

# Каталитическое гидрирование тиолен-1,1-диоксидов в тиолан-1,1-диоксид. Некоторые проблемы сероустойчивости гидрирующих катализаторов

А.В.Машкина

Институт катализа им. Г.К.Борескова Сибирского отделения Российской академии наук  
630090 Новосибирск, просп. акад.Лаврентьева, 5, факс (383–2)35–5766

Проанализировано состояние исследований по каталитическому жидкофазному гидрированию 2- и 3-тиолен-1,1-диоксидов в тиолан-1,1-диоксид. Рассмотрены данные об активности и селективности металлов VIII группы, их комплексов и сульфидов, как массивных, так и нанесенных, а также условия проведения реакций и механизмы гидрирования. Описаны причины дезактивации катализаторов в процессе синтеза тиолан-1,1-диоксида и способы повышения их сероустойчивости. Обсуждены некоторые общие проблемы сероустойчивости гидрирующих катализаторов.

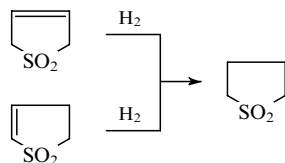
Библиография — 130 ссылок.

## Оглавление

|                                                                                                         |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| I. Введение                                                                                             | 463 |
| II. Гидрирование 2- и 3-тиолен-1,1-диоксидов на массивных и нанесенных сульфидах переходных металлов    | 464 |
| III. Активность и устойчивость комплексов металлов в процессах гидрирования 2- и 3-тиолен-1,1-диоксидов | 465 |
| IV. Активность массивных и нанесенных металлов в процессах гидрирования тиолен-1,1-диоксидов            | 467 |
| V. Сероустойчивость металлических катализаторов                                                         | 475 |
| VI. Заключение                                                                                          | 485 |

## I. Введение

Обладающий рядом ценных свойств<sup>1</sup> тиолан-1,1-диоксид впервые был получен в 1910 г. окислением тиолана.<sup>2</sup> Однако более удобным оказался другой предложенный позднее способ,<sup>3–5</sup> основанный на восстановлении 2- и 3-тиолен-1,1-диоксидов водородом в присутствии катализаторов.



Исходные соединения для синтеза тиолан-1,1-диоксида достаточно доступны: при взаимодействии бутадиена-1,3 с диоксидом серы с выходом 95 мол.% образуется 3-тиолен-1,1-диоксид, а при изомеризации последнего в основной среде — 2-тиолен-1,1-диоксид с выходом до 60 мол.%.<sup>6</sup>

В настоящее время тиолан-1,1-диоксид широко используется в качестве реакционной среды как пластифицирующая и стабилизирующая добавка, как составная часть гидравлической жидкости и антикоррозионная добавка к маслам. Его

также применяют для очистки смол и растительных масел, для приготовления эмульсии серы в воде и т.д. Особенно важно отметить применение тиолан-1,1-диоксида в качестве экстрагента для выделения ароматических углеводородов из риформированных нефтепродуктов и растворителя для очистки природных и промышленных газов от кислых компонентов (см. обзоры<sup>1,7,8</sup>). Потребность в этом продукте стимулировала развитие исследований в области каталитического гидрирования тиолен-1,1-диоксидов и привела к созданию промышленных производств.<sup>7,9</sup>

До 60-х годов информацию о гидрировании тиолен-1,1-диоксидов в тиолан-1,1-диоксид можно было найти лишь в патентной литературе и нескольких научных статьях. Анализ опубликованных к тому времени результатов показал,<sup>1</sup> что для гидрирования 2- и 3-тиолен-1,1-диоксидов и их замещенных в соответствующие тиолан-1,1-диоксиды могут быть использованы традиционные катализаторы низкотемпературного гидрирования, такие как платина (чернь и диоксид), палладий (чернь и Pd/C) или никель (скелетный и Ni/SiO<sub>2</sub>). Гидрирование обычно проводят при температуре 20–40°C, атмосферном или пониженном давлении в этаноле, изопропанол, воде, уксусной кислоте, диоксане, бензоле или тиолан-1,1-диоксиде. Для полного восстановления незамещенных тиолен-1,1-диоксидов при избытке катализатора по отношению к субстрату (34–250 мас.%) требуется несколько минут, а при малом содержании катализатора (1–4 мас.%) — до 20 ч.

Разные авторы изучали гидрирование тиолен-1,1-диоксидов в неодинаковых условиях. В ряде случаев каталитическую активность определяли без проверки наличия или отсутствия диффузионных осложнений и без учета величины поверхности активного компонента, что сильно затрудняет сопоставление полученных результатов. К настоящему вре-

А.В.Машкина. Доктор химических наук, главный научный сотрудник ИК СО РАН. Телефон (383–2)35–7692, e-mail: root@catalysis.nsk.su

Область научных интересов: каталитические превращения и синтез органических соединений серы.

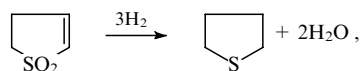
Дата поступления 13 ноября 1996 г.

мени накоплен большой экспериментальный материал. Тем не менее в имеющихся очень кратких обзорах<sup>10–14</sup> детально не рассмотрены такие важные факторы, как зависимость активности металла от его поверхностной концентрации на различных носителях, механизм и кинетика гидрирования, сероустойчивость катализаторов. Поэтому назрела необходимость анализа всех существующих данных и определения возможных направлений дальнейших исследований.

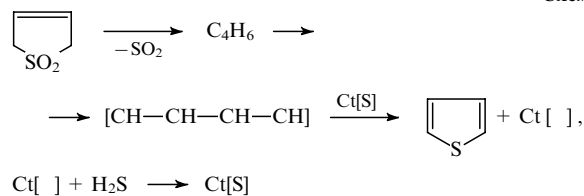
## II. Гидрирование 2- и 3-тиолен-1,1-диоксидов на массивных и нанесенных сульфидах переходных металлов

В процессах гидрирования серосодержащего сырья в качестве катализаторов используют сульфиды металлов VI–VIII групп, которые не отравляются соединениями серы и проявляют достаточную активность при высоких температурах, давлениях и большом времени контакта.<sup>15</sup> Такие жесткие условия обусловлены в первую очередь трудностью активации водорода, которая требует переноса его электронов на акцепторные центры, возникающие в результате смещения электронной плотности от металла к атому серы катализатора. Атомы металла в сульфиде разделены атомами серы, и это затрудняет активацию ненасыщенных соединений, для которой необходимо структурное соответствие.<sup>16</sup>

Сульфиды молибдена, вольфрама, никеля, кобальта и железа не являются эффективными катализаторами синтеза тиолен-1,1-диоксида гидрированием тиолен-1,1-диоксидов. Так, патентные данные (см. обзор<sup>1</sup>) свидетельствуют, что гидрирование на них 2-тиолен-1,1-диоксида протекает с образованием тиолана



а из 3-тиолен-1,1-диоксида образуется тиофен (250–425°C, 2–20 МПа). В последнем случае, вероятно, образующийся 3-тиолен-1,3-диоксид разлагается до бутадиена-1,3 и диоксида серы. Известно, что при температурах выше 100°C эта реакция протекает с большой скоростью.<sup>6</sup> На сульфидах металлов при повышенной температуре бутадиен-1,3 подвергается дегидрированию с образованием фрагментов  $-\text{CH}=\text{CH}-$ , которые взаимодействуют с атомами серы катализатора, образуя тиофен. Потеря катализатором серы восполняется его взаимодействием с сероводородом, образовавшимся при восстановлении диоксида серы:<sup>17</sup>



Ct — катализатор.

Было экспериментально показано,<sup>10–14, 18–22</sup> что при более низкой температуре в присутствии сульфидов некоторых переходных металлов тиолен-1,1-диоксиды восстанавливаются в тиолен-1,1-диоксиды (табл. 1). Гидрирование осуществляют в жидкой фазе под действием как массивных, так и нанесенных катализаторов. Конверсия субстрата, выход тиолен-1,1-диоксида, селективность ( $S$ ) и скорость его образования ( $W$ ), а также устойчивость катализатора зависят от условий проведения реакции, а именно от природы растворителя, температуры, давления водорода ( $P$ ), времени

**Таблица 1.** Гидрирование 2- и 3-тиолен-1,1-диоксидов на сульфидах металлов в среде изопропанола ( $c = 0.25–0.4$  моль  $\cdot$  л $^{-1}$ ,  $g_{\text{ct}} = 10$  г  $\cdot$  л $^{-1}$ ).<sup>18, 19</sup>

| Катализатор <sup>a</sup>                                            | $T, ^\circ\text{C}$ | $P, \text{ МПа}$ | $t, \text{ мин}$ | Выход тиолен-1,1-диоксида, % | $S, \%$ | $W^b$ |
|---------------------------------------------------------------------|---------------------|------------------|------------------|------------------------------|---------|-------|
| <i>3-Тиолен-1,1-диоксид</i>                                         |                     |                  |                  |                              |         |       |
| Rh <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (9)                                  | 20                  | 5                | 1                | 5                            | 100     | 61.6  |
| 0.5% Rh <sub>2</sub> S <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 100                 | 25               | 420              | 1                            | 10      | 0.025 |
| PdS (6)                                                             | 20                  | 5                | 0.8              | 2.5                          | 100     | 30.8  |
| 2.4% PdS/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                             | 100                 | 25               | 420              | 1                            | 1       | 0.017 |
| PtS <sub>2</sub> (66)                                               | 20                  | 5                | 1                | 2                            | 100     | 20.8  |
| 0.5% PtS <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>               | 100                 | 25               | 420              | 0.5                          | 0.5     | 0.008 |
| Re <sub>2</sub> S <sub>7</sub> (9)                                  | 100                 | 25               | 420              | 51                           | 52      | 1.3   |
| 0.5% Re <sub>2</sub> S <sub>7</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 100                 | 25               | 420              | 0.5                          | 1       | 0.02  |
| 20% Re <sub>2</sub> S <sub>7</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 100                 | 25               | 420              | 10                           | 14      | 0.25  |
| 5% RuS <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>                               | 100                 | 25               | 420              | 0.5                          | 0.5     | 0.008 |
| 0.5% OsS <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>               | 100                 | 25               | 420              | 1                            | 1       | 0.025 |
| <i>2-Тиолен-1,1-диоксид</i>                                         |                     |                  |                  |                              |         |       |
| Rh <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (9)                                  | 150                 | 11               | 60               | 90                           | 90      | 22.5  |
| 0.5% Rh <sub>2</sub> S <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 100                 | 25               | 180              | 11                           | 18      | 0.92  |
|                                                                     | 150                 | 25               | 180              | 28                           | 28      | 2.33  |
| PdS (6)                                                             | 150                 | 11               | 30               | 68                           | 100     | 34.1  |
|                                                                     | 150                 | 11               | 60               | 84                           | 88      | 21.0  |
| 0.5% PdS/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                             | 150                 | 25               | 180              | 77                           | 77      | 6.4   |
| 2.4% PdS/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                             | 150                 | 25               | 180              | 68                           | 68      | 5.7   |
| 4.7% PdS/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                             | 150                 | 11               | 60               | 30                           | 100     | 7.5   |
| Re <sub>2</sub> S <sub>7</sub> (9)                                  | 150                 | 11               | 60               | 48                           | 72      | 12.0  |
| 0.5% Re <sub>2</sub> S <sub>7</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 150                 | 25               | 180              | 67                           | 67      | 0.02  |
| 20% Re <sub>2</sub> S <sub>7</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 100                 | 25               | 420              | 49                           | 50      | 1.8   |
| PtS <sub>2</sub> (66)                                               | 150                 | 16               | 60               | 47                           | 68      | 11.7  |
| 0.5% PtS <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>               | 100                 | 25               | 420              | 9                            | 10      | 0.22  |
| OsS <sub>2</sub> (34)                                               | 150                 | 11               | 60               | 78                           | 88      | 19.6  |
| 0.5% OsS <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>               | 150                 | 25               | 180              | 7                            | 10      | 0.6   |
| 5% RuS <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>                               | 100                 | 25               | 420              | 16                           | 34      | 0.42  |
| WS <sub>2</sub> (11)                                                | 150                 | 11               | 60               | 6                            | 39      | 1.5   |
| NiS (19)                                                            | 150                 | 11               | 60               | 3                            | 46      | 0.83  |
| CoS (9.5)                                                           | 150                 | 11               | 60               | 6                            | 86      | 1.5   |

<sup>a</sup> В скобках указаны величины  $S_{\text{уд}}$  в м<sup>2</sup>  $\cdot$  г $^{-1}$ . <sup>b</sup> В ммоль  $\cdot$  ч $^{-1}$   $\cdot$  г $^{-1}$ .

