$) проявляет низкую активность в образовании метантиола и диметилсульфида. Лучшими показателями обладают катализаторы с сильными протонными центрами (HSiW/SiO_2). Активность катализаторов, имеющих слабые льюисовские кислотные центры (NaX , MgO , $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$), находится примерно на том же уровне, что и катализаторов с сильными протонными центрами. Активность алюмооксидных катализаторов, содержащих сильные льюисовские кислотные центры, значительно выше, чем катализаторов с сильными протонными центрами. Поэтому активность протонодонорных образцов, в которых имеется даже небольшое количество сильных льюисовских кислотных центров (декаатионированные цеолиты), выше активности «чисто» протонодонорного образца.

Эффективность катализаторов с сильными льюисовскими кислотными центрами на поверхности обусловлена присутствием сопряженных с ними основных центров, которые участвуют в активации как спирта, так и сероводорода. Подавление основных центров даже при некотором увеличении силы кислотных центров (например, при введении в Al_2O_3 фтористоводородной кислоты) приводит к снижению общей активности и избирательности катализатора в отношении образования продуктов тиолирования.¹² Авторы работ^{11, 12, 28–31, 53, 54, 60} установили, что с увеличением силы основных центров и снижением силы кислотных центров (например, при модифицировании носителя щелочью) снижается как общая активность катализатора во всех указанных реакциях, так и их активность в отношении образования диметилсульфида. В реакции сероводорода с метанолом при этом увеличивается селективность по метантиолу. Активным и селективным катализатором синтеза диметилсульфида из метанола и сероводорода или метантиола является катализатор, содержащий сильные льюисовские кислотные центры и основные центры умеренной силы (например, Al_2O_3 , модифицированный кислотными добавками, или декаатионированный высококремнеземистый цеолит).

Поскольку тип, концентрация и сила активных центров одинаково влияют на активность катализаторов во всех указанных выше реакциях, то вывод о путях образования продуктов тиолирования метанола, сделанный на основе кинетических исследований, следует признать справедливым (см. гл. III).

Кислотно-основные свойства поверхности катализаторов влияют на скорость взаимодействия сероводорода с гомологами метанола и на направление их превращения. Так, установлено,¹⁵ что скорость превращения бутанола-1 в избытке сероводорода очень велика на катализаторах с сильными протонными центрами (декаатионированный цеолит, гетерополикислота), а на катализаторах с ослабленными льюисовскими кислотными центрами (NaX , MgO , $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$) она значительно ниже. Наиболее быстро бутанол превращается на Al_2O_3 , имеющем сильные льюисовские кислотные центры и основные центры умеренной силы. Скорость реакции растет с увеличением концентрации и силы кислотных центров на поверхности. Так, скорость превращения бутанола-1, отнесенная к одному кислотному центру, тем выше, чем больше сила этих центров. Но на высокоактивных кислотных катализаторах с большой скоростью протекает разложение бутанола-1 с выделением бутенов, причем скорость этого процесса возрастает с увеличением кислотности поверхности. Дополнительное количество бутенов, вероятно, появляется вследствие разложения возникших серосодержащих веществ. В связи с этим на

кислотных катализаторах затруднено образование продуктов тиолирования бутанола-1 сероводородом: дибутилсульфида совсем не обнаружено, а селективность по бутантиолу-1 низка. В присутствии катализаторов с сильными основными центрами и ослабленными льюисовскими кислотными центрами (например, $\text{K}/\text{Al}_2\text{O}_3$) в основном образуется бутантиол-1. Понижение селективности образования продуктов тиолирования в присутствии кислотных катализаторов и увеличение селективности образования алкантиола на основных катализаторах наблюдается также в реакциях сероводорода с этанолом, пропанолами-1 и -2 и додеканолом-1 (см.^{2, 3, 5, 24, 27, 36–38, 46}).

3. Адсорбция

Рассматривая механизм тиолирования спиртов сероводородом, необходимо учитывать сведения о строении и реакционной способности промежуточных поверхностных соединений, возникающих при адсорбции на катализаторах реагентов и продуктов их превращения. Эти данные получены в основном методами ИКС, ЯМР и термопрограммированной десорбции (ТПД).

Спирты могут адсорбироваться на поверхности кислотно-основных катализаторов^{61, 62} в молекулярной форме за счет взаимодействия атома кислорода спирта с протонным или льюисовским кислотным центром катализатора и атома водорода спиртовой гидроксигруппы с основным центром поверхности. Разложение спирта в молекулярно адсорбированной форме приводит к образованию на поверхности гидроксидных и алкоксидных групп. Последние могут дополнительно образовывать водородную связь с основными центрами катализатора.

Адсорбция диалкилового эфира^{63, 64} на протонодонорных катализаторах при низкой температуре приводит к возникновению водородно-связанной формы с участием протонного центра катализатора и атома кислорода эфира. На катализаторах с парными кислотно-основными центрами образуется координационная связь между атомом кислорода эфира и льюисовским кислотным центром и дополнительная связь между атомом водорода алкильной группы и основным центром. При повышенной температуре эти формы разрушаются с образованием алкоксидных групп на поверхности.

При адсорбции алкантиола на поверхности кислотно-основного катализатора возможно образование ассоциативно связанной формы за счет взаимодействия атома серы алкантиола с кислотным центром катализатора и атома водорода тиольной или алкильной группы с основным центром. Разложение молекулярной формы адсорбированного тиола приводит к появлению на поверхности OH- и RS-групп, а также к выделению сероводорода и алкоксилрованию поверхности.^{1, 58, 65–69}

Диалкилсульфид адсорбируется на поверхности^{1, 65, 67} с участием различных центров. При низкой температуре под действием кислотных OH-групп поверхности происходит протонирование сульфида по атому серы; на льюисовских кислотных центрах образуется донорно-акцепторный комплекс с участием атома серы сульфида; возможна также дополнительная связь атома водорода алкильной группы с основным центром. При повышенной температуре, а также при малом покрытии поверхности поверхностный комплекс разлагается по связи C—S, образуя RS- и RO-группы.

Сероводород адсорбируется на протонодонорных катализаторах лишь ассоциативно:^{70–74} возникает водородно-связанная форма за счет взаимодействия атома серы с протонным центром. На катализаторах с парными льюисовскими кислотно-основными центрами происходит хемосорбция сероводорода. При пониженной температуре и большой степени покрытия поверхности возникает донорно-акцепторная связь между атомом серы и льюисовским кислотным

центром и между атомом водорода сероводорода и основным центром поверхности. С увеличением температуры и снижением покрытия поверхности происходит разрушение первоначальной структуры и на поверхности образуются кислотные OH-группы и фрагменты HS. Возможен разрыв обеих связей H—S в сероводороде с образованием групп S²⁻, при этом возрастает концентрация кислотных OH-групп на поверхности.