контакта ( $t$ ), начальной концентрации тиолен-1,1-диоксида ( $c$ ) и содержания катализатора в растворе ( $g_{\text{ct}}$ ).<sup>†</sup>

Как следует из табл. 1, при гидрировании 3-тиолен-1,1-диоксида, растворенного в изопропаноле, при повышенных температуре и давлении в присутствии  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, модифицированного 0.5 мас.% сульфидов осмия, платины, рения или родия или 2.4 мас.% сульфида палладия, а также в присутствии катализатора 5% RuS<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> выход тиолен-1,1-диоксида не превышает 1 мол.%,  $S \leq 10\%$  и  $W = 0.008–0.025$  ммоль  $\cdot$  ч $^{-1}$   $\cdot$  г $^{-1}$ . На катализаторе, полученном нанесением 20 мас.% Re<sub>2</sub>S<sub>7</sub> на  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, скорость реакции повышается на порядок ( $W = 0.25$  ммоль  $\cdot$  ч $^{-1}$   $\cdot$  г $^{-1}$ ), а выход тиолен-1,1-диоксида составляет 10% при  $S = 14\%$ . При использовании

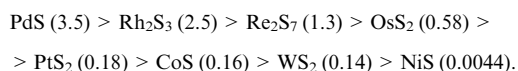
<sup>†</sup> Все приводимые ниже данные выражены в одинаковых единицах: скорость реакции — в молях тиолен-1,1-диоксида, образовавшегося за единицу времени на 1 г катализатора, на 1 г-атоме металла или 1 м<sup>2</sup> поверхности активного компонента; устойчивость катализатора — в ммольях тиолен-1,1-диоксида, полученного за время полной дезактивации 1 г катализатора или 1 м<sup>2</sup> металла; содержание в гидрируемом растворе субстрата — в моль  $\cdot$  л $^{-1}$ , а катализатора — в г  $\cdot$  л $^{-1}$ .

массивного  $\text{Re}_2\text{S}_7$  выход достигает более 50%, а  $W = 1.3 \text{ ммоль} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$ . Неудовлетворительные результаты можно объяснить разложением нестойкого исходного субстрата в условиях высокой температуры ( $100^\circ\text{C}$ ) и большого времени контакта (7 ч). Действительно, при снижении времени контакта до 1–2 ч гидрирование 3-тиолен-1,1-диоксида на катализаторе 2.5%  $\text{PdS}/\text{Al}_2\text{O}_3$  в разбавленных растворах метанола, бутанола или диметилформамида приводит к образованию тиолан-1,1-диоксида с выходом 50–90% при  $W = 0.42\text{--}0.85 \text{ ммоль} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$  и  $S \leq 90\%$  ( $100^\circ\text{C}$ ,  $P = 5 \text{ МПа}$ ,  $c = 0.04 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ,  $g_{\text{ct}} = 50 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ ).

Снижение температуры до  $20^\circ\text{C}$  вызывает рост селективности образования тиолан-1,1-диоксида. Так, при гидрировании 3-тиолен-1,1-диоксида на массивных сульфиды платины, палладия или родия при  $P = 5 \text{ МПа}$  выход продукта составляет всего 2–5%, но  $S = 100\%$  при  $W = 21\text{--}62 \text{ ммоль} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$  (см.<sup>18</sup>). В этих условиях сульфид родия по активности в расчете на 1 г массивного катализатора в 2 раза превосходит сульфид палладия и в 3 раза — сульфид платины (см. табл. 1). В расчете на единицу поверхности удельные активности сульфидов родия и палладия примерно одинаковы и более чем на порядок превосходят удельную активность сульфида платины (6.84, 5.13 и  $0.32 \text{ ммоль} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{м}^{-2}$  соответственно).

При гидрировании более термостойкого 2-тиолен-1,1-диоксида на сульфидах переходных металлов также не всегда достигаются хорошие показатели.<sup>19,20</sup> Так, в среде изопропанола гидрирование на массивных  $\text{V}_2\text{S}_3$  ( $S_{\text{уд}} = 7 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ ) и  $\text{MnS}$  ( $S_{\text{уд}} = 2.3 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ ) не протекает, а на сульфидах вольфрама, никеля и кобальта выход тиолан-1,1-диоксида не превышает 6% при скорости реакции  $1.5 \text{ ммоль} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$ . Если в качестве катализаторов использовать массивные сульфиды  $\text{Re}$ ,  $\text{Pt}$ ,  $\text{Os}$ ,  $\text{Rh}$  или  $\text{Pd}$ , то выход тиолан-1,1-диоксида за 1 ч достигает 50–90%, селективность составляет несколько менее 100% из-за частичного разложения субстрата, а скорость гидрирования в расчете на 1 г катализатора на порядок превышает скорость реакции на сульфидах  $\text{W}$ ,  $\text{Ni}$  и  $\text{Co}$  ( $W = 12\text{--}23 \text{ ммоль} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$ ). Однако величина  $W$  снижается при нанесении сульфидов на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  или  $\text{SiO}_2$  ( $100\text{--}150^\circ\text{C}$ ,  $P = 11\text{--}25 \text{ МПа}$ ,  $c = 0.2\text{--}0.37 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ) (см. табл. 1).

По своей удельной активности в гидрировании 2-тиолен-1,1-диоксида при  $150^\circ\text{C}$  и  $P = 11 \text{ МПа}$ , массивные сульфиды металлов располагаются в следующий ряд (в скобках указаны величины  $W$  в  $\text{ммоль} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{м}^{-2}$ ):



Наименьшей удельной активностью обладает сульфид никеля, сульфиды платины, рения, кобальта и вольфрама примерно в 4 раза, а сульфиды родия и палладия — в 60–80 раз активнее сульфида никеля. В тех же условиях наибольшая селективность образования тиолан-1,1-диоксида достигается на массивных сульфидах родия, палладия, осмия и кобальта ( $S \approx 90\%$ ), несколько ниже она на сульфидах рения и платины ( $S \approx 70\%$ ) и особенно на сульфидах вольфрама и никеля ( $S < 50\%$ ).

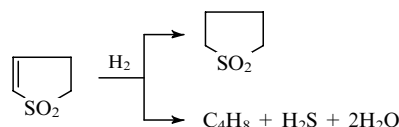
Более подробно было исследовано гидрирование 2-тиолен-1,1-диоксида на сульфиде палладия, нанесенном в количестве 0.5–7.6 мас. % на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (см.<sup>11,19</sup>).

В присутствии 0.5%  $\text{PdS}/\text{Al}_2\text{O}_3$  увеличение температуры с 50 до  $200^\circ\text{C}$  при неизменных остальных параметрах приводит к росту выхода тиолан-1,1-диоксида с 14 до 70% при  $S = 70\%$  ( $P = 25 \text{ МПа}$ ,  $c = 0.26 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ,  $g_{\text{ct}} = 10 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ ,  $t = 7 \text{ ч}$ ). На катализаторе 4.7%  $\text{PdS}/\text{Al}_2\text{O}_3$  такой же рост температуры вызывает увеличение выхода с 5 до 36% при  $S = 100\%$  ( $P = 11 \text{ МПа}$ ,  $c = 0.21 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ,  $g_{\text{ct}} = 10 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ ,  $t = 1 \text{ ч}$ ).

На катализаторе 2.4%  $\text{PdS}/\text{Al}_2\text{O}_3$  при  $150^\circ\text{C}$ ,  $P = 25 \text{ МПа}$  и  $g_{\text{ct}} = 10 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$  конверсия 2-тиолен-1,1-диоксида не зависит

от его исходной концентрации в диапазоне от 0.02 до  $0.12 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ , а скорость гидрирования пропорциональна концентрации субстрата в первой степени. Скорость реакции при  $c = 0.37 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  пропорциональна давлению водорода в интервале от 1 до 15 МПа. При больших значениях  $c$  и  $P$  скорость перестает изменяться, т.е. реакция имеет нулевые порядки по 2-тиолен-1,1-диоксиду и водороду.

На катализаторе 2.4%  $\text{PdS}/\text{Al}_2\text{O}_3$  конверсия растворенного в изопропаноле 2-тиолен-1,1-диоксида может достигать 100%, но выход тиолан-1,1-диоксида не превышает при этом 70% ( $150^\circ\text{C}$ ,  $P = 25 \text{ МПа}$ ,  $c = 0.37 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ,  $g_{\text{ct}} = 10 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ ), так как наряду с тиолан-1,1-диоксидом образуются продукты гидрогенолиза. Степень конверсии не влияет на селективность. На основании этих данных был сделан вывод,<sup>19</sup> что гидрогенолизу подвергается исходный 2-тиолен-1,1-диоксид, а не продукт его гидрирования, т.е. реакции гидрирования и гидрогенолиза протекают независимо друг от друга.



Катализатор  $\text{PdS}/\text{Al}_2\text{O}_3$  устойчив в условиях гидрирования 2-тиолен-1,1-диоксида: даже после образования на 1 г катализатора  $\sim 415$  ммолей тиолан-1,1-диоксида скорость реакции остается неизменной.

### III. Активность и устойчивость комплексов металлов в процессах гидрирования 2- и 3-тиолен-1,1-диоксидов

Перспективными катализаторами для восстановления различных ненасыщенных соединений являются комплексы металлов.<sup>23</sup> Некоторые комплексы платины, палладия и родия обладают повышенной сероустойчивостью.<sup>24–29</sup> Использование комплексов металлов VIII группы для гидрирования 2- и 3-тиолен-1,1-диоксидов пока изучено недостаточно подробно.

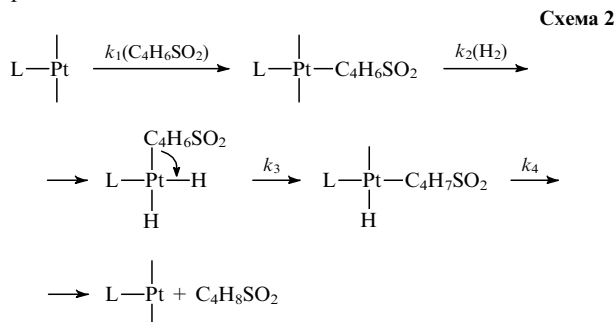
**Комплексы родия.** При гидрировании 3-тиолен-1,1-диоксида в присутствии комплексов *трис*-(*трет*-фосфин)- или (*трет*-арсин)нитрозилродия количественный выход тиолан-1,1-диоксида при  $56^\circ\text{C}$  и  $P = 4 \text{ МПа}$  достигается через 16 ч.<sup>30</sup>

**Комплексы никеля.** В присутствии ацетилацетоната никеля в бензольном растворе с добавкой  $31.6 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  изобутилата алюминия происходит исчерпывающее гидрирование 3-тиолен-1,1-диоксида ( $25^\circ\text{C}$ ,  $P = 1.4 \text{ МПа}$ ,  $c = 1.8 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ,  $g_{\text{ct}} = 5.3 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$ ,  $t = 35 \text{ мин}$ ).<sup>31</sup> Скорость образования тиолан-1,1-диоксида в расчете на 1 г-атом никеля составляет  $576 \text{ ммоль} \cdot \text{ч}^{-1}$ .

**Комплексы платины.** В присутствии восстановленного водородом комплекса  $\text{PtCl}_2(\text{H}_2\text{O})[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_3$  3-тиолен-1,1-диоксид, растворенный в бутаноле, гидрируется в тиолан-1,1-диоксид с выходом около 100%.<sup>32</sup> В незначительной степени (0.5%) происходит также изомеризация исходного субстрата в 2-тиолен-1,1-диоксид ( $25^\circ\text{C}$ ,  $P = 0.1 \text{ МПа}$ ,  $c = 0.12 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ , концентрация комплекса  $0.01 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ,  $t = 1.5 \text{ ч}$ ). Скорость гидрирования составляет  $11.4 \text{ ммоль} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot (\text{г-атом Pt})^{-1}$ . Кинетическое исследование показало,<sup>33</sup> что порядок этой реакции по концентрации платины в диапазоне  $[\text{Pt}] = 2.5\text{--}10 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$  равен единице. Отсюда был сделан вывод, что катализатор не содержит лигандов, способных отщепляться от исходного комплекса под воздействием растворителя. Скорость гидрирования при  $c < 0.01 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  увеличивается с ростом концентрации 3-тиолен-1,1-диоксида в степени 0.55, а при  $c = 0.05\text{--}0.1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  остается неизменной. Порядок реакции по водороду при давлениях, близких к атмосферному, является нулевым, а при малых парциальных давлениях

( $\sim 0.006$  МПа) возрастает до 0.7. В температурном диапазоне от 0 до  $62.5^\circ\text{C}$  энергия активации реакции составляет  $46 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ .

Предполагают,<sup>33</sup> что реакция протекает через последовательные стадии координации с комплексом 3-тиолен-1,1-диоксида и водорода, образования гидридного комплекса и его распада.



Здесь L — стабилизирующий лиганд в восстановленном комплексе платины, образующийся из  $\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ , а  $k_1-k_4$  — константы скорости соответствующих стадий. Скорость реакции лимитируется образованием гидридного комплекса (стадия 3) и описывается уравнением

$$W = \frac{k_3 K_1 K_2 c_1 c_2 c_3}{1 + K_1 c_2 + K_1 K_2 c_2 c_3},$$

где  $K_1$  и  $K_2$  — константы равновесия стадий 1 и 2;  $c_1$  — суммарная концентрация комплексов, образующихся на всех стадиях реакции;  $c_2$  — концентрация 3-тиолен-1,1-диоксида;  $c_3$  — концентрация водорода в растворе, равная величине  $P_{\text{H}_2}$ , умноженной на коэффициент растворимости газа.

При большой концентрации субстрата уравнение приобретает вид

$$W = \frac{k_3 K_2 c_1 c_3}{1 + k_2 c_3},$$

а при большой концентрации водорода —

$$W = k_3 c_1.$$

Эти уравнения согласуются с экспериментальными данными.

При последовательном гидрировании нескольких порций 3-тиолен-1,1-диоксида в одном и том же контактном растворе скорость реакции от опыта к опыту снижается. После образования 100 ммоль тиолан-1,1-диоксида в расчете на 1 мг-атом Pt начальная активность становится вдвое меньше. Можно было предполагать, что дезактивация комплекса платины связана с образованием при разложении субстрата небольших количеств бутадиена-1,3 и диоксида серы. Но добавка бутадиена-1,3 в концентрациях  $3.3-16.7 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$  не снижала, а, наоборот, увеличивала активность катализатора в 1.3–3 раза. В то же время диоксид серы является ядом для комплекса платины: введение его в гидрируемый раствор в концентрации  $1.2 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$  (мольное отношение  $\text{SO}_2:\text{Pt} = 0.1$ ) снижает начальную активность катализатора примерно в 80 раз. В присутствии данного комплекса платины  $\text{SO}_2$  не восстанавливается в сероводород даже за 3.5 ч, поэтому авторы работы<sup>32</sup> сделали вывод, что ядом для рассматриваемого катализатора является именно диоксид серы.

**Гомогенные комплексы палладия.** В работе<sup>34</sup> было исследовано гидрирование 2-тиолен-1,1-диоксида в присутствии комплексов палладия с серо- и азотсодержащими лигандами в растворе диметилсульфоксида. Восстановленные борогидридом калия комплексы палладия с диметилсульфидом или диметилсульфоксидом  $\text{PdCl}_2 \cdot (\text{DMS})_2 \cdot \text{KBH}_4$  и

$\text{PdCl}_2 \cdot (\text{DMSO})_2 \cdot \text{KBH}_4$ , в которых степень окисления палладия понижена, ускоряют гидрирование 2-тиолен-1,1-диоксида. Реакция протекает с высокой скоростью:  $W = 1 \text{ моль} \cdot \text{мин}^{-1} \cdot (\text{г-атом Pd})^{-1}$  ( $20^\circ\text{C}$ ,  $P = 0.1$  МПа,  $c = 0.127 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ). Аналогичные комплексы палладия с диэтилсульфидом или тиоланом менее активны ( $W = 0.06$  и  $0.03 \text{ моль} \cdot \text{мин}^{-1} \cdot (\text{г-атом Pd})^{-1}$  соответственно) и под воздействием реакционной среды разрушаются с выделением металлического палладия.

Гомогенный комплекс Pd с диметилформамидом ( $\text{PdCl}_2 \cdot \text{DMFA}$ ) оказался примерно в 45 раз более активным, чем комплексы с серосодержащими лигандами.

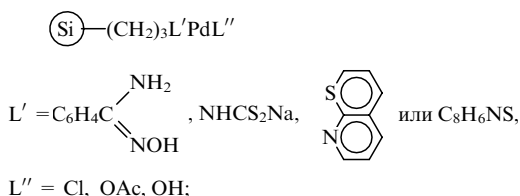
Однако добавки соединений двухвалентной серы снижают начальную активность гомогенных комплексов палладия. Так, при добавлении к гидрируемому раствору  $50 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$  тиофена или тиолана активность комплекса Pd с диметилсульфидом уменьшалась в 2 раза и комплекс подвергался разрушению с выделением металлического палладия. Чтобы отравить в такой же степени комплекс Pd с диметилсульфоксидом, в гидрируемый раствор нужно внести в 10 раз больше тиолана. Это можно объяснить затрудненностью вхождения тиолана в координационную сферу комплекса палладия, так как последний образует связи с атомами серы и кислорода диметилсульфоксида.

Активность комплекса  $\text{PdCl}_2 \cdot \text{DMFA}$  уменьшается вдвое после введения в раствор  $60 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$  тиофена или  $0.3 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$  тиолана. Столь разную токсичность объясняют тем, что диметилформамид, являясь более сильным донором, способен конкурировать с тиофеном за координацию с палладием, в то время как тиолан замещает диметилформамид в координационной сфере палладия, образуя с ним комплекс. Последний в восстановительной среде нестабилен и разлагается до металлического палладия, который легко дезактивируется (см. гл. V). По устойчивости к отравлению тиоланом  $\text{PdCl}_2 \cdot \text{DMFA}$  на 2–3 порядка уступает комплексам палладия с серосодержащими лигандами.

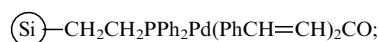
Причину дезактивации гомогенных комплексов палладия исследовали в работе<sup>34</sup> с использованием методов УФ-спектроскопии и ЯМР. В УФ-спектре комплекса, частично дезактивированного добавлением  $5-10 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$  тиолана (отношение  $\text{яд}:\text{Pd} = 2-5$ ), появляются полосы поглощения (п.п.), характерные для связи  $\text{Pd}^{2+} - \text{S}$  ( $34\,000-26\,000 \text{ см}^{-1}$ ). При концентрации тиолана  $50 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$  (отношение  $\text{яд}:\text{Pd} = 50$ ) в спектре исчезают все п.п., что указывает на разрушение комплекса.

В спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  образца  $\text{PdCl}_2 \cdot (\text{DMS})_2 \cdot \text{KBH}_4$ , к которому давлены небольшие количества тиолана, наблюдаются сигналы, принадлежащие тиолану, координированному с палладием ( $\delta = 40.3$  и  $32.8$  м.д.), и свободному диметилсульфиду ( $\delta = 20.6$  м.д.). На этом основании был сделан вывод, что дезактивация происходит в результате вытеснения тиоланом первоначального лиганда из координационной сферы комплекса и разрушения его исходной структуры. В среде водорода вновь образующийся комплекс разлагается с выделением металлического палладия, который легко отравляется соединениями серы.

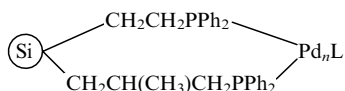
**Гетерогенизованные комплексы палладия.** В работах<sup>34-38</sup> было исследовано гидрирование 2- и 3-тиолен-1,1-диоксидов на закрепленных на диоксиде кремния моно- и полиядерных комплексах  $\text{Pd}^{2+}$  и  $\text{Pd}^0$ . В число таких комплексов входят моноядерные комплексы  $\text{Pd}^{2+}$  состава



моноядерный комплекс  $\text{Pd}^0$  состава



полиядерные комплексы типа



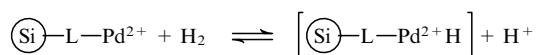
$\text{L} = \text{OAc}, \text{Cl}; n = 2-6$

либо



В присутствии гетерогенизованных комплексов в среде метанола и изопропанола происходит полное восстановление тиолен-1,1-диоксидов в тиолан-1,1-диоксид ( $20^\circ\text{C}$ ,  $P = 0.1$  МПа,  $c = 0.127$  моль  $\cdot$  л $^{-1}$ ,  $g_{\text{ct}} = 1.5 \div 10$  г  $\cdot$  л $^{-1}$ ). Скорость гидрирования в зависимости от состава комплекса составляет от 1 до 90 моль  $\cdot$  мин $^{-1}$   $\cdot$  (г-атом Pd) $^{-1}$  (см.<sup>35,36</sup>), т.е. имеет такой же порядок величины, как на гомогенном комплексе  $\text{PdCl}_2 \cdot \text{DMFA}$  и на нанесенном металлическом палладии (0.2–5 мас. %).<sup>34</sup>

Каталитическая активность моноядерных комплексов  $\text{Pd}^{2+}$  увеличивается с ростом константы нестойкости комплекса.<sup>35</sup> Реакция гидрирования обязательно включает координацию тиолен-1,1-диоксида с формированием  $\pi$ -комплекса и активацию водорода через образование гидроксида палладия. Гидрид палладия образуется на комплексе  $\text{Pd}^{2+}$  при переносе электронной плотности от водорода к палладию.<sup>29</sup> Предполагают,<sup>37,38</sup> что лимитирующей стадией гидрирования тиолен-1,1-диоксидов на комплексах  $\text{Pd}^{2+}$  является активация водорода. При усилении донорных свойств лигандов константа нестойкости уменьшается. Это приводит к сдвигу равновесия



в сторону снижения концентрации гидроксида палладия и, следовательно, к падению скорости гидрирования.

Полиядерные дифосфиновые комплексы  $\text{Pd}^0$ , закрепленные на диоксиде кремния, несколько более активны, чем моноядерные комплексы. Их активность увеличивается по мере возрастания числа атомов палладия с 2 до 6. Наиболее активным является монофосфиновый комплекс  $\text{Pd}^0$ . Скорость реакции достигает на нем 92 моль  $\cdot$  мин $^{-1}$   $\cdot$  (моль Pd) $^{-1}$ , что можно объяснить его превращением в условиях гидрирования в координационно-ненасыщенный закрепленный комплекс  $(\text{Si})-(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2\text{Pd}^0$ , который легче активирует водород и кратные связи.<sup>29</sup>

В течение одного опыта активность гетерогенизованного комплекса не изменяется, но при длительном гидрировании 2- и 3-тиолен-1,1-диоксидов наблюдается медленная дезактивация катализатора, обусловленная, вероятно, воздействием образующихся соединений двух- и четырехвалентной серы. Сероустойчивость комплексов определяли, добавляя к гидрируемому раствору тиолан и тиофен.<sup>34–38</sup> Оказалось, что устойчивость к отравляющему действию этих ядов моноядерных комплексов  $\text{Pd}^{2+}$  и полиядерных комплексов  $\text{Pd}^0$  примерно одинакова. Закрепленные комплексы палладия с азотсодержащими лигандами в 40–500 раз менее устойчивы к отравлению тиоланом и тиофеном, чем гомогенный комплекс палладия с диметилформамидом.<sup>34</sup>

Причины дезактивации гетерогенизованных комплексов Pd под действием тиолана и тиофена были исследованы в

работах<sup>13,34–38</sup>. Тиолан является более сильным ядом, чем тиофен: как показали адсорбционные измерения, константа образования комплекса тиофен–катализатор в 3 раза меньше соответствующей константы комплекса тиолан–катализатор. Из опытов по десорбции следует, что дезактивация тиофеном является частично обратимой, тиолан же отравляет комплекс необратимо. В среде диметилформамида, который является хорошим комплексообразователем и конкурирует с сернистым ядом, устойчивость комплекса к отравлению выше, чем в среде изопропилового спирта (при отношении яд: Pd = 100:1). Устойчивость моноядерных комплексов  $\text{Pd}^{2+}$  зависит от донорной способности внутренних лигандов, характеризующейся константой нестойкости комплекса: с ее уменьшением возрастает прочность связи  $(\text{Si})-\text{L}-\text{Pd}$ , а способность палладия координироваться с ядом  $(\text{Si})-\text{L}-\text{Pd} \leftarrow \text{S} <$  понижается.

Устойчивость полиядерных комплексов определяется как прочностью связи между палладием и внутренним лигандом, так и стерическими факторами. Роль последних возрастает с увеличением нуклеарности. Из-за малого размера каркаса кластера не все атомы палладия стерически способны образовывать связи с молекулами яда, но они могут активировать водород.

По данным РФЭС моноядерные комплексы  $\text{Pd}^{2+}$  после обработки тиоланом претерпевают изменение. В спектральной области  $\text{Pd}3d$  энергия связи уменьшается с 337.2 до 336.7 эВ при  $B = 3.4-3.5$  эВ, что указывает на понижение валентности палладия. Интенсивность линий  $\text{Pd}3d/\text{Si}2p$  при этом изменяется незначительно (от 0.23 до 0.21). В области  $\text{S}2p$  и  $\text{S}2s$  обнаружены линии серы. В УФ-спектре образца, обработанного ядом, появляется плечо в области 34 000–24 000 см $^{-1}$ , которое соответствует связи  $\text{Pd}^{2+}$  с серой. Спектры РФЭС исходного комплекса  $\text{Pd}^0$  и такого же комплекса, обработанного тиоланом, характеризуются постоянными значениями энергии связи (336.1 эВ) и полуширины линии (4.4–4.1 эВ). Понижение при обработке катализатора интенсивности линий  $\text{Pd}3d/\text{Si}2p$  от 0.36 до 0.26 можно объяснить экранированием сигнала палладия адсорбированными молекулами яда.

Анализ УФ-спектров также свидетельствует о сохранении структуры комплекса при его обработке тиоланом (п.п. 28 000, 22 000 и 16 000 см $^{-1}$ ). Обработка большим количеством ядра при повышенной температуре вызывает разрушение исходной структуры комплекса, о чем свидетельствует уменьшение энергии связи, полуширины линии и интенсивности сигналов в спектре РФЭС, а также исчезновение в УФ-спектре полос, характерных для исходного комплекса. Возможно, разрушение комплекса сопровождается образованием связи  $\text{Pd} \leftarrow \text{S} <$ . Таким образом, дезактивация закрепленных на диоксиде кремния комплексов палладия происходит вследствие вытеснения внешнего лиганда сернистым ядом, входящим в координационную сферу палладия, и образования связи палладия с серой. В определенных условиях происходит полное разрушение структуры комплекса.

#### IV. Активность массивных и нанесенных металлов в процессах гидрирования тиолен-1,1-диоксидов

Для низкотемпературного гидрирования различных ненасыщенных органических соединений широко используют металлы VIII группы периодической системы.<sup>17,39</sup>

В тиолен-1,1-диоксидах кратная связь является активированной благодаря присутствию электроакцепторной сульфонильной группы.<sup>6,40</sup> Это облегчает комплексообразование с участием связи  $\text{C}=\text{C}$ , которая при наличии в системе активированного водорода может претерпевать насыщение.