4. Элементарные стадии реакции тиолирования

Ввиду легкости диссоциативной хемосорбции спиртов большинство авторов полагает, что реакция тиолирования начинается с образования на поверхности катализатора алкоксидных групп. Это относится к реакциям сероводорода с метанолом на массивных оксидах и сульфидах металлов, нанесенных кислотных и щелочных катализаторах, гетерополикислотах, цеолитах,^{11, 12, 25, 26, 28–31, 75} с этанолом на цеолитах M²⁺+NaX,³⁶ с пропанолами-1 и -2 на NaX, NaY, HNaY, HЦВК²⁷ и Al₂O₃,⁵ с бутанолом-1 на MgO, NaX, Cr₂O₃/SO₂, K/Al₂O₃ и γ-Al₂O₃,¹⁵ с додеканолом-1 на K/Al₂O₃.⁵⁶

Предполагается,^{25, 26, 28, 29} что в процессе взаимодействия метанола с сероводородом на цеолитах участвуют кислотные OH-группы, имеющиеся в исходном декатионированном цеолите или же возникшие вследствие диссоциативной хемосорбции сероводорода на катионных формах цеолитов. Но в работах^{69, 76} установлено, что на натриевых формах цеолитов NaX, NaY может протекать адсорбция метанола с участием катиона натрия. На других катализаторах, не имеющих на поверхности сильных протонных центров (например, массивные оксиды Al, Ti, Mg, Zr, Ce, нанесенные катализаторы основного типа), наиболее вероятно^{14, 45, 61} координация метанола с парными центрами: атом кислорода спирта координирует с льюисовским кислотным центром и атом водорода OH-группы спирта — с основным центром. Последующее разложение ассоциативно связанного метанола приводит к метоксилированию поверхности. Поверхностные метоксидные группы могут испытывать превращения. Так, их взаимодействие со второй молекулой спирта приводит к образованию диметилового эфира. Процессы, протекающие на протонных и парных кислотно-основных центрах поверхности, можно описать следующими схемами (схемы 1–3):

Схема 1

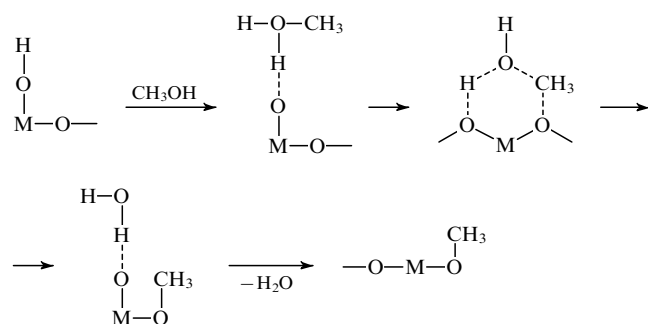
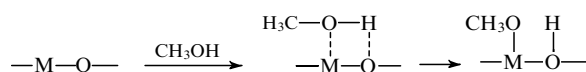
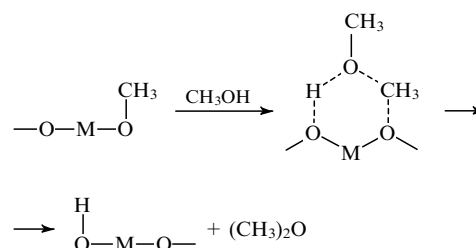


Схема 2



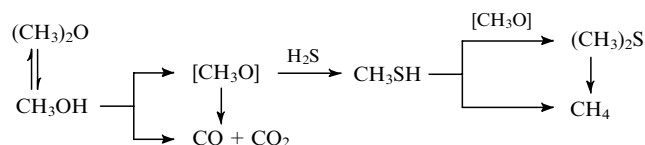
Как уже отмечалось выше, диметиловый эфир может реагировать с сероводородом, давая метантиол и диметилсульфид. Поскольку на различных катализаторах эфир легко диссоциативно хемосорбируется с образованием поверхностных RO-групп, нет оснований предполагать образование метантиола и диметилсульфида непосредственно из диметилового эфира. Обычно его участие в образовании продуктов тиолирования обосновывают уменьшением изби-

Схема 3



рательности по эфиру при увеличении конверсии спирта. Однако это может быть следствием не расходования эфира на образование серосодержащих соединений, а уменьшения поверхностной концентрации CH₃O-групп, взаимодействующих с сероводородом и метантиолом, что приводит к понижению скорости взаимодействия RO-групп со спиртом.²⁹ Наблюдаемое иногда^{77–79} увеличение скорости тиолирования метанола в присутствии диметилового эфира может быть обусловлено дополнительным метоксилированием поверхности.

Постулирована⁴⁵ следующая последовательность каталитических реакций с участием метанола и сероводорода:



В образовании метантиола и диметилсульфида может участвовать как ассоциативно,^{25, 26, 29} так и диссоциативно адсорбированный сероводород.^{45, 49, 80, 81}

Вывод о протекании реакции тиолирования с участием метоксидных поверхностных групп и активированного сероводорода подтвержден исследованиями процесса методами ЯМР и ИКС. Так, в работе¹⁴ найдено, что добавка сероводорода к образцу SiO₂, на котором предварительно был адсорбирован метанол, и последующий нагрев до 350°C приводит к исчезновению в ИК-спектре полос поглощения метокси-групп (1152, 1044 см⁻¹) и появлению полос поглощения метантиола (960, 2845 см⁻¹) и диметилсульфида (980, 1032, 1435, 2980 см⁻¹). В определенных условиях появляются также полосы поглощения метана (3017, 1306 см⁻¹) и возникших при разложении метанола формиатных структур (1372, 1386, 1583 см⁻¹). Аналогичные результаты получены на декатионированном цеолите HNaY,^{25, 26} TiO₂ и Al₂O₃ (см.¹⁴). Напуск сероводорода на низкоактивный катализатор PO₄³⁻/SiO₂ приводит к некоторому уменьшению интенсивности полос поглощения метоксидных групп, но высокая прочность связи с поверхностью практически не позволяет им вступать в реакцию, и в ИК-спектре отсутствуют полосы поглощения серосодержащих соединений.¹⁴

После напуска сероводорода на Al₂O₃, модифицированный соединениями калия или натрия и содержащий предварительно адсорбированный метанол, и нагрева до 200°C в ИК-спектрах уменьшается интенсивность полос поглощения не только CH₃O-групп, но и тиольных групп, связанных с Al³⁺ (в области 2560–2580 см⁻¹); одновременно появляются полосы поглощения адсорбированных метантиола и диметилсульфида.⁴⁵

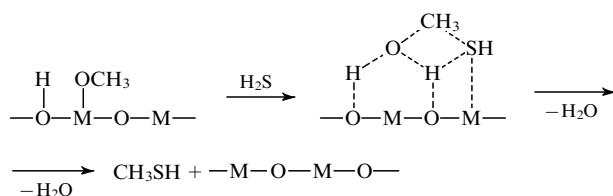
Аналогичные заключения были сделаны на основании исследования реакции метанола с сероводородом методами ЯМР ¹H и ¹³C высокого разрешения в твердом теле.^{49, 82} Например, при напуске сероводорода на образец Al₂O₃ с адсорбированным на нем метанолом после нагрева выше 150°C в спектре ЯМР ¹³C анизотропная линия от CH₃O (δ = 50 м.д.) исчезала и появлялись новые линии от диметилового эфира (δ = 61.9 м.д.), метантиола (δ = 6.7 м.д.) и

диметилсульфида ($\delta = 19.8$ м.д.). После прогрева образца до 400°C в спектре появлялась линия от метана ($\delta = -8.4$ м.д.). На образце NaX кроме того наблюдали уменьшение интенсивности сигнала от адсорбированного сероводорода — молекулярного ($\delta = 1.0$ м.д.) и находящегося с ним в равновесии ($\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{HS}^- + \text{H}^+$) диссоциативно хемосорбированного ($\delta = -3.6$ м.д.).