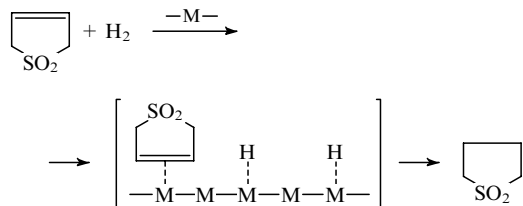


Схема 3

Механизм реакции предполагает, что активация ненасыщенного органического субстрата и водорода происходит на разных активных центрах за счет переноса электронной плотности с заполненной атомной орбитали металла на связь C=C и на вакантные разрыхляющие молекулярные орбитали водорода.<sup>17, 39, 41</sup> Некоторым подтверждением этого служат, в частности, результаты опытов с введением в реакционную смесь добавок веществ, конкурирующих с реагентами за образование связей с металлом. Так, при взаимодействии диоксида серы — сильного акцептора электронов<sup>40</sup> — с металлом происходит перенос электронов на *d*-орбиталь атома серы, и это препятствует образованию металлом  $\pi$ -олефинового комплекса. Сероводород образует координационную связь за счет переноса неподеленной пары электронов серы на свободную орбиталь металла, что в конечном счете приводит к формированию поверхностного сульфида металла, плохо активирующего водород.<sup>15</sup>

В ряде исследований показано, что на металлах VIII группы в мягких условиях 2- и 3-тиолен-1,1-диоксиды со 100%-ной селективностью гидрируются в тиолан-1,1-диоксид.<sup>10–14, 42</sup> Реакции с участием 3-тиолен-1,1-диоксида посвящено значительно больше работ, чем гидрированию 2-тиолен-1,1-диоксида, из-за его относительной доступности. Однако 3-тиолен-1,1-диоксид легко подвергается диссоциации до бутадиена-1,3 и диоксида серы. Его бурное разложение начинается выше 100°C, но даже при комнатной температуре он частично разрушается. Поэтому 3-тиолен-1,1-диоксид всегда содержит некоторое количество диоксида серы, что оказывает определенное воздействие на каталитические свойства металлов. 2-Тиолен-1,1-диоксид лишен этого недостатка, поскольку он термически более устойчив.<sup>6</sup>

Гидрирование тиолен-1,1-диоксидов на металлах VIII группы осуществляют в растворах при низкой температуре и атмосферном или повышенном давлении. Наиболее детально изучено жидкофазное гидрирование 3-тиолен-1,1-диоксида на металлических родии, никеле и палладии, значительно менее подробно — на осмии, иридии, рутении и платине. Ниже рассмотрены результаты, полученные при гидрировании тиолен-1,1-диоксидов в присутствии металлов VIII группы.

**Иридий и осмий.** Гидрирование 3-тиолен-1,1-диоксида на иридии и осмии исследовали в среде изопропанола с добавкой 10 мас.% тиолан-1,1-диоксида при 20°C и  $P = 5$  МПа (табл. 2).<sup>42</sup> В присутствии иридиевой черни исчерпывающее восстановление 3-тиолен-1,1-диоксида происходило за 5 мин ( $g_{ct} = 10.7$  г·л<sup>-1</sup>,  $[SO_2] < 0.03$  ммоль·л<sup>-1</sup>). Начальная скорость реакции в кинетической области (при конверсии 20%) составила  $0.39$  моль·ч<sup>-1</sup>·г<sup>-1</sup>. Иридий, нанесенный в количестве 1–2 мас.% на  $\gamma-Al_2O_3$ , проявлял несколько более высокую активность, чем иридиевая чернь ( $W = 0.5$  моль·ч<sup>-1</sup>·г<sup>-1</sup>). Возможно, дисперсность иридия в нанесенном катализаторе несколько больше, так как константа реакции на нанесенном металле, отнесенная к единице его поверхности, совпадает с величиной, найденной для иридиевой черни.

Катализатор 1.8 мас.% Os/ $\gamma-Al_2O_3$  обладает меньшей активностью, чем иридиевый катализатор: при  $g_{ct} = 21.5$  г·л<sup>-1</sup> полное восстановление 3-тиолен-1,1-диоксида достигается за 30 мин ( $W = 0.04$  моль·ч<sup>-1</sup>·г<sup>-1</sup>).

**Таблица 2.** Активность и устойчивость осмиевых, иридиевых, рутениевых и платиновых катализаторов в реакции гидрирования 3-тиолен-1,1-диоксида (20°C,  $P = 5$  МПа,  $c = 0.4$  моль·л<sup>-1</sup>, растворитель — изопропанол с добавкой 10% тиолан-1,1-диоксида).<sup>42</sup>

| Катализатор        | $S_{уд},^a$<br>м <sup>2</sup> ·г <sup>-1</sup> | Активность <sup>b</sup> |                  | Устойчивость          |                       |
|--------------------|------------------------------------------------|-------------------------|------------------|-----------------------|-----------------------|
|                    |                                                | см. <sup>c</sup>        | см. <sup>d</sup> | ммоль·г <sup>-1</sup> | ммоль·м <sup>-2</sup> |
| 1.8% Os/ $Al_2O_3$ | —                                              | 0.8                     | —                | 8.3                   | —                     |
| Ir                 | 4                                              | 8.3                     | 2.1              | 28                    | 6.7                   |
| 1% Ir/ $Al_2O_3$   | 200                                            | 5.6                     | 2.8              | 17                    | 8.3                   |
| 1.9% Ir/ $Al_2O_3$ | 210                                            | 11.2                    | 2.8              | 33                    | 8.3                   |
| Ru                 | 8                                              | 8.3                     | 1.0              | 24                    | 3.3                   |
| 1% Ru/ $Al_2O_3$   | 250                                            | 2.5                     | 1.0              | 8                     | 4.2                   |
| 2% Ru/ $Al_2O_3$   | 200                                            | 4.4                     | 1.1              | 15                    | 3.3                   |
| Pt                 | 2.2                                            | 44                      | 19               | 44                    | 20                    |
|                    | 88                                             | 1377                    | 18               | —                     | —                     |
| 0.6% Pt/ $Al_2O_3$ | 267                                            | 29                      | 18               | 33                    | 21                    |
| 2% Pt/ $Al_2O_3$   | 100                                            | 32                      | 17               | 33                    | 17                    |

<sup>a</sup> Удельная поверхность в расчете на единицу массы металла.

<sup>b</sup> Активность в этой и последующих таблицах — это константа скорости. Определена с точностью  $\pm 10$  отн.% в расчете на единицу поверхности металла. <sup>c</sup> В моль·ч<sup>-1</sup>·г<sup>-1</sup>. <sup>d</sup> В моль·ч<sup>-1</sup>·м<sup>-2</sup>.

Скорость гидрирования на иридии пропорциональна концентрации 3-тиолен-1,1-диоксида (при  $c = 0.07 \div 0.6$  моль·л<sup>-1</sup>) и давлению водорода (при  $P = 0.1 \div 2$  МПа) в первой степени. В области больших значений этих параметров скорость реакции не изменяется.

**Рутений.** Активность рутения в реакции гидрирования 3-тиолен-1,1-диоксида близка к активности иридия (см. табл. 2). На рутениевой черни 100%-ный выход тиолан-1,1-диоксида достигается за 6 мин при скорости реакции в кинетической области  $W = 0.4$  моль·ч<sup>-1</sup>·г<sup>-1</sup> ( $c = 0.36$  моль·л<sup>-1</sup>,  $g_{ct} = 10.7$  г·л<sup>-1</sup>,  $[SO_2] < 0.03$  ммоль·л<sup>-1</sup>).<sup>42</sup> В тех же условиях скорость гидрирования на нанесенном рутении (1–2 мас.% Ru на  $\gamma-Al_2O_3$ ) составляет  $0.1 \div 0.2$  моль·ч<sup>-1</sup>·г<sup>-1</sup>. Удельная активность рутения на носителе и рутениевой черни одинакова (см. табл. 2). Однако если гидрирование 3-тиолен-1,1-диоксида протекает в условиях диффузионных осложнений (крупные зерна катализатора, недостаточное перемешивание смеси), нанесенный рутениевый катализатор проявляет пониженную активность:<sup>43</sup> исчерпывающее гидрирование 3-тиолен-1,1-диоксида в изопропанолe достигается на нем лишь через  $0.5 \div 1$  ч (20°C,  $P = 0.1 \div 10$  МПа,  $c = 0.2$  моль·л<sup>-1</sup>,  $g_{ct} = 9 \div 18$  г·л<sup>-1</sup>,  $[SO_2] < 0.03$  ммоль·л<sup>-1</sup>).

На активность нанесенных катализаторов может влиять химический состав исходных соединений рутения, в качестве которых использовали рутенат калия и трихлорид рутения, подвергаемые последующему восстановлению водородом при 300°C. При атмосферном давлении активность катализатора, полученного осаждением на уголь рутения из рутената калия, была выше активности катализатора из трихлорида рутения. В то же время алюморутениевые катализаторы, полученные из рутената калия и трихлорида рутения, обладают примерно одинаковой активностью. Катализатор на диоксиде кремния, полученный осаждением рутения из трихлорида, значительно более активен, чем образец, приготовленный из рутената калия.

При использовании одного и того же исходного соединения рутения на каталитическую активность влияет природа носителя. Так, активность катализаторов на  $\gamma-Al_2O_3$  и активированном угле на порядок выше активности рутения на диоксиде кремния. Предполагают,<sup>43</sup> что это обусловлено разной дисперсностью рутения и неодинаковым химическим составом активного компонента, который представляет

с собой смесь металлического рутения и его оксида, в 2 раза различающихся между собой по активности.<sup>42</sup>

При нанесении рутения в количестве 5 мас. % на промышленные никелевые катализаторы Ni/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> или Ni/SiO<sub>2</sub> активность последних либо не изменяется, либо снижается. В то же время введение 5 мас. % рутения (из трихлорида рутения) в промышленный алюмоплатиновый катализатор вдвое увеличивает его активность.<sup>43</sup>

Кинетическое исследование показало,<sup>42</sup> что при  $P < 2$  МПа скорость гидрирования пропорциональна давлению водорода в первой степени и не зависит от концентрации субстрата. По-видимому, процесс лимитируется активацией водорода. При внесении 3-тиолен-1,1-диоксида в гидрируемый раствор, в котором находится насыщенный водородом катализатор 5% Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, происходит очень сильный сдвиг потенциала в анодную область (на 600–700 мВ), что указывает на существенное вытеснение субстратом водорода с поверхности. Повышение давления до 2–5 МПа изменяет механизм реакции: ее скорость при 20°C становится пропорциональной концентрации 3-тиолен-1,1-диоксида в первой степени (при  $c = 0.07–0.7$  моль·л<sup>-1</sup>), но не зависит от давления водорода.

**Платина.** Гидрирование 3-тиолен-1,1-диоксида на нанесенных платиновых катализаторах протекает медленно.<sup>44, 45</sup> В среде этанола на катализаторе 4.8 мас. % Pt/C выход тиолан-1,1-диоксида составил 81% при  $W = 0.017$  моль·ч<sup>-1</sup>·г<sup>-1</sup> (20°C,  $P = 0.1$  МПа,  $c = 0.35$  моль·л<sup>-1</sup>,  $g_{ct} = 4.8$  г·л<sup>-1</sup>,  $t = 3.5$  ч).<sup>44</sup> Малую активность в среде изопропанола проявил и промышленный алюмоплатиновый катализатор АП-56, скорость реакции на котором составила 0.08 моль·ч<sup>-1</sup>·г<sup>-1</sup> (20°C,  $P = 0.1$  МПа,  $c = 0.4$  моль·л<sup>-1</sup>,  $g_{ct} = 20$  г·л<sup>-1</sup>).<sup>46</sup> Однако по другим данным катализаторы, содержащие 0.6 и 2 мас. % Pt на  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, в среде изопропанола с добавкой 10 мас. % тиолан-1,1-диоксида обладают значительно более высокой активностью и на них  $W = 1.1–1.2$  моль·ч<sup>-1</sup>·г<sup>-1</sup> (20°C,  $P = 5$  МПа,  $c = 0.4$  моль·л<sup>-1</sup>, [SO<sub>2</sub>] < 0.03 ммоль·л<sup>-1</sup>).<sup>42</sup> Такое расхождение объясняется, по-видимому, тем, что в работе<sup>42</sup> гидрированию подвергали тщательно очищенный от диоксида серы субстрат и проводили реакцию в отсутствие диффузионных осложнений, тогда как в работах<sup>44, 45</sup> эти условия не соблюдались. При гидрировании 3-тиолен-1,1-диоксида на платиновой черни в тщательно контролируемых условиях 100%-ный выход тиолан-1,1-диоксида достигался за 1.5 мин,  $W = 1.5$  моль·ч<sup>-1</sup>·г<sup>-1</sup> (20°C,  $P = 5$  МПа,  $c = 0.37$  моль·л<sup>-1</sup>,  $g_{ct} = 10.7$  г·л<sup>-1</sup>).<sup>42</sup> В присутствии платины, полученной восстановлением ее диоксида, скорость гидрирования в расчете на единицу массы катализатора увеличивается в указанных условиях в 32 раза, что можно объяснить повышением удельной поверхности металла. Активность массивной платины и платины, нанесенной на  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, в расчете на единицу поверхности одинакова (см. табл. 2).

Скорость гидрирования на платиновой черни в среде изопропанола, к которому добавлено 10 мас. % тиолан-1,1-диоксида, при 20°C пропорциональна концентрации 3-тиолен-1,1-диоксида ( $P = 5$  МПа,  $c = 0.05–0.6$  моль·л<sup>-1</sup>) и давлению водорода ( $c = 0.4$  моль·л<sup>-1</sup>,  $P = 0.1–2$  МПа) в первой степени.<sup>42</sup> При  $P > 2$  МПа скорость реакции перестает зависеть от давления. В работе<sup>47</sup> при атмосферном давлении на платиновой черни в этаноле наблюдался первый порядок по 3-тиолен-1,1-диоксиду (30–45°C,  $c = 0.077$  моль·л<sup>-1</sup>). Повышение скорости гидрирования с ростом температуры характеризуется энергией активации 22 кДж·моль<sup>-1</sup>.