При взаимодействии сероводорода с NaX, на котором был предварительно адсорбирован диметиловый эфир, в спектре ЯМР ^{13}C наблюдались сигналы от образовавшихся метанола, метантиола и диметилсульфида, одновременно снижалась интенсивность сигнала диметилового эфира.

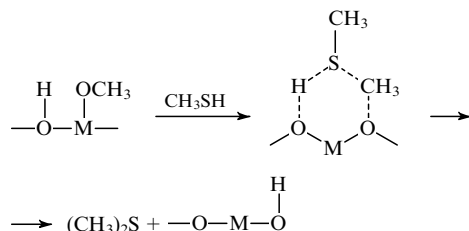
Результаты исследования тиолирования метанола на алюмооксидных катализаторах позволили постулировать следующий механизм.^{45, 49, 80, 81} При взаимодействии метанола с катализатором происходит его диссоциативная хемосорбция, в результате чего поверхность метоксидируется (см. схемы 1, 2). Взаимодействие хемосорбированного сероводорода с метоксидными группами приводит к образованию метантиола (схема 4).

Схема 4



Метоксидные группы реагируют с метантиолом, активированным с участием основных центров поверхности, давая диметилсульфид (схема 5).

Схема 5

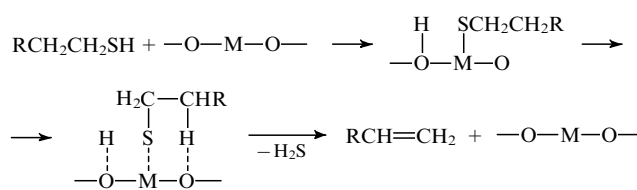


Различие катализаторов по активности и избирательности в отношении образования метантиола обусловлено главным образом тем, в какой форме реагирует сероводород. На протондонорных катализаторах в реакции с CH_3O -группами участвует молекулярный сероводород (из газовой фазы или ассоциативно адсорбированный на поверхности).^{25, 26, 29} На катализаторах, обладающих парными кислотно-основными центрами, с метоксидными группами взаимодействуют возникшие при диссоциативной хемосорбции сероводорода HS-группы, что повышает скорость образования метантиола. Диметилсульфид формируется в результате взаимодействия CH_3O -групп с метантиолом, ассоциативно адсорбированным на основном центре, причем для достижения высокой скорости реакции необходимо, чтобы прочность связи метантиола с поверхностью была оптимальной.⁸⁰

Детальный механизм тиолирования высших спиртов исследован менее подробно. Авторы^{27, 36} считают, что в начальной стадии реакции сероводорода с этанолом и пропанолом-1 на свежем образце цеолита происходит дегидратация спирта с выделением алкена, который затем, реагируя с поверхностными HS-группами, превращается в тиол; при этом из пропанола-1 получается пропантиол-2. На сформированном под влиянием реакционной среды катализаторе реакция протекает через стадию взаимодействия сероводорода с алкоксидными поверхностными группами, в которой

образуются этантиол и пропантиол-1, т. е. предполагается, что механизм тиолирования аналогичен механизму образования метантиола из метанола (см. схему 4). В работах^{15, 56} учитывалась большая вероятность протекания побочных реакций при тиолировании высших спиртов. В частности, появляющиеся при взаимодействии алкоксидных групп с сероводородом алкантиолы и диалкилсульфиды, являясь более сильными основаниями, чем исходные реагенты, могут адсорбироваться преимущественно на активных центрах, разлагаясь при этом с образованием алкилтиогрупп (RS). На катализаторах, имеющих на поверхности основные центры, образуется дополнительная связь между β -атомом водорода RS-группы и основным атомом кислорода поверхности. В результате разложения этого двухточечного поверхностного комплекса происходит элиминирование алкена. Например, элиминирование алкена из алкантиола описывается схемой 6.

Схема 6

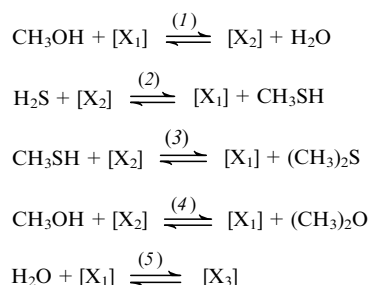


На протондонорных катализаторах, не имеющих основных центров достаточной силы, алкен может выделяться при разложении водородносвязанного ассоциативного комплекса. В результате протекания сходных процессов происходит элиминирование алкена и из алкоксидных поверхностных групп.⁷⁷

5. Кинетика

Справедливость постулированного механизма тиолирования спиртов подтверждена исследованием кинетики реакций метанола с сероводородом, метантиола с метанолом, сероводорода с додеканолом-1. Для реакции метанола с сероводородом на кислотных алюмооксидных катализаторах предложена^{45, 48, 49, 79, 81} упрощенная схема механизма, в которой пренебрегают образованием небольших количеств CO и CH_4 и предполагают быстрое протекание стадий хемосорбции сероводорода, метоксидирования поверхности и десорбции метантиола, а также учитывают возможность блокировки поверхности водой (схема 7).

Схема 7



Здесь $[\text{X}_1]$, $[\text{X}_2]$ и $[\text{X}_3]$ — исходный активный центр поверхности, метоксидированный центр и центр, покрытый водой, соответственно.

Принимая во внимание широкое распределение по силе кислотных и основных центров на поверхности катализаторов, при построении кинетической модели использовали развитый Темкиным⁸³ теоретический аппарат для описания кинетики гетерогенно-каталитических реакций, протекающих на равномерно-неоднородной поверхности, когда теплота адсорбции линейно зависит от покрытия поверхности реактантами. В предположении о большом покрытии активных мест поверхности водой и лимитировании процесса

стадиями 2–4 были получены упрощенные кинетические уравнения:

$$w_{\text{H}_2\text{S}} = k_2^0 k P_{\text{H}_2\text{S}} P_{\text{MeOH}}^{1/2} P_{\text{H}_2\text{O}}^{-1},$$

$$w_{\text{Me}_2\text{S}} = k_3^0 k P_{\text{MeSH}} P_{\text{MeOH}}^{1/2} P_{\text{H}_2\text{O}}^{-1},$$

$$w_{\text{Me}_2\text{O}} = k_4^0 k P_{\text{MeOH}}^{3/2} P_{\text{H}_2\text{O}}^{-1},$$

$$w_{\text{MeSH}} = w_{\text{H}_2\text{S}} - w_{\text{Me}_2\text{S}},$$

где

$$k = \left(\frac{k_1^0 k_{-5}}{k_{-1}^0 k_5} \right)^{1/2}.$$

При введении в кислотный алюмооксидный катализатор ионов щелочного металла ослабляются льюисовские кислотные центры. Это затрудняет активацию метанола и метантиола, участвующих в образовании диметилового эфира и диметилсульфида. В результате третья и четвертая стадии (схема 7) подавляются и ими можно пренебречь, при этом кинетическое уравнение приобретает вид