Соотношение концентраций реагирующих веществ на поверхности платинового катализатора в ходе процесса оценивали, измеряя потенциал катализатора.<sup>47</sup> Обратимый водородный потенциал платины, равный 600–660 мВ, в ходе гидрирования смещался всего на 50 мВ. Это позволило сделать вывод, что большая часть поверхности катализа-

тора занята водородом и реакция лимитируется активацией 3-тиолен-1,1-диоксида. В 0.1 N спиртовом растворе соляной кислоты скорость гидрирования примерно в 2 раза выше, чем в нейтральной среде, а порядок реакции по тиолан-1,1-диоксиду приближается к нулевому.

**Родий.** Металлический родий обладает очень высокой активностью в реакции гидрирования 3-тиолен-1,1-диоксида.<sup>42, 48–50</sup> В среде изопропанола с добавкой 10 мас. % тиолан-1,1-диоксида на Rh черни исчерпывающее гидрирование достигается за 0.5 мин и  $W = 54$  моль·ч<sup>-1</sup>·г<sup>-1</sup> (20°C,  $P = 5$  МПа,  $c = 0.37$  моль·л<sup>-1</sup>,  $g_{ct} = 8.6$  г·л<sup>-1</sup>).<sup>48</sup> При нанесении родия на носитель его активность становится еще больше. Это можно объяснить повышением дисперсности металла, что подтверждается данными по хемосорбции кислорода.<sup>51</sup> Дисперсность нанесенного родия обратно пропорциональна его содержанию, наиболее резкое падение дисперсности наблюдается на диоксиде кремния (табл. 3). Активность катализатора, восстановленного водородом при повышенной температуре, можно увеличить примерно в 4 раза, если обработать его воздухом при 50–200°C (см.<sup>48, 50</sup>). Этот эффект объясняют удалением прочно связанного с поверхностью водорода, который трудно вступает в реакцию.<sup>48</sup> При обработке родиевого катализатора воздухом оксид родия не образуется.

С ростом дисперсности нанесенного родия активность катализатора в расчете на единицу его массы увеличивается, а активность на единицу поверхности металла остается примерно постоянной и близкой к активности родиевой черни (см. табл. 3).

Кинетические исследования показали,<sup>42, 48</sup> что в присутствии родиевой черни увеличение скорости реакции с ростом температуры в интервале 15–28°C при  $P = 5$  МПа и  $c = 0.4$  моль·л<sup>-1</sup> соответствует кажущейся энергии активации  $34 \pm 2$  кДж·моль<sup>-1</sup>. При содержании 3-тиолен-1,1-диок-

**Таблица 3.** Влияние содержания металлического родия в нанесенном катализаторе на его удельную поверхность, активность и устойчивость в реакции гидрирования 3-тиолен-1,1-диоксида (20°C,  $P = 5$  МПа,  $c = 0.4$  моль·л<sup>-1</sup>).<sup>42, 48</sup>

| Носитель                                 | Содержание Rh в катализаторе, мкг·м <sup>-2</sup> | S <sub>уд</sub> , м <sup>2</sup> ·г <sup>-1</sup> Rh | Активность       |                  | Устойчивость     |                  |
|------------------------------------------|---------------------------------------------------|------------------------------------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
|                                          |                                                   |                                                      | см. <sup>a</sup> | см. <sup>b</sup> | см. <sup>c</sup> | см. <sup>d</sup> |
| $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 30                                                | 280                                                  | 250              | 175              | —                | —                |
|                                          | 47                                                | 238                                                  | 566              | 233              | 500              | 208              |
|                                          | 125                                               | 217                                                  | 916              | 208              | 833              | 175              |
|                                          | 170                                               | 162                                                  | 833              | 175              | 1250             | 250              |
|                                          | 312                                               | 166                                                  | 1670             | 200              | 1670             | 200              |
|                                          | 570                                               | 139                                                  | 3207             | 225              | 1670             | 200              |
| SiO <sub>2</sub>                         | 78                                                | 86                                                   | 242              | 142              | —                | —                |
|                                          | 116                                               | 72                                                   | 350              | 167              | 416              | 192              |
|                                          | 195                                               | 57                                                   | 500              | 175              | 670              | 233              |
| AlSi                                     | 16                                                | 65                                                   | 50               | 154              | —                | —                |
|                                          | 31                                                | —                                                    | 100              | —                | 160              | —                |
|                                          | 63                                                | 55                                                   | 175              | 160              | 183              | 180              |
|                                          | 115                                               | —                                                    | 250              | —                | —                | —                |
| Активированный уголь                     | 167                                               | 40                                                   | 342              | 167              | 250              | 125              |
|                                          | 22                                                | 60                                                   | 100              | 165              | —                | —                |
|                                          | 41                                                | 60                                                   | 200              | 167              | 170              | 140              |
|                                          | 65                                                | 50                                                   | 250              | 168              | —                | —                |
| Без носителя                             | 102                                               | 40                                                   | 330              | 170              | 250              | 125              |
|                                          | 170000                                            | 6                                                    | 1850             | 306              | 1330             | 225              |

<sup>a</sup> В моль·ч<sup>-1</sup>·г<sup>-1</sup>. <sup>b</sup> В моль·ч<sup>-1</sup>·м<sup>-2</sup> Rh. <sup>c</sup> В ммоль·г<sup>-1</sup>.

<sup>d</sup> В ммоль·м<sup>-2</sup> Rh.

сида от 0.07 до 0.8 ммоль·л<sup>-1</sup> скорость реакции (20°C,  $P = 5$  МПа) на родиевой черни и на 5% Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> пропорциональна концентрации субстрата в первой степени. В диапазоне  $P$  от 0.4 до 2 МПа (при 20°C и  $c = 0.4$  моль·л<sup>-1</sup>) скорость гидрирования пропорциональна давлению водорода в первой степени, а при более высоком давлении ( $P = 2-7$  МПа) остается неизменной.

**Никель.** Гидрирование 3-тиолен-1,1-диоксида в присутствии никелевых катализаторов исследовано довольно подробно. В патентах, опубликованных в 40–50-е годы, приведены многочисленные примеры гидрирования на скелетном никеле или никеле, нанесенном на диоксид кремния.<sup>52–56</sup>

В отсутствие растворителя на скелетном никеле выход тиолан-1,1-диоксида составил ~30%, причем гидрирование сопровождалось сильным разложением субстрата (65°C,  $P = 0.01$  МПа,  $t = 20$  ч).<sup>54</sup> В растворах в этаноле, воде и тиолан-1,1-диоксиде при 20–30°C и  $P \leq 0.01$  МПа выход целевого продукта повышался до 58–100%, а  $W = 0.006 \div 0.29$  моль·ч<sup>-1</sup> (см.<sup>52,53,56</sup>). При избытке катализатора 100%-ный выход тиолан-1,1-диоксида достигался уже через 5 мин (20°C,  $P \geq 30$  МПа,  $c = 4.24$  моль·л<sup>-1</sup>,  $g_{ct} = 170$  г·л<sup>-1</sup>), но при  $g_{ct} = 5$  г·л<sup>-1</sup> даже через 7 ч он не превышал 85%.<sup>55</sup> На катализаторе 72% Ni/SiO<sub>2</sub> в среде тиолан-1,1-диоксида исчерпывающее гидрирование 3-тиолен-1,1-диоксида в проточной системе достигалось при 27–30°C,  $P > 7$  МПа и объемной скорости подачи раствора 3 ч<sup>-1</sup> (см.<sup>54</sup>).

В дальнейшем исследование этой реакции в присутствии металлических никелевых катализаторов было продолжено. К сожалению, результаты различных работ не всегда согласуются между собой, возможно, из-за неодинаковой степени очистки 3-тиолен-1,1-диоксида и отсутствия контроля за диффузионными ограничениями.

Согласно результатам работ<sup>44,45</sup>, на скелетном никеле при атмосферном давлении гидрирование 3-тиолен-1,1-диоксида в растворе этанола происходит медленно и заканчивается лишь через 1.5–9.5 ч (20°C,  $c = 0.19-0.64$  моль·л<sup>-1</sup>,  $g_{ct} = 0.7-5$  г·л<sup>-1</sup>). Повышение давления облегчает гидрирование, и, например, в среде метанола скорость реакции достигает величины 0.23 моль·ч<sup>-1</sup>·г<sup>-1</sup>. Наиболее медленно гидрирование протекает в тиолан-1,1-диоксиде и воде; в бензоле, этаноле и метаноле скорость реакции возрастает соответственно в 2.5, 4 и 8 раз (20°C,  $P = 6$  МПа,  $c = 1.7$  моль·л<sup>-1</sup>,  $g_{ct} = 6$  г·л<sup>-1</sup>). Это совпадает с другими данными,<sup>57</sup> согласно которым на скелетном никеле скорость гидрирования в изопропанолe в 7–10 раз выше, чем в тиолан-1,1-диоксиде (20°C,  $P = 4$  МПа). В диапазоне давлений водорода от 3 до 9 МПа скорость гидрирования пропорциональна  $P$  в первой степени, а при  $P = 7-14$  МПа мало изменяется (20°C,  $c = 1.4$  моль·л<sup>-1</sup>).<sup>45</sup> Медленное протекание реакции гидрирования 3-тиолен-1,1-диоксида на скелетном никеле даже при повышенном давлении водорода подтверждают результаты работы<sup>58</sup>: 87–100%-ный выход тиолан-1,1-диоксида в изопропанолe, тиолан-1,1-диоксиде или его смеси с водой достигался через 6.5–8 ч (30–40°C,  $P = 10$  МПа,  $c = 1.4$  моль·л<sup>-1</sup>). В то же время по данным из работы<sup>42</sup> в кинетической области на скелетном никеле ( $S_{уд} = 70$  м<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup>) тиолан-1,1-диоксид образовывался со 100%-ным выходом уже за 11 мин и скорость реакции равнялась 0.3 моль·ч<sup>-1</sup>·г<sup>-1</sup> (20°C,  $P = 5$  МПа,  $c = 0.4$  моль·л<sup>-1</sup>,  $g_{ct} = 7.2$  г·л<sup>-1</sup>,  $[SO_2] < 0.03$  ммоль·л<sup>-1</sup>).

Модифицирование скелетного никеля добавками металлов увеличивает его активность.<sup>59</sup> Каталитические свойства определяются соотношением Ni:Al в сплаве и способом введения добавок. Если модифицирование никеля осуществляется на стадии выщелачивания добавлением 0.1–1 мас.% меди, кобальта, хрома или платины, активность катализа-

**Таблица 4.** Влияние промотирования скелетного никеля на его каталитические свойства в реакции гидрирования 3-тиолен-1,1-диоксида (20°C,  $P = 5$  МПа,  $c = 0.25-0.38$  моль·л<sup>-1</sup>,  $g_{ct} = 2.7-6.3$  г·л<sup>-1</sup>,  $[SO_2] < 0.07$  ммоль·л<sup>-1</sup>).<sup>59</sup>

| Промотор                                                                          | Соединение, введенное в щелочной раствор         | Содержание промотора в катализаторе, мас.% | Активность катализатора <sup>a</sup> | Устойчивость катализатора <sup>b</sup> |
|-----------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------|--------------------------------------------|--------------------------------------|----------------------------------------|
| <i>Промотирование сплава NiAl<sub>3</sub> на стадии выщелачивания<sup>c</sup></i> |                                                  |                                            |                                      |                                        |
| Нет                                                                               | —                                                | —                                          | 17.5                                 | 250                                    |
| Cu                                                                                | Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                | 0.1–1                                      | 19.4                                 | 250                                    |
| Cr                                                                                | Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>                | 1.0                                        | 27.7                                 | 290                                    |
| Mo                                                                                | (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> | 0.1                                        | 6.7                                  | 275                                    |
| Co                                                                                | Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                | 0.1–1                                      | 22.3                                 | 217                                    |
| V                                                                                 | NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>                  | 1.0                                        | 51.6                                 | 583                                    |
| Pt                                                                                | H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>                 | 0.1–1                                      | 28.3                                 | 267                                    |
| <i>Промотирование сплава NiAl на стадии выщелачивания<sup>c</sup></i>             |                                                  |                                            |                                      |                                        |
| Нет                                                                               | —                                                | —                                          | 11.7                                 | 50                                     |
| V                                                                                 | V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>                    | 0.25                                       | 16.7                                 | 100                                    |
| V                                                                                 | NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>                  | 0.6                                        | 34.2                                 | 125                                    |
| <i>Промотирование на стадии сплавления<sup>d</sup></i>                            |                                                  |                                            |                                      |                                        |
| Нет                                                                               | —                                                | —                                          | 4.5                                  | 33                                     |
| Mo                                                                                | —                                                | 1.0                                        | 13.3                                 | 200                                    |
| Mo                                                                                | —                                                | 7.5                                        | 21.7                                 | 183                                    |
| Zr                                                                                | —                                                | 1.0                                        | 18.3                                 | 130                                    |
| Nb                                                                                | —                                                | 1.0                                        | 28.7                                 | 233                                    |
| V                                                                                 | —                                                | 4.7                                        | 13.3                                 | 83                                     |
| V                                                                                 | —                                                | 14.8                                       | 16.7                                 | 117                                    |

<sup>a</sup> В моль·ч<sup>-1</sup>·г<sup>-1</sup>. <sup>b</sup> В ммоль·ч<sup>-1</sup>·г<sup>-1</sup>. <sup>c</sup> Условия выщелачивания: 50°C, [KOH] = 25 мас.%. <sup>d</sup> Условия выщелачивания: 100°C, [KOH] = 15–25 мас.%.

тора увеличивается в 1.1–1.6 раз, а при добавках 0.1–2 мас.% ванадия и молибдена — в 1.5–3.0 раза. Добавление к никелю молибдена, ванадия, циркония или ниобия на стадии сплавления приводит к получению катализатора, активность которого в 3–6 раз больше активности непромотированного скелетного никеля (табл. 4). Поверхность никеля, определенная по адсорбции тиофена, в результате промотирования не изменяется.

Скелетный никелевый катализатор, полученный из сплава Ni–Al, легированного добавками ряда металлов, проявлял повышенную активность и в реакциях гидрирования других ненасыщенных соединений.<sup>60</sup> Предполагают, что легирование ниобием и цирконием приводит к увеличению содержания в сплаве интерметаллида NiAl<sub>3</sub>; в молибденсодержащих сплавах образуются алюминиды молибдена, влияющие на дисперсность никеля.<sup>61</sup> Легирование ванадийсодержащих сплавов изменяет энергию связи водорода с поверхностью и скорость его воспроизводства.<sup>62</sup>

В качестве катализатора гидрирования 3-тиолен-1,1-диоксида используют также никель на носителе. При содержании 50 мас.% никеля на триоксиде хрома или диоксиде кремния начальная скорость реакции (через 2 мин после ее начала) в среде изопропанола при атмосферном давлении составляет 0.10–0.15 моль·ч<sup>-1</sup>·г<sup>-1</sup>, но исчерпывающее гидрирование достигается лишь через 1 ч, и средняя скорость реакции за это время составляет всего 0.017 моль·ч<sup>-1</sup>·г<sup>-1</sup> (20–30°C,  $c = 0.42$  моль·л<sup>-1</sup>,  $g_{ct} = 20$  г·л<sup>-1</sup>).<sup>46,63–66</sup> Добавка платины к никельхромовому катализатору не изменяет его активность.<sup>67,68</sup> Повышение давления способствует росту скорости гидрирования 3-тиолен-1,1-диоксида, которая при  $P = 2-5$  МПа составляет 0.19–0.33 моль·ч<sup>-1</sup>·г<sup>-1</sup> (20–35°C,  $c = 0.4-1$  моль·л<sup>-1</sup>).<sup>64,65</sup>

Кинетические закономерности гидрирования 3-тиолен-1,1-диоксида на скелетном никеле и на никельхромовом катализаторе примерно одинаковы.<sup>46, 47, 57, 63–65, 69–72</sup> При гидрировании чистого 3-тиолен-1,1-диоксида ( $[\text{SO}_2] < 0.03 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ) реакция протекает в кинетической области, если размер зерен катализатора не превышает 0.1 мм. Порядок реакции зависит от диапазонов концентрации субстрата и давления водорода.

При атмосферном давлении реакция имеет нулевой порядок по 3-тиолен-1,1-диоксиду, растворенному в изопропанол или тиолан-1,1-диоксиде, в диапазонах  $c = 0.5–5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  ( $35^\circ\text{C}$ ,  $\text{Ni}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) и  $c = 0.1–0.8 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  ( $20^\circ\text{C}$ , скелетный никель).<sup>63, 70</sup> В то же время в работе<sup>47</sup> при проведении реакции на скелетном никеле в среде этанола был найден первый порядок по 3-тиолен-1,1-диоксиду ( $c \leq 0.07 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ,  $15–45^\circ\text{C}$ ). При повышенном давлении порядок по 3-тиолен-1,1-диоксиду изменяется от нулевого в диапазоне  $c = 1.5–5.3 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  ( $30^\circ\text{C}$ ,  $P = 0.7–4 \text{ МПа}$ ) до первого в диапазоне  $c = 0.1–2.5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  ( $30–35^\circ\text{C}$ ,  $P = 0.7–4 \text{ МПа}$ ). Порядок по водороду также изменяется от первого в диапазоне давлений  $0.01–2.5 \text{ МПа}$  ( $20–35^\circ\text{C}$ ,  $c = 0.53–3 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ) до нулевого при  $P = 0.7–4 \text{ МПа}$  ( $30–35^\circ\text{C}$ ,  $c = 0.53–3 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ).<sup>57, 63, 64, 70</sup>

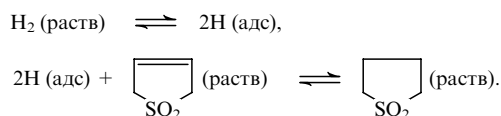
Зависимость порядков реакции на скелетном никеле от условий проведения процесса объясняют изменением механизма гидрирования 3-тиолен-1,1-диоксида.<sup>57</sup> При  $P \leq 0.1 \text{ МПа}$  (нулевой порядок по субстрату и первый по водороду) гидрирование 3-тиолен-1,1-диоксида протекает в условиях, когда его концентрация в растворе намного превышает концентрацию водорода, что связано с малой растворимостью последнего. О соотношении концентраций реагентов на поверхности катализатора во время реакции при  $P = 0.1 \text{ МПа}$  можно судить по изменению потенциала катализатора. Обратимый водородный потенциал скелетного никеля составляет  $540–610 \text{ мВ}$  ( $30^\circ\text{C}$ ). При внесении в раствор 3-тиолен-1,1-диоксида потенциал смещается в анодную область на  $300–400 \text{ мВ}$ ,<sup>47, 57, 65</sup> что свидетельствует о преимущественной адсорбции субстрата и вытеснении им с поверхности значительной части водорода. Субстрат — 3-тиолен-1,1-диоксид — быстро адсорбируется на никеле, его предельная адсорбция из растворов составляет  $\sim 0.2 \text{ г}$  на  $1 \text{ г Ni}$ . В этих условиях степень заполнения поверхности никеля 3-тиолен-1,1-диоксидом велика и поэтому скорость гидрирования не зависит от концентрации субстрата. Процесс лимитируется активацией водорода.<sup>57</sup> К такому же выводу пришли и авторы работы<sup>47</sup>, которые изучали гидрирование 3-тиолен-1,1-диоксида в этаноле на скелетном никеле ( $15–45^\circ\text{C}$ ,  $P = 0.1 \text{ МПа}$ ,  $c < 0.1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ). При давлениях выше атмосферного концентрация водорода в растворе и на поверхности никеля возрастает и соотношение реагентов на поверхности изменяется, что оказывает влияние на механизм реакции.

Для объяснения наблюдаемых кинетических закономерностей в условиях отсутствия диффузионных осложнений могут быть использованы кинетические схемы реакций жидкофазного гидрирования на неоднородных поверхностях и соответствующие частные кинетические уравнения.<sup>73</sup> Предполагается, что между концентрацией реагентов на поверхности и в жидкой фазе существует равновесие. Независимость скорости гидрирования 3-тиолен-1,1-диоксида от навески катализатора позволила заключить, что процесс не лимитируется растворением водорода и вместо концентрации водорода в растворе можно использовать пропорциональное ей давление водорода.

Первый порядок реакции по субстрату при постоянном давлении водорода, большая скорость адсорбции 3-тиолен-1,1-диоксида и протекание реакции в области большого

заполнения поверхности гидрируемым веществом<sup>57</sup> дают основание предположить, что при  $c \leq 1.6 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  реакция протекает по схеме

Схема 4



Если реакция лимитируется взаимодействием растворенного 3-тиолен-1,1-диоксида с адсорбированным водородом и протекает в области больших заполнений поверхности водородом, то ее скорость описывается уравнением

$$W = kc_1.$$

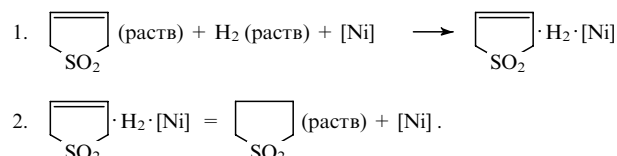
Здесь  $c_1$  — концентрация 3-тиолен-1,1-диоксида и

$$k = \frac{(\vec{k}_2)_0}{m'},$$

где  $(\vec{k}_2)_0$  — константа скорости второй стадии в прямом направлении,  $m'$  — постоянная, характеризующая степень неоднородности поверхности катализатора.

Суммарный нулевой порядок по обоим реагентам, наблюдаемый в условиях гидрирования на скелетном никеле при большой концентрации 3-тиолен-1,1-диоксида в растворе и повышенном давлении водорода, объясняют<sup>47</sup> протеканием реакции через стадию образования комплекса, включающего водород, 3-тиолен-1,1-диоксид и никель.

Схема 5



Если процесс лимитируется расходом комплекса (стадия 2) и протекает при большой степени заполнения поверхности обоими реагентами, то скорость реакции описывается уравнением

$$W = k,$$

$$\text{где } k = \frac{(\vec{k}_2)_0}{m'}.$$

В проточной системе на крупных гранулах катализатора 50%  $\text{Ni}/\text{Cr}_2\text{O}_3$  скорость гидрирования 3-тиолен-1,1-диоксида ниже, чем в статической системе на мелком зерне.<sup>64, 69, 71, 72, 75</sup> Скорость гидрирования растет с уменьшением размера зерен катализатора и увеличением линейной скорости подачи сырья. Энергия активации равна всего лишь  $8.4 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ . Эти результаты указывают на протекание реакции во внешнедиффузионной области. При  $c = 1.06–2.65 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  и  $P < 0.6 \text{ МПа}$  скорость гидрирования пропорциональна давлению водорода в первой степени и не зависит от концентрации 3-тиолен-1,1-диоксида. В этих условиях процесс лимитируется скоростью поступления водорода на внешнюю поверхность катализатора (внешнедиффузионная область по водороду). При давлениях более  $0.6 \text{ МПа}$  скорость поступления водорода на поверхность возрастает и скорость реакции перестает зависеть от давления водорода (нулевой порядок по водороду), но становится пропорциональной концентрации 3-тиолен-1,1-диоксида в первой степени. Наиболее медленной стадией, определяющей скорость гидрирования, становится скорость поступ-

ления субстрата на внешнюю поверхность катализатора, т.е. процесс переходит во внешнедиффузионную область по 3-тиолен-1,1-диоксиду.

В кинетической области скорость реакции в проточном реакторе выражается уравнением

$$W = kHXP,$$

где  $k$  — константа скорости реакции,  $H$  — коэффициент растворимости водорода,  $X$  — концентрация водорода,  $P$  — давление.

Если же скорость массопереноса меньше скорости реакции и процесс протекает в области либо малых концентраций водорода, либо небольших концентраций 3-тиолен-1,1-диоксида, то уравнения скорости реакции приобретают соответственно вид

$$W = aHk_1P \text{ и } W = k_2X,$$

где  $a$  — стехиометрический коэффициент,  $k_1$  и  $k_2$  — коэффициенты массопереноса соответственно водорода и 3-тиолен-1,1-диоксида в направлении диффузионного потока. Эти уравнения удовлетворительно описывают экспериментальные данные по гидрированию 3-тиолен-1,1-диоксида в тиолан-1,1-диоксид в проточном реакторе.

Поскольку в условиях протекания реакции во внешнедиффузионной области по водороду проточный реактор приобретает сходство с применяемой для адсорбции газов насадочной колонной, если считать, что роль насадки выполняет катализатор и колонна работает в пленочном режиме, то для расчетов можно использовать уравнения массопередачи в пленочном адсорбере.<sup>69,71</sup> На основе подробного изучения кинетики гидрирования 3-тиолен-1,1-диоксида на никельхромовом катализаторе были выбраны основные технологические параметры процесса и рекомендована схема синтеза тиолан-1,1-диоксида.<sup>64,69,75</sup>

**Палладий.** Уже в ранних работах (см. обзор<sup>1</sup>) отмечалось, что в присутствии металлических палладиевых катализаторов происходит полное насыщение кратной связи 3-тиолен-1,1-диоксида и со 100%-ным выходом образуется тиолан-1,1-диоксид. При атмосферном давлении в водном растворе на коллоидном палладии реакция протекает медленно, со скоростью  $W = 0.004 \text{ моль} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$  ( $20^\circ\text{C}$ ,  $c = 0.2 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ,  $g_{\text{ct}} = 250 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ ).<sup>4</sup> При нанесении палладия на уголь скорость реакции в этаноле увеличивается до  $0.017\text{--}0.025 \text{ моль} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$  ( $20^\circ\text{C}$ ,  $c = 0.35\text{--}1.0 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ).<sup>44,76</sup> В присутствии 5% Pd/BaSO<sub>4</sub> в среде этанола исчерпывающее гидрирование протекает за 3–4 мин ( $30^\circ\text{C}$ ,  $P = 0.1 \text{ МПа}$ ,  $c = 0.077 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ,  $g_{\text{ct}} = 1.72 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ ) со скоростью  $W = 0.92 \text{ моль} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$  (см.<sup>47</sup>).