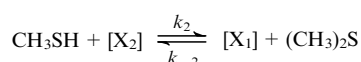
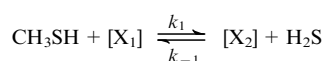
$$w_{\text{MeSH}} = \frac{k' P_{\text{H}_2\text{S}} P_{\text{MeOH}}^{1/2}}{[P_{\text{H}_2\text{O}}(P_{\text{H}_2\text{S}} + \lambda P_{\text{H}_2\text{O}})]^{1/2}},$$

где

$$k' = \left(\frac{k_1^0 k_2^0 k_{-5}}{k_5} \right)^{1/2}; \lambda = k_{-1}^0 k_2^0.$$

Это уравнение при определенных допущениях идентично уравнению кинетики тиолирования метанола на кислотном алюмооксидном катализаторе. Кинетическое уравнение такого же вида получено для реакции метантиола с метанолом.^{53, 81, 84, 85}

Формально механизм обратимой реакции разложения метантиола до метилсульфида и сероводорода выражают двухстадийной схемой:^{30, 81, 85–88} диссоциативная хемосорбция метантиола приводит к выделению сероводорода и метоксилированию поверхности, а затем происходит взаимодействие метоксидных групп со второй молекулой метантиола с образованием диметилсульфида:



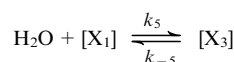
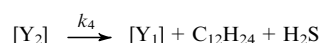
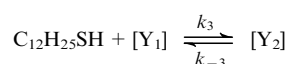
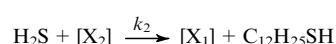
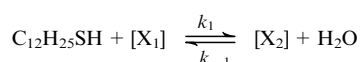
Упрощенное кинетическое уравнение для реакции на неоднородной поверхности имеет вид

$$w = \frac{k P_{\text{MeSH}}^{3/2} (1 - P_{\text{H}_2\text{S}} P_{\text{Me}_2\text{S}} / P_{\text{MeSH}}^2 K)}{P_{\text{Me}_2\text{S}}^{1/2}},$$

где

$$k = k_1 \left(\frac{k_2}{k_{-2}} \right)^{1/2}.$$

Кинетические уравнения для реакции додеканола-1 с сероводородом были выведены⁵⁶ на основании схемы



где $[\text{X}_1]$ и $[\text{Y}_1]$ — активные центры исходной поверхности катализатора; $[\text{X}_2]$, $[\text{Y}_2]$, $[\text{X}_3]$ — активные центры поверхности, покрытой алкоксидными группами, хемосорбированным додекантиолом и водой соответственно. Упрощенные уравнения, описывающие зависимости скорости образования додекантиола-1 (w_1) и додецена (w_2) от парциальных давлений додеканола-1 (P_1), сероводорода (P_2), додекантиола-1 (P_3) и воды (P_4), имеют вид

$$w_1 = k'_1 P_1^{1/2} P_2 P_4^{-1},$$

$$w_2 = k'_2 P_3,$$

где

$$k'_1 = k_2 \left(\frac{k_1 k_{-5}}{k_{-1} k_5} \right)^{1/2}; k'_2 = \frac{k_4 k_5}{k_{-5}}.$$

Рассчитанные по этим уравнениям скорости реакции удовлетворительно согласуются с экспериментальными значениями, что подтверждает правильность постулированных механизмов реакций.

Из результатов исследования механизма тиолирования спиртов следует, что активный катализатор должен, в первую очередь, обеспечить диссоциативную хемосорбцию спирта с образованием на поверхности реакционноспособных алкоксидных групп. Это возможно как на кислотных, так и на основных катализаторах. Кроме того, на эффективном катализаторе синтеза алкантиола должна происходить диссоциативная хемосорбция сероводорода с образованием тиольных групп, реагирующих с алкоксидными группами. Таким условиям удовлетворяют катализаторы с парными кислотно-основными центрами. Чтобы уменьшить вероятность дальнейшего превращения алкантиола — взаимодействия его с алкокси-группами с образованием диалкилсульфида или разложения, сопровождающегося элиминированием алкена, кислотные центры должны быть ослабленными, а основные центры — сильными. В противоположность этому, активный катализатор синтеза диалкилсульфида должен содержать сильные кислотные центры и основные центры умеренной силы. Наличие ослабленных основных центров способствует активации алкантиола, что необходимо для его взаимодействия с алкоксидными группами и образования диалкилсульфида, но не вызывает разложения алкантиола до алкилтио-групп, легко подвергающихся дальнейшему превращению с выделением алкена.

IV. Выбор катализаторов и условий тиолирования спиртов

1. Синтез алкантиолов

Результаты исследований синтеза алкантиолов при различных условиях приведены в работах^{3, 4, 11, 14, 23, 25, 29, 30, 42, 48, 56}. Обобщая эти данные, можно заключить, что в целом конверсия спирта увеличивается с ростом температуры, времени контакта и отношения сероводород:спирт. Учитывая трудности разделения спирта и алкантиола, промышленные процессы рекомендуется⁴⁷ вести при глубоком, лучше всего полном превращении спирта. С увеличением времени контакта выход алкантиола растет лишь до определенного

значения, после чего снижается. С ростом температуры выход алкантиола также повышается, но при этом снижается селективность. Температура тиолирования высших спиртов ниже, чем метанола. Увеличению селективности по алкантиолу способствует повышение соотношения сероводород: спирт, особенно при тиолировании высших спиртов. Но даже при большом избытке сероводорода в системе селективность образования алкантиолов-2 низка. Она возрастает при добавке к реакционной смеси карбонильных соединений. Так, на катализаторе 4% K_2O/Al_2O_3 добавка 5 мас.% ацетона к пропанолу-2 в 4 раза увеличивает общую скорость реакции, селективность по пропантиолу-2 повышается от 50 до 80%. В случае первичных спиртов наблюдается значительно меньший эффект.⁴⁰

Скорость образования алкантиола растет пропорционально парциальному давлению сероводорода в первой степени и давлению спирта в степени 0.5 (при тиолировании метанола и додеканол-1)⁵⁶ или 1.0 (при тиолировании пропанол-1).⁵ На практике синтез тиолов ведут в следующих диапазонах варьирования параметров: температура синтеза метантиола 350–420°C, его гомологов 300–350°C; время контакта 5–35 с в зависимости от температуры; молярное соотношение сероводород:спирт = 1.5 ÷ 7.5; общее давление в системе, как правило, не выше 1 МПа (см.⁴⁷).