При повышенном давлении скорость гидрирования очищенного 3-тиолен-1,1-диоксида в кинетической области в среде изопропанола с добавкой 10 мас.% тиолан-1,1-диоксида значительно возрастает. Так, на палладиевой черни 100%-ный выход тиолан-1,1-диоксида достигается менее, чем за 1 мин, и  $W = 13.7 \text{ моль} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$  ( $20^\circ\text{C}$ ,  $P = 5 \text{ МПа}$ ,  $c = 0.37 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ,  $[\text{SO}_2] = 0.028 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$ ).<sup>42</sup> В этих условиях на катализаторах, содержащих 2 мас.% Pd на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , AlSi, SiO<sub>2</sub> и активированном угле скорости реакции равны 4.2, 4.0, 3.4 и 1.3  $\text{моль} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$  соответственно.<sup>77</sup>

На скорость гидрирования 3-тиолен-1,1-диоксида оказывает влияние природа растворителя. На катализаторе 5% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $20^\circ\text{C}$ ,  $P = 5 \text{ МПа}$ ,  $c = 0.4 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ) в изопропаноле реакция протекала очень быстро, в *n*-бутаноле скорость гидрирования снижалась в 1.2, а в *трет*-бутаноле и тиолан-1,1-диоксиде — в 10 раз.<sup>78</sup> В смеси изопропанола с 5–20 мас.% тиолан-1,1-диоксида скорость реакции была такой же, как в чистом изопропаноле. Добавка к изопропанолу 2–10 мас.% воды в 1.2–2.5 раза снижает скорость гидрирования. В изопропиловом спирте скорость реакции максимальна в нейтральной среде, при добавлении к рас-

твору 2.5 ммоль  $\cdot \text{л}^{-1}$  гидроксида калия или соляной кислоты она снижается примерно вдвое.<sup>78</sup>

На палладийсодержащих катализаторах различного состава была исследована кинетика гидрирования 3-тиолен-1,1-диоксида в чистом изопропаноле или изопропаноле с добавкой 10 мас.% тиолан-1,1-диоксида.<sup>42,78,79</sup>

На палладиевой черни и на катализаторе 2.5% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> реакция протекает в кинетической области при размере зерен 0.06–0.1 мм ( $20^\circ\text{C}$ ,  $P = 5 \text{ МПа}$ ,  $c = 0.4 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ). На катализаторах разного состава в диапазоне  $P$  от 0.1 до 1.0 МПа скорость гидрирования при  $20^\circ\text{C}$  и  $c = 0.4 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  пропорциональна давлению водорода в первой степени, но при давлениях 1–6 МПа остается постоянной. При  $P = 5 \text{ МПа}$  скорость гидрирования пропорциональна концентрации 3-тиолен-1,1-диоксида в первой степени (при  $c = 0.1\text{--}1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ), но при  $P = 0.1 \text{ МПа}$  она не изменяется в диапазоне  $c$  от 0.04 до 0.21  $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$  (см.<sup>42,78,79</sup>). Однако в работе<sup>47</sup> было найдено, что на катализаторе 5% Pd/BaSO<sub>4</sub> в этаноле скорость гидрирования 3-тиолен-1,1-диоксида пропорциональна концентрации субстрата в первой степени (при  $c < 0.077 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ); энергия активации реакции составила 19 кДж  $\cdot \text{моль}^{-1}$  ( $15\text{--}45^\circ\text{C}$ ,  $P = 0.1 \text{ МПа}$ ).

Механизм гидрирования 3-тиолен-1,1-диоксида на палладийсодержащих катализаторах, по-видимому, такой же, как на никелевых катализаторах.<sup>47,78</sup> Необходимыми стадиями образования тиолан-1,1-диоксида являются адсорбция реагентов и их активация на поверхности катализатора.

Адсорбция на палладии 3-тиолен-1,1-диоксида при  $20^\circ\text{C}$  и  $P = 0.1 \text{ МПа}$  протекает очень быстро, и поэтому определить ее скорость не удастся. Соотношение поверхностных концентраций реагентов во время реакции оценивали, измеряя потенциал катализатора при атмосферном давлении в спиртовых растворах.<sup>47,67</sup>

Обратимый водородный потенциал палладиевого катализатора составляет 630–640 мВ. После внесения в нейтральный раствор 3-тиолен-1,1-диоксида потенциал смещался в анодную область на 100–120 мВ (5% Pd/BaSO<sub>4</sub>,  $30^\circ\text{C}$ ,  $c = 0.077 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ , раствор в этаноле)<sup>47</sup> или на 130 мВ (2% Pd/C,  $20^\circ\text{C}$ ,  $c = 0.25 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ , раствор в изопропаноле).<sup>67</sup> По имеющимся представлениям<sup>47</sup> такой сдвиг потенциала указывает на относительно слабую связь водорода с катализатором и вытеснение его с поверхности адсорбирующимся 3-тиолен-1,1-диоксидом, а также на большое заполнение поверхности последним.

В принципе возможно, что при  $P > 2 \text{ МПа}$  реакция протекает по ударному механизму, т.е. путем взаимодействия молекулярного водорода с адсорбированным 3-тиолен-1,1-диоксидом. Но в этом случае скорость гидрирования должна была бы зависеть от давления водорода. Поскольку это противоречит экспериментальным результатам, в работе<sup>47</sup> было сделано заключение об участии в реакции водорода, адсорбированного на поверхности палладия.

Водород, способный с большой скоростью адсорбироваться на палладии,<sup>39</sup> может участвовать в гидрировании. Так, на палладиевой черни, насыщенной водородом ( $20^\circ\text{C}$ ,  $P = 0.1 \text{ МПа}$ ,  $t = 30 \text{ мин}$ ), в среде азота 3-тиолен-1,1-диоксид гидрируется со скоростью 14 мл H<sub>2</sub>  $\cdot \text{мин}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$ . Однако эта величина на порядок меньше скорости гидрирования в атмосфере H<sub>2</sub>, т.е. растворенный в палладии водород гидрирует только часть субстрата и требует непрерывное пополнение поверхности водородом. При этом прочность связи водорода с катализатором должна находиться в определенных пределах.<sup>39,78</sup> Это подтверждается результатами опытов по гидрированию на палладийсодержащих катализаторах, в которых энергия связи водорода с палладием изменена под действием модифицирующих добавок.<sup>80</sup> Так, на насыщенном водородом образце 1.5% Pd + 0.5% Pt/C при гидрировании 3-тиолен-1,1-диоксида сдвиг потенциала катализатора в анодную область составляет 90 мВ, т.е. на 40 мВ меньше, чем на непрототированном образце 2% Pd/C (см.<sup>67</sup>). Это

указывает на укрепление связи водорода с поверхностью. Скорость гидрирования 3-тиолен-1,1-диоксида в изопропанол на промотированном катализаторе снижается с 0.032 до 0.018 моль·ч<sup>-1</sup>·г<sup>-1</sup> (20°C,  $P = 0.1$  МПа,  $c = 0.254$  моль·л<sup>-1</sup>). Введение в гидрируемый раствор щелочи приводит к образованию слишком прочной связи водорода с поверхностью палладия,<sup>39</sup> и активность катализатора снижается. Так, на катализаторе 4% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> скорость гидрирования 3-тиолен-1,1-диоксида в нейтральном растворе в 3 раза выше, чем при добавлении 2.25 ммоль·л<sup>-1</sup> гидроксида натрия (20°C,  $P = 5$  МПа,  $c = 0.4$  моль·л<sup>-1</sup>).<sup>22</sup>

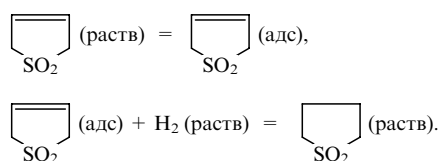
В условиях восстановления катализатора при повышенной температуре (300°C) образуется прочная связь водорода с палладием, и этот водород недостаточно реакционноспособен и трудно десорбируется.<sup>81</sup> Удаление его с поверхности в вакууме (10<sup>-3</sup> мм рт. ст. при 300°C,  $t = 20$  ч) или при обработке воздухом (50–250°C,  $t = 2$  ч) вдвое повышает активность катализатора в реакции гидрирования 3-тиолен-1,1-диоксида.<sup>82</sup> Сопоставляя величины удельной поверхности палладия, найденные по хемосорбции кислорода и методом отравления катализатора в процессе гидрирования, можно сделать вывод, что увеличение активности обусловлено ростом числа активных мест на поверхности после удаления водорода путем окислительной обработки.

На палладиевой черни и нанесенных катализаторах (2–10 мас.% Pd/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) порядки реакции по водороду и 3-тиолен-1,1-диоксиду в среде изопропанола с добавкой 10% тиолан-1,1-диоксида зависят от условий гидрирования (см. выше).

Активность палладия снижается при введении в гидрируемый раствор очень малых количеств диоксида серы и сероводорода. Наблюдаемое при этом экспоненциальное уменьшение активности катализатора с ростом концентрации яда в растворе связано с эффектом энергетической неоднородности реального адсорбированного слоя.

В обобщенном виде кинетические закономерности, наблюдаемые на палладиевых катализаторах, рассмотрены в работе<sup>78</sup>.

При низких давлениях ( $P = 0.1–1$  МПа) концентрация 3-тиолен-1,1-диоксида в растворе значительно превышает концентрацию водорода ввиду малой растворимости последнего. В условиях реакции субстрат вытесняет водород с поверхности и она оказывается насыщенной 3-тиолен-1,1-диоксидом. Наиболее вероятно, что реакция протекает по схеме



Нулевой порядок реакции по 3-тиолен-1,1-диоксиду и первый порядок по водороду можно объяснить лимитированием процесса стадией взаимодействия адсорбированного субстрата с водородом. Кинетическое уравнение в этом случае имеет вид

$$W = k,$$

$$\text{где } k = \frac{(\vec{k}_2)_0 c_2}{m'}.$$

При давлении водорода более 2 МПа кинетические закономерности процесса изменяются, что вызвано переменной механизма реакции. Предполагают,<sup>78</sup> что увеличение давления способствует возрастанию концентрации водорода в растворе и облегчению его доступа к поверхности катализатора. Это вызывает рост степени заполнения поверхности

водородом, которая становится соизмеримой со степенью ее заполнения субстратом. В таком случае процесс описывается кинетическим уравнением, вытекающим из схемы 4.

Активность палладийсодержащих катализаторов в реакции гидрирования 3-тиолен-1,1-диоксида существенно зависит от величины доступной поверхности палладия. Массивный палладий, полученный восстановлением водного раствора хлорида палладия формалином в щелочной среде, характеризуется  $S_{уд} = 5$  м<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup>, а образец, приготовленный окислением хлорида палладия нитратом натрия с последующим восстановлением водородом, величиной  $S_{уд} = 22$  м<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup>. Активность этих катализаторов в расчете на 1 г Pd (20°C,  $P = 5$  МПа,  $c = 0.4$  моль·л<sup>-1</sup>) существенно различна (466 и 1850 моль·ч<sup>-1</sup>·г<sup>-1</sup> соответственно), но они обладают близкой активностью в расчете на единицу поверхности (93 и 84 моль·ч<sup>-1</sup>·м<sup>-2</sup> Pd соответственно).<sup>42</sup>

Сильное влияние дисперсности палладия на носителях на активность катализаторов гидрирования установлено в работах<sup>77, 79, 83</sup>. Дисперсность палладия измеряли несколькими независимыми методами: рентгенографически (РФА), методом электронной микроскопии (ЭМ), по хемосорбции кислорода, оксида углерода и диоксида серы, а также методом отравления катализатора сернистым ядом в процессе гидрирования. Все методы дали близкие значения дисперсности палладия. Из полученных данных вытекает, что большая часть палладия находится в кристаллическом состоянии. Дисперсность палладия зависит от его содержания в катализаторе, природы носителя, его удельной поверхности, от способа приготовления образца и наличия некоторых добавок.

Высокой дисперсностью обладает палладий, нанесенный на оксид алюминия, алюмосиликат и активированный уголь, а очень низкой — палладий, нанесенный на цеолит, корунд и карборунд (табл. 5 и 6).<sup>77, 79, 83, 84</sup>

Как видно из табл. 6, дисперсность палладия линейно растет по мере уменьшения его поверхностной концентрации. Наименьшее изменение дисперсности в зависимости от концентрации металла на поверхности наблюдается при нанесении палладия на активированный уголь, наибольшее — на диоксид кремния. Это различие можно объяснить неодинаковой прочностью связи Pd—носитель и связанной с этим разной поверхностной подвижностью палладия. Но в целом с увеличением до определенного предела содержания металла на носителе его общая поверхность растет, и поэтому скорость гидрирования 3-тиолен-1,1-диоксида в расчете на единицу массы катализатора повышается.