На ряде нанесенных кислотных катализаторов и на цеолитах в катионной форме в определенных условиях могут быть достигнуты высокие выходы алкантиолов. Однако процесс недостаточно селективен, особенно в случае синтеза гомологов метантиола, и варьированием условий проведения реакции повысить селективность этих катализаторов не удастся. Высокой селективностью по алкантиолам обладают нанесенные основные катализаторы, в частности Al_2O_3 , модифицированный щелочами: в их присутствии избирательность близка к 100%. В табл. 7 приведены оптимальные условия синтеза алкантиолов на таких катализаторах.

На качество щелочных алюмооксидных катализаторов синтеза алкантиолов влияет не только природа активного компонента, но и его содержание на поверхности, а также характеристики носителя — удельная поверхность, пористая структура, фазовый состав, чистота. Хотя обычно упоминают об использовании различных щелочных добавок, на практике, по-видимому, применяют нанесенный на Al_2O_3

вольфрамат калия, содержание которого ≥ 10 мас.% (см.^{3,4,89–91}). Активный компонент должен находиться на поверхности в высокодисперсном состоянии, поэтому используемый в качестве носителя Al_2O_3 должен обладать удельной поверхностью не менее $200 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ (см.^{89–91}). Необходимо наличие в катализаторе значительного количества транспортных пор, чтобы исключить диффузионные осложнения. Чаще всего используют $\gamma\text{-}Al_2O_3$, но допускается примесь и других фаз.⁹³ Важен также способ приготовления катализатора, но данные на этот счет практически не публикуют или же указывают,^{2–4} что катализатор приготовлен обычными методами пропитки или смешения.

Активный и избирательный катализатор ИКТ-31-1 для синтеза метантиола из метанола и сероводорода разработан Институтом катализа СО РАН совместно с СКТБ катализаторов. Его готовят двумя способами.⁹³ Согласно первому способу, водный раствор соединения щелочного металла наносят в виде аэрозоля на оксидноалюминиевый носитель, включающий $\gamma\text{-}Al_2O_3$ и 20–30% $\chi\text{-}Al_2O_3$, с большим объемом макропор (радиус больше 100 нм). Второй способ заключается в смешении водного раствора активного вещества с гидроксидом алюминия и последующей грануляции. Полученные образцы подвергают термообработке. Катализатор ИКТ-31-1 используют в промышленном производстве метионина (стадия синтеза метантиола) на Волжском ПО «Оргсинтез».

Щелочные алюмооксидные катализаторы более устойчивы в процессе тиолирования спиртов, чем непромотированный Al_2O_3 (см.^{3,4}). Активность катализатора не изменяется при наличии в сырье примесей сероуглерода или диметиламина,⁴ а также оксида углерода.⁴⁷ Хотя вода и тормозит процесс, но ее присутствие в количестве 0.5–1 мас.% положительно влияет на устойчивость катализатора.^{3,4} Стабилизирующее действие на катализатор оказывает его предварительное, до начала использования, осернение сероводородом.^{5,91} Устойчивость катализатора снижается, если процесс проводят при температуре выше 420°C, так как происходит закоксовывание поверхности.³ Для устойчивой работы алюмокалиевольфраматного катализатора важно обеспечить хороший теплоотвод в системе. Одновременное пропускание метанола и сероводорода при начальной температуре 320°C через катализатор K_2WO_4/Al_2O_3 приводит к его разогреву,

Таблица 7. Оптимальные условия синтеза алкантиолов на основных катализаторах при $P = 0.1$ МПа

Спирт	Катализатор	Условия проведения реакции			Конверсия спирта, %	Выход алкантиола, %	Ссылки
		$T, ^\circ\text{C}$	M	$\tau, \text{с}$			
Метанол	10% K_2WO_4/Al_2O_3	400	2	5.6	92.7	90.9	4
	10% K_2WO_4/Al_2O_3	320	1.8	39 ^a	98.5	90	89, 90
	K_2WO_4/Al_2O_3	400	1.5	10.5 ^b	100	80	47
	25% K_2WO_4/SiO_2	360	1.6	25	84	77	31
	20% K_2CO_3/SiO_2	360	1.6	25	84	75	31
	2.9% Na_2O/Al_2O_3	360	1.6	4.2	80	75	31
	6.4% K_2CO_3/AlO	360	1.6	8.4	74	72	31
	10% K_2WO_4/Al_2O_3	360	1.6	4.2	95	62	31
Этанол	10% K_2WO_4/Al_2O_3	318	2.86	5.6	83.4	68.7	2, 4
Пропанол-1	K_2WO_4/Al_2O_3	330	3	10	95	80	47
Бутанол-1	4.3% K_2O/Al_2O_3	300	10	10.4	93	91	15
Бутанол-2	K_2WO_4/Al_2O_3	275	4	0.9 ^b	59	15	47
	K_2WO_4/Al_2O_3	300	4	0.3	71	8	47
Гексанол-1	K_2WO_4/Al_2O_3	310	7.5	10.7 ^c	100	80	47
Октанол-1	10% K_2WO_4/Al_2O_3	287	7.73	7.4	100	91	2, 4
Додеканол-1	K/Al_2O_3	300	15	2.5	100	70	46, 92

^a $P = 0.8$ МПа; ^b $P = 0.3$ МПа; ^c $P = 0.2$ МПа.

Таблица 8. Оптимальные условия синтеза диалкилсульфидов при взаимодействии спиртов с сероводородом на катализаторах различного состава

Спирт	Катализатор	Условия проведения реакции			Конверсия спирта, %	Выход диалкилсульфида, мол. %	Ссылки
		<i>T</i> , °C	<i>M</i>	τ , с			
Метанол	WO ₃	360	1.6	4.2	99	34	11
	TiO ₂	350	2	~ 5	91	37	14
	γ -Al ₂ O ₃	300	0.5	12	100	94	94
	γ -Al ₂ O ₃	350	1.0	~ 6	99	83	14
	γ -Al ₂ O ₃	450	0.6	7.5	100	94	23
	η -Al ₂ O ₃	400	0.6	0.84	100	96	16
	HPW	360	1.6	1.2	80	64	30
	AlSi	360	1.6	6.3	87	54	11
	HNaY	300	1.0	~ 6.5	98	92	25, 26
	HZSM-5	350	1.0	~ 4.5	98	93	25, 26
	HZSM-5	400	0.6	1.2	100	88	29
	NaX	350	0.5	~ 6	65	40	25, 26
	25% HSiW/SiO ₂	360	1.6	1.1	100	80	30
	7% WO ₃ /SiO ₂	360	0.6	4.2	80	59	11
	2.3% Cr ₂ O ₃ /SiO ₂	360	0.6	3.7	85	52	12
	15% MoO ₃ /SiO ₂	360	1.6	4.2	92	42	12
	0.3% Cr ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	400	0.6	7.5	100	96.8	23
	0.3% CuO/Al ₂ O ₃	400	0.6	7.5	100	90	23
	7% WO ₃ /Al ₂ O ₃	360	0.6	1.1	80	56	12
	10% V ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃	360	0.6	0.6	80	32	12
Этанол	WS ₂	280	3.3	4	99	27	2
	TiO ₂	320	2.5	3.1	97	9	2
	γ -Al ₂ O ₃	317	2.86	5.6	93	1.6	3
	NaX	350	2	~ 6	—	5	24
	CdNaX	250	2	~ 6	85	67	36, 37
	ZnNaX	250	2	~ 6	76	60	36, 37
	CoNaX	250	2	~ 6	73	54	36, 37
	NiNaX	300	2	~ 6	76	25	37
Пропанол-1	CdNaX	350	4	~ 6	80	< 10	36
Додеканол-1	K/Al ₂ O ₃	300	15	2.5	100	~ 6	46, 56, 92

вследствие чего уменьшается поверхность и снижается выход метантиола. Этот недостаток устраняют делением катализатора на последовательно расположенные слои, причем весь сероводород вводят в первый слой, а метанол добавляют частями в каждый слой катализатора. Это обеспечивает устойчивую работу катализатора в течение трех лет.^{89–91}

2. Синтез диалкилсульфидов

В патентных разработках (см. обзоры^{2, 8}) указывают, что в определенных условиях взаимодействием спиртов с сероводородом можно получать различные диалкилсульфиды R₂S (R = C₁ ÷ C₁₂), но реальные результаты приведены только для синтеза диметилсульфида.

На показатели процесса синтеза диметилсульфида влияют условия проведения реакции. Так, увеличению выхода диметилсульфида способствуют повышение температуры и времени контакта, снижение соотношения сероводород : спирт.^{2, 11, 12, 14, 17, 23, 25, 28, 30, 94} Скорость образования диметилсульфида растет с увеличением парциального давления метанола и образующегося из него метантиола. На алюмооксидных кислотных катализаторах скорость реакции увеличивается с ростом парциального давления метанола в степени 0.5 и парциального давления метантиола в первой степени; вода тормозит процесс.^{49, 79, 81}

Из анализа полученных кинетических уравнений следует, что для увеличения селективности по диметилсульфиду необходимо вести процесс при пониженном парциальном давлении метанола, а концентрация сероводорода должна быть ниже необходимой для установления стехиометрического соотношения компонентов (0.5 : 1).

В присутствии щелочных катализаторов варьирование условий реакции метанола с сероводородом не позволяет достичь высоких выходов диметилсульфида. Этого удается добиться только использованием кислотных катализаторов, а также катионных форм цеолитов, на поверхности которых в условиях реакции возникают сильные бренстедовские кислотные центры. В табл. 8 указаны оптимальные условия синтеза диалкилсульфидов на кислотных катализаторах. Как видно, диметилсульфид может быть получен почти с количественным выходом (до 97 мол. %). Однако синтез его гомологов затруднен. Так, в реакции этанола с сероводородом только на катионных формах цеолитов достигается относительно высокий выход диэтилсульфида (до 67 мол. %). На других катализаторах, активных в синтезе диметилсульфида, несмотря на варьирование условий проведения процесса, при взаимодействии высших спиртов с сероводородом диалкилсульфиды не образуются.

Больше возможностей осуществить синтез диалкилсульфидов с препаративным выходом из высших спиртов дает реализация второй стадии реакции спирта с сероводородом, а именно, взаимодействия спирта с алкантиолом.

В работах^{9, 10, 53, 75, 95} исследовано взаимодействие метанола с метантиолом в присутствии различных кислотных катализаторов (см., например, табл. 6). Условия проведения реакции влияют на ее скорость и направление превращения.^{53, 81, 84, 85} При увеличении температуры растут конверсия реагентов и выход диметилсульфида. При постоянной температуре с ростом времени контакта увеличиваются конверсия реагентов и выход диметилсульфида; побочно образуется диметиловый эфир, выход которого снижается с ростом конверсии спирта. Диметиловый эфир и диметил-

сульфид образуются по независимым маршрутам. Скорость образования диметилсульфида увеличивается пропорционально парциальному давлению метанола в степени 0.5 и парциальному давлению метантиола в первой степени, вода тормозит процесс. Получено⁹⁶ уравнение, учитывающее степень использования поверхности катализатора при протекании реакции во внутренидиффузионной области. Из анализа кинетических данных следует, что влияние побочной реакции образования диметилового эфира снижается, а селективность по диметилсульфиду увеличивается при уменьшении отношения метанол:метантиол и увеличении конверсии метанола.

К сожалению, описаны только единичные примеры синтеза высших диалкилсульфидов таким способом. Так, на Al_2O_3 и $AlSi$ при взаимодействии этантиола с алифатическими спиртами $C_1 - C_4$ образуются этилалкилсульфиды.⁹⁵

V. Заключение

Итак, начатые ранее исследования по газофазному гетерогенно-каталитическому синтезу алкантиолов и диалкилсульфидов на основе спиртов и сероводорода в наше время получили дальнейшее развитие. За последние 20–25 лет основные усилия в данной области были направлены на определение взаимосвязи каталитических и кислотно-основных свойств катализаторов различного состава и на выяснение механизма реакций тиолирования с использованием комплекса физико-химических методов (кинетического, адсорбционного, ИКС, ЯМР). Это позволило создать активные и селективные катализаторы синтеза метантиола и диметилсульфида, широко используемых в производстве метионина (кормовая добавка) и диметилсульфоксида (экстрагент, растворитель, лекарственный препарат). На предложенных катализаторах взаимодействием сероводорода с алканами-1 и -2 с достаточно хорошими выходами получают высшие алкантиолы ($C_2 - C_{12}$), применяемые в качестве одорантов топливных газов, сырья для синтеза агрохимических веществ, продуктов бытовой химии, поверхностно-активных веществ, регуляторов процессов полимеризации в производстве каучуков и пластмасс.⁹⁷ Достигнутые показатели процессов синтеза высших алкантиолов могут быть улучшены путем более тонкого регулирования кислотно-основных характеристик поверхности катализаторов.

Проблема создания эффективных катализаторов для получения гомологов диметилсульфида разрешена еще далеко не полностью. Только для синтеза диэтилсульфида найдены активные каталитические системы. Получить диалкилсульфиды с препаративными выходами при взаимодействии высших спиртов с сероводородом пока не удалось, поскольку процесс тиолирования осложняется протеканием конкурентных реакций. Диалкилсульфиды имеют перспективу широкого практического использования, так как они могут служить экстрагентами благородных металлов, флореагентами, присадками к маслам, а также могут применяться в качестве исходных соединений для получения биологически активных веществ.⁹⁷ Учитывая практическую важность диалкилсульфидов и доступность исходного сырья, можно ожидать, что исследования в области их каталитического синтеза будут продолжены, в первую очередь, в направлении выяснения детального механизма реакции, так как это поможет сознательно регулировать свойства катализаторов и управлять процессом тиолирования.

Литература

1. А.В.Машкина. *Гетерогенный катализ в химии органических соединений серы*. Наука, Новосибирск, 1977
2. O. Weisser, S. Landa. *Sulphide Catalysts. Their Properties and Applications*. Czechoslovak Academy of Sciences, Prague, 1972

3. H.O.Folkins, E.L.Miller. *Proc. Am. Petrol. Inst., Sect. III*, **42**, 188 (1962)
4. H.O.Folkins, E.L.Miller. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **1**, 271 (1962)
5. M.Guisnet, J.Barrault, R.Maurel. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1592 (1975)
6. P.Sabatier, A.Mailhe. *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.*, **150**, 823; 1217; 1569 (1910)
7. R.J.Kramer, E.E.Reid. *J. Am. Chem. Soc.*, **43**, 880 (1921)
8. В.Е.Мазаев, М.А.Коршунов. В кн. *Катализаторы процессов получения и превращения сернистых соединений*. Институт катализа, Новосибирск, 1979. С. 7
9. E.E.Reid. *Organic Chemistry of Bivalent Sulfur. V. 1*. Chemical Publ., New York, 1958
10. E.E.Reid. *Organic Chemistry of Bivalent Sulfur. V. 2*. Chemical Publ., New York, 1960
11. А.В.Машкина, Е.А.Паукштис, В.Н.Яковлева. *Кинетика и катализ*, **29**, 596 (1988)
12. А.В.Машкина, Е.А.Паукштис, В.Н.Яковлева, Г.В.Тимофеева. *Кинетика и катализ*, **30**, 1239 (1989)
13. M.Miki, T.Ito, W.Kimura, Y.Goami. *J. Soc. Org. Synth.*, **24**, 471 (1966)
14. M.Ziolek, J.Kujawa, O.Saur, I.C.Lavalley. *J. Phys. Chem.*, **97**, 9761 (1993)
15. A.V.Mashkina, V.N.Yakovleva, L.N.Khairulina. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **55**, 314 (1995)
16. А.с. 1414844 СССР; *Бюл. изобрет.*, (29), 107 (1988)
17. M.Miki, T.Ito, K.Nomura, N.Mitsui. *J. Soc. Org. Synth.*, **24**, 482 (1966)
18. Пат. 40511 Япония; *Chem. Abstr.*, **83**, 87581y (1975)
19. Пат. 2950323 США; *Chem. Abstr.*, **55**, 4361g (1961)
20. O.Weisser, J.Mostecky, S.Landa. *Brennst. Chem.*, **44**, 286 (1963)
21. H.Prückner. *Erdoel Kohle, Erdgas Petrochem.*, **16**, 188 (1963)
22. Пат. 1272088 Франция; *Chem. Abstr.*, **57**, 4548g (1962)
23. М.Ф.Панкратова, Ю.М.Пинегина. *Кинетика и катализ*, **12**, 390 (1971)
24. M.Ziolek, D.Szuba, R.Leksowska. In *Innovation in Zeolite Materials Science. Studies in Surface Science and Catalysis. V. 37*. (Eds P.J.Grobet et al.). Elsevier, Amsterdam, 1988. P. 427
25. M.Ziolek, J.Bresinska, H.G.Karge. *Acta Phys. Chem.*, **31**, 551 (1985)
26. M.Ziolek, J.Bresinska. *Zeolites*, **5**, 245 (1985)
27. M.Ziolek, J.Kujawa, P.Desyk. *Zeolites*, **8**, 54 (1988)
28. A.V.Mashkina, V.N.Yalovleva, L.N.Khairulina. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **43**, 405 (1991)
29. А.В.Машкина, В.Н.Яковлева. *Кинетика и катализ*, **32**, 636 (1991)
30. А.В.Машкина, В.Н.Яковлева, Л.Н.Хайрулина, В.Ю.Машкин. *Кинетика и катализ*, **34**, 93 (1993)
31. А.В.Машкина, Е.А.Паукштис, В.Н.Яковлева. *Кинетика и катализ*, **29**, 1174 (1988)
32. I.V.Desyatov, E.A.Paukshtis, A.V.Mashkina. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **51**, 45 (1993)
33. Е.А.Паукштис, Э.Н.Юрченко. *Успехи химии*, **52**, 426 (1983)
34. Пат. 139501 Польша; *РЖХим.*, 9Н34П (1989)
35. З.А.Набутовский, А.М.Цыбулевский. *Нефтехимия*, **27**, 114 (1987)
36. M.Ziolek, J.Kujawa. *Zeolites*, **10**, 657 (1990)
37. M.Ziolek, H.G.Karge, W.Niesen. *Zeolites*, **10**, 662 (1990)
38. M.Ziolek, K.Nowinska, K.Leksowska. *Zeolites*, **12**, 710 (1992)
39. М.Ф.Панкратова, Ю.М.Пинегина. В кн. *Органические соединения серы. Т. 2*. Зинатне, Рига, 1980. С. 428
40. J.Barrault, M.Guisnet, J.Lucien, R.Maurel. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 362 (1977)
41. A.V.Mashkina, E.A.Paukshtis, E.N.Yurchenko, V.N.Yakovleva, A.V.Popov. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **34**, 407 (1987)
42. V.M.Kudencov, E.A.Paukshtis, A.V.Mashkina. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **38**, 199 (1989)
43. A.V.Mashkina, R.I.Maksimovskaya, V.N.Yakovleva, E.P.Starodubtseva. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **36**, 159 (1988)
44. V.M.Kudencov, L.I.Kiseleva, A.V.Mashkina. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **45**, 227 (1991)
45. А.В.Машкина, В.М.Куденков, Е.А.Паукштис, В.Ю.Машкин. *Кинетика и катализ*, **33**, 1128 (1992)

46. L.I.Kiseleva, L.N.Khairulina, A.V.Mashkina. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **53**, 73 (1994)
47. C.Forquy, E.Arrets. In *Innovation in Zeolite Materials Science. Studies in Surface Science and Catalysis. V. 41*. (Eds P.J.Grobet et al.). Elsevier, Amsterdam, 1988. P. 91
48. В.М.Куденков, В.Ю.Машкин. *Сиб. хим. журн.*, (2), 125 (1992)
49. А.В.Машкина, В.М.Мастихин, В.Ю.Машкин, А.В.Носов, В.М.Куденков. *Кинетика и катализ*, **34**, 880 (1993)
50. Л.И.Владыко, Ю.М.Гармашев, Л.И.Трохимец. *Кинетика и катализ*, **25**, 884 (1984)
51. R. Andruski, B. Witkowska. *Proc. Inst. Prezem. Org.*, **4**, 1 (1972)
52. H.Prückner. *Erdoel Kohle, Erdgas Petrochem.*, **16**, 188 (1963)
53. А.В.Машкина, В.Н.Яковлева, В.Ю.Машкин, В.Р.Грунвальд, Б.П.Бородин, В.И.Настека. *Кинетика и катализ*, **33**, 337 (1992)
54. С.Н.Кошелев, Е.А.Паукштис, Н.А.Верхотурова, А.В.Машкина. *Кинетика и катализ*, **29**, 376 (1988)
55. S.N.Koshelev, E.A.Paukshtis, R.S.Sagitullin, A.V.Bezrukov, A.V.Mashkina. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **27**, 387 (1985)
56. В.Ю.Машкин, Н.А.Черномырдина, А.В.Машкина. *Кинетика и катализ*, **36**, 697 (1995)
57. K.Aomura. *Kenkyu Hobun — Asahikawa Kogyo Koto Senmon Gakko*, **25**, 11 (1988); *Chem. Abstr.*, **109**, 40409r (1988)
58. M.Sugioka, T.Kamanaka, K.Aomura. *J. Catal.*, **52**, 531 (1978)
59. А.В.Машкина, С.Н.Кошелев, В.Н.Яковлева, В.Р.Грунвальд, В.П.Бородин, В.И.Настека. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **43**, 381 (1991)
60. А.В.Машкина, В.Р.Грунвальд, Б.П.Бородин, В.И.Настека, В.Н.Яковлева, Л.Н.Хайрулина. *Кинетика и катализ*, **32**, 866 (1991)
61. А.А.Давыдов. *ИК-спектроскопия в химии поверхностных окислов*. Наука, Москва, 1984. С. 219
62. C.D.Chang. *Catal. Rev.*, **25**, 2 (1983)
63. К.Н.Жданова, О.В.Ищенко, Ю.Б.Ян, Н.В.Алексеева, Ф.К.Шмидт. *Журн. физ. химии*, **61**, 1529 (1987)
64. В.И.Якерсон, Л.И.Лафер, В.Я.Данюшевский, А.М.Рубинштейн. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2247 (1967)
65. O.Saur, T.Chevreau, J.Lamotte, J.Travert, J.-C.Lavalley. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.1*, **77**, 427 (1981)
66. H.Saussey, O.Saur, J.-C.Lavalley. *J. Chim. Phys. Phys.-Chem.Biol.*, **81**, 261 (1984)
67. R.W.Glass, R.A.Ross. *J. Phys. Chem.*, **77**, 2576 (1973)
68. T.Kamanaka, M.Sugioka, K.Aomura. *Bull. Jpn. Petrol. Inst.*, **19**, 41 (1977)
69. M.Ziolek, J.Cyzniewska, J.Lamotte, J.-C.Lavalley. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **53**, 339 (1994)
70. V.M.Mastikhin, I.L.Mudrakovsky, A.V.Nosov, A.V.Mashkina. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.1*, **85**, 2819 (1989)
71. J.V.Desyatov, E.A.Paukshtis, A.V.Mashkina. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **41**, 85 (1990)
72. I.V.Desyatov, E.A.Paukshtis, A.V.Mashkina. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **41**, 161 (1990)
73. Y.Okamoto, M.Oh-Hara, A.Maezawa, T.Imanaka, S.Teranishi. *J. Phys. Chem.*, **90**, 2396 (1986)
74. M.Ziolek, J.Kujawa, O.Saur, J.-C.Lavalley. *J. Mol. Catal. A, Chem.*, **97**, 49 (1995)
75. M.Miki. *J. Soc. Org. Synth.*, **24**, 488 (1966)
76. M.L.Unland. *J. Phys. Chem.*, **82**, 580 (1978)
77. В.Б.Казанский. *Успехи химии*, **57**, 1937 (1988)
78. M.Miki, T.Ito, M.Hatta. *J. Soc. Org. Synth.*, **24**, 476 (1966)
79. V.Yu.Mashkin, V.M.Kudenkov. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **46**, 263 (1992)
80. А.В.Машкина. *Кинетика и катализ*, **32**, 885 (1991)
81. V.Yu.Mashkin. *Appl. Catal. A, General*, **109**, 45 (1994)
82. A.V.Nosov, V.M.Mastikhin, A.V.Mashkina. *J. Mol. Catal.*, **66**, 73 (1991)
83. M.I.Temkin. In *Advances in Catalysis. V. 28*. Academic Press, New York, 1979. P. 173
84. V.Yu.Mashkin, V.R.Grunvald, V.N.Yakovleva, B.P.Borodin, V.I.Nasteka. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **45**, 93 (1991)
85. В.Ю.Машкин, В.Р.Грунвальд, Б.П.Бородин, В.И.Настека, В.Н.Яковлева. *Нефтехимия*, **33**, 35 (1995)
86. V.Yu.Mashkin, V.R.Grunvald, V.N.Yakovleva, B.P.Borodin, V.I.Nasteka. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **44**, 475 (1991)
87. V.Yu.Mashkin, V.N.Yakovleva. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **48**, 171 (1992)
88. V.Yu.Mashkin, S.N.Koshelev. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **46**, 187 (1992)
89. Пат. 2253013 Франция; *Chem. Abstr.*, **83**, 42815 (1975)
90. Пат. 2277538 Франция; *РЖХим.*, 9Н34П (1989)
91. Пат. 364706 Европа; *Chem. Abstr.*, **120**, P301601k (1994)
92. А.В.Машкина, Н.А.Черномырдина, В.Ю.Машкин. *Хим. пром-сть*, 79 (1995)
93. А.В.Машкина, Ю.А.Савостин, Н.В.Кладова. В кн. *Актуальные проблемы производства катализаторов и промышленных процессов. (II Междунар. выставка-семинар «Катализ-94»)*. Ч. 1. Институт катализа СО РАН, Санкт-Петербург, 1994. С. 89
94. Ю.В.Кушелев, Б.Я.Либман, А.Ф.Мазанко, В.А.Землянский, И.Г.Бойков, Ю.А.Грезин, В.К.Рыков, С.В.Суханов, С.В.Царенко. *Хим. пром-сть*, 103 (1978)
95. М.К.Гаджиев, Н.М.Небиеридзе. В кн. *XVII Всесоюз. конф. по синтезу и реакционной способности органических соединений серы. (Тез. докл.)*. Изд-во Тбил. ун-та, Тбилиси, 1989. С. 177
96. В.Ю.Машкин, В.Н.Яковлева, В.Р.Грунвальд, Б.П.Бородин, В.И.Настека. *Хим. пром-сть*, 384 (1992)
97. Н.К.Ляпина. *Химия и физикохимия сероорганических соединений нефтяных дистиллятов*. Наука, Москва, 1984

HETEROGENEOUS CATALYTIC SYNTHESIS OF ALKANETHIOL AND DIALKYL SULFIDES FROM ALCOHOLS AND HYDROGEN SULFIDE

A.V.Mashkina

*G.K.Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences
5, Prosp. Lavrent'eva, 630090 Novosibirsk, Russian Federation, Fax +7(3832)35-5756*

The present paper reviews the studies concerning heterogeneous acid-base catalysis of alcohols interaction with hydrogen sulfide producing alkanethiols and dialkyl sulfides. It also discussed the data on the catalysts activity and selectivity under reaction conditions. A relationship between the catalytic performance and acid-base properties of catalysts is considered. The mechanism of thiolation is discussed as well as criteria for efficient catalysts selections.

Bibliography — 97 references.

Received 14th June 1995