При постоянном содержании палладия регулировать его дисперсность можно не только путем изменения природы носителя, но также посредством варьирования состава пропиточного раствора и проведения дополнительной химической обработки образца перед восстановлением. Рассмотрим это на примере катализаторов Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, приготовленных пропиткой носителя водным раствором соединения палладия с последующим восстановлением водородом при 300°C в течение 30 ч.<sup>84–88</sup> Дисперсность палладия в образцах, полученных с использованием солянокислого раствора хлорида палладия, оказалась различной (см. табл. 6). При избытке соляной кислоты (HCl: PdCl<sub>2</sub> = 2:1) комплекс Pd<sup>2+</sup> содержит только хлоридные лиганды, непрочно связан с поверхностью γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и относительно подвижен. Поэтому при его термообработке образуются сравнительно крупные агломераты палладия (образец № 1 в табл. 6). При отношении HCl: PdCl<sub>2</sub> = 1:1 (образец № 2) в состав комплекса палладиевого иона входят также группы OH, что способствует более прочному связыванию палладия с поверхностью γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и благодаря этому уменьшению кристаллизации металла. Однако чрезмерно прочное связывание иона Pd<sup>2+</sup> с носителем, как, например, при использовании комплекса Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> (образец № 3), приводит к необходимости повышать температуру восстановления до 400°C, а это

Схема 6

**Таблица 5.** Зависимость удельной поверхности палладия, его активности и устойчивости от состава катализатора (20°C,  $P = 5$  МПа,  $c = 0.4$  моль · л<sup>-1</sup>).<sup>77, 83</sup>

| Носитель                                 | $S_{БЭТ}$ ,<br>м <sup>2</sup> · г <sup>-1</sup> | Поверхностная<br>концентрация Pd,<br>мкг · м <sup>-2</sup> | $S_{уд}$ ,<br>м <sup>2</sup> · г <sup>-1</sup> Pd | Активность                               |                                             | Устойчивость            |                            |
|------------------------------------------|-------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|------------------------------------------|---------------------------------------------|-------------------------|----------------------------|
|                                          |                                                 |                                                            |                                                   | моль · ч <sup>-1</sup> · г <sup>-1</sup> | моль · ч <sup>-1</sup> · м <sup>-2</sup> Pd | ммоль · г <sup>-1</sup> | ммоль · м <sup>-2</sup> Pd |
| $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 200                                             | 25                                                         | 280                                               | 83                                       | 62                                          | —                       | —                          |
|                                          | 200                                             | 50                                                         | 220                                               | 185                                      | 87                                          | 250                     | 113                        |
|                                          | 200                                             | 100                                                        | 195                                               | 292                                      | 75                                          | 417                     | 107                        |
|                                          | 200                                             | 150                                                        | 160                                               | 416                                      | 88                                          | 500                     | 104                        |
|                                          | 200                                             | 250                                                        | 140                                               | 580                                      | 83                                          | 670                     | 95                         |
|                                          | 200                                             | 400                                                        | 125                                               | 830                                      | 85                                          | —                       | —                          |
|                                          | 200                                             | 500                                                        | 130                                               | 1000                                     | 67                                          | 1330                    | 103                        |
|                                          | 200                                             | 750                                                        | 100                                               | 1460                                     | 96                                          | —                       | —                          |
|                                          | 200                                             | 1000                                                       | 80                                                | 1450                                     | 92                                          | —                       | —                          |
|                                          | 242                                             | 83                                                         | 210                                               | 330                                      | 79                                          | 417                     | 100                        |
|                                          | 119                                             | 170                                                        | 110                                               | 217                                      | 98                                          | 242                     | 110                        |
| SiO <sub>2</sub>                         | 81                                              | 247                                                        | 80                                                | 133                                      | 83                                          | 158                     | 99                         |
|                                          | 300                                             | 17                                                         | 100                                               | 25                                       | 50                                          | —                       | —                          |
|                                          | 300                                             | 33                                                         | 80                                                | 45                                       | 58                                          | 67                      | 83                         |
|                                          | 300                                             | 67                                                         | 60                                                | 67                                       | 56                                          | —                       | —                          |
|                                          | 300                                             | 100                                                        | 45                                                | 85                                       | 60                                          | 125                     | 88                         |
|                                          | 300                                             | 167                                                        | 30                                                | 127                                      | 83                                          | —                       | —                          |
| AlSi                                     | 300                                             | 267                                                        | 30                                                | 167                                      | 70                                          | —                       | —                          |
|                                          | 360                                             | 14                                                         | 314                                               | 100                                      | 63                                          | —                       | —                          |
|                                          | 360                                             | 27                                                         | 280                                               | 133                                      | 50                                          | 250                     | 92                         |
|                                          | 360                                             | 56                                                         | 200                                               | 200                                      | 50                                          | —                       | —                          |
|                                          | 360                                             | 83                                                         | 130                                               | 250                                      | 64                                          | 330                     | 83                         |
| Уголь акти-<br>вированный                | 360                                             | 140                                                        | 100                                               | 333                                      | 42                                          | —                       | —                          |
|                                          | 510                                             | 20                                                         | 195                                               | 108                                      | 54                                          | 250                     | 67                         |
|                                          | 510                                             | 40                                                         | 165                                               | 210                                      | 63                                          | —                       | —                          |
|                                          | 510                                             | 60                                                         | 210                                               | 290                                      | 45                                          | 500                     | 83                         |
| NaX                                      | 510                                             | 100                                                        | 170                                               | 351                                      | 42                                          | —                       | —                          |
| CaX                                      | —                                               | 30                                                         | —                                                 | 50                                       | —                                           | —                       | —                          |
| CaX                                      | —                                               | 30                                                         | —                                                 | 56                                       | —                                           | —                       | —                          |
| NaY                                      | —                                               | 28                                                         | —                                                 | 43                                       | —                                           | —                       | —                          |

способствует усилению кристаллизации и резкому уменьшению дисперсности палладия. Оксид алюминия, пропитанный солянокислым раствором PdCl<sub>2</sub> и перед восстановлением водородом дополнительно обработанный гидроксидом калия, карбонатом натрия или сероводородом (образцы № 4–6) или же образец, пропитанный азотнокислым палладием (№ 7), содержит водонерастворимый оксид или сульфид палладия, что снижает подвижность металла на поверхности при восстановлении и способствует увеличению его дисперсности.

С ростом удельной поверхности палладия повышается его активность в реакции гидрирования 3-тиолен-1,1-диоксида в расчете на единицу массы образца, т.е. с точки зрения увеличения производительности катализатора выгодно использовать образцы с более высоким содержанием палла-

дия на носителе. Однако активность в расчете на 1 м<sup>2</sup> поверхности палладия при размерах кристаллитов до 20 Å остается примерно постоянной (в пределах 20 отн.%) и практически не отличается от удельной активности палладиевой черни (см. табл. 5 и 6). Таким образом, и в данном случае соблюдается правило Борескова,<sup>74</sup> согласно которому удельная каталитическая активность катализаторов одинакового состава приблизительно постоянна.

В ряде случаев дисперсность палладия увеличивается при добавлении к нему других элементов.<sup>67, 89, 93</sup> Добавка к палладиевой черни или к катализатору 5% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3 мас.% бора приводит к повышению удельной поверхности палладия, активность катализатора в расчете на единицу его массы возрастает в 1.5–2 раза.<sup>89, 93</sup> Для увеличения активности палладия (как массивного, так и нанесенного на

**Таблица 6.** Влияние способа приготовления катализатора 5% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на дисперсность палладия, его активность и устойчивость в реакции гидрирования 3-тиолен-1,1-диоксида.<sup>84, 85</sup>

| № образца | $S_{уд}$ ,<br>м <sup>2</sup> · г <sup>-1</sup> Pd | Размер частиц Pd, нм       |                     |    | Активность                               |                                             | Устойчивость            |                            |
|-----------|---------------------------------------------------|----------------------------|---------------------|----|------------------------------------------|---------------------------------------------|-------------------------|----------------------------|
|           |                                                   | хемосорбция O <sub>2</sub> | РФА                 | ЭМ | моль · ч <sup>-1</sup> · г <sup>-1</sup> | моль · ч <sup>-1</sup> · м <sup>-2</sup> Pd | ммоль · г <sup>-1</sup> | ммоль · м <sup>-2</sup> Pd |
| 1         | 100                                               | 6.0                        | 10.0                | 11 | 500                                      | 100                                         | 500                     | 100                        |
| 2         | 140                                               | 3.5                        | 8.0                 | 10 | 580                                      | 83                                          | 660                     | 96                         |
| 3         | 20                                                | 20.0                       | 24.0                | 25 | 60                                       | 58                                          | —                       | —                          |
| 4         | 180                                               | 2.5                        | (см. <sup>а</sup> ) | —  | 750                                      | 88                                          | 1170                    | 117                        |
| 5         | 180                                               | 2.3                        | (см. <sup>а</sup> ) | —  | 833                                      | 87                                          | —                       | —                          |
| 6         | 210                                               | 2.0                        | (см. <sup>а</sup> ) | —  | 100                                      | 100                                         | 1160                    | 118                        |
| 7         | 180                                               | 2.3                        | (см. <sup>а</sup> ) | —  | 830                                      | 92                                          | 100                     | 108                        |

<sup>а</sup> Рентгеноаморфный образец.

**Таблица 7.** Влияние модифицирования палладиевых катализаторов на их активность и устойчивость в реакции гидрирования 3-тиолен-1,1-диоксида (20°C,  $P = 5$  МПа,  $c = 0.38$  моль·л<sup>-1</sup>).<sup>67, 89, 93</sup>

| Модифи-<br>катор                             | Содержание в катализаторе, мас. % |                  | $S_{уд}$ ,<br>$м^2 \cdot г^{-1}$ | Актив-<br>ность <sup>a</sup> | Устойчи-<br>вость,<br>$ммоль \cdot г^{-1}$ |
|----------------------------------------------|-----------------------------------|------------------|----------------------------------|------------------------------|--------------------------------------------|
|                                              | Pd                                | модифи-<br>катор |                                  |                              |                                            |
| Pd/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |                                   |                  |                                  |                              |                                            |
| Нет                                          | 5.0                               | 0                | 140 <sup>b</sup>                 | 583                          | 667                                        |
| B                                            | 4.85                              | 0.15             | 200 <sup>b</sup>                 | 830                          | 1000                                       |
| Mn                                           | 4.75                              | 0.25             | —                                | 900                          | 1250                                       |
|                                              | 4.5                               | 0.5              | —                                | 900                          | 1125                                       |
| Ru                                           | 4.5                               | 0.5              | —                                | 1024                         | 1000                                       |
| Rh                                           | 4.5                               | 0.5              | —                                | 1170                         | 1165                                       |
| Ir                                           | 4.75                              | 0.25             | —                                | 1083                         | 830                                        |
| Pt                                           | 4.25                              | 0.75             | —                                | 1025                         | 917                                        |
| Pd без носителя                              |                                   |                  |                                  |                              |                                            |
| Нет                                          | 100                               | 0                | 5                                | 575                          | 1330                                       |
| Ru                                           | 90                                | 10               | 17                               | 1450                         | 1830                                       |
|                                              | 75                                | 25               | 58                               | 2810                         | 2500                                       |
|                                              | 50                                | 50               | 78                               | 1930                         | —                                          |
|                                              | 20                                | 80               | 130                              | 762                          | —                                          |
|                                              | 0                                 | 100              | 114                              | 54                           | 250                                        |
| Pt                                           | 95                                | 5                | 18                               | 2540                         | —                                          |
|                                              | 85                                | 15               | 24                               | 3920                         | 1670                                       |
|                                              | 50                                | 50               | 37                               | 4600                         | —                                          |
|                                              | 25                                | 75               | 81                               | 4230                         | 1665                                       |
|                                              | 0                                 | 100              | 88                               | 2300                         | —                                          |
| Rh                                           | 90                                | 10               | 45                               | 3024                         | 2917                                       |
|                                              | 75                                | 25               | 74                               | 3215                         | 5000                                       |
|                                              | 50                                | 50               | 104                              | 5048                         | 6670                                       |
|                                              | 30                                | 70               | 103                              | 1400                         | 1670                                       |
|                                              | 20                                | 80               | 96                               | 174                          | —                                          |
| Ir                                           | 0                                 | 100              | 162                              | 0                            | —                                          |
|                                              | 95                                | 5                | 37                               | 3465                         | 1667                                       |
|                                              | 90                                | 10               | 43                               | 3265                         | 1670                                       |
|                                              | 75                                | 25               | 51                               | 408                          | —                                          |
|                                              | 0                                 | 100              | 162                              | 8                            | —                                          |

<sup>a</sup> В моль·ч<sup>-1</sup>·г<sup>-1</sup>. <sup>b</sup> Удельная поверхность палладия. В остальных случаях — удельная поверхность катализатора по БЭТ.

γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) предложено вводить в катализатор добавки других металлов VIII группы.<sup>67, 90, 93</sup> Активность зависит от концентрации введенной добавки и проходит через максимум при определенном ее содержании (табл. 7). Прохождение каталитической активности смешанных палладийсодержащих катализаторов через максимум в зависимости от состава наблюдалось и в случае гидрирования других ненасыщенных соединений. Это явление получило неоднозначное объяснение.<sup>39</sup> Предполагают, что добавки изменяют количество и форму сорбированного водорода, а также энергию его связи с поверхностью. Но это трудно проверить экспериментально. Возможно, сплав должен обладать определенной электронной структурой и максимум активности достигается, когда число вакансий в *d*-слое в расчете на один атом металла равно единице.<sup>39</sup> Но в этом случае на сплавах Pd–Pt, вопреки экспериментальным данным, максимум каталитической активности не должен наблюдаться, так как оба металла имеют одинаковое число вакансий (0.6). Добавки могут оказывать влияние на электронную конфигурацию палладия или изменять его дисперсность.<sup>91, 92</sup>

Раздельно определить поверхности двух различных нанесенных металлов затруднительно. Поэтому для обоснования важной роли дисперсности палладия авторы работ<sup>67, 93</sup> прибегли к косвенным доказательствам, полученным при изуче-

нии смешанных оксидов без носителя, которые по данным РФА представляют собой твердые растворы. Оказалось, что активность оксида палладия ( $S_{уд} = 25$  м<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup>) в реакции гидрирования 3-тиолен-1,1-диоксида очень велика и составляет 1700 моль·ч<sup>-1</sup>·г<sup>-1</sup>, так что полное восстановление достигается за 1 мин (20°C,  $P = 5$  МПа,  $c = 0.38$  моль·л<sup>-1</sup>,  $g_{ct} = 0.54$  г·л<sup>-1</sup>). При этом оксид палладия полностью восстанавливается до металла. Оксиды рутения и иридия ( $S_{уд} = 114$  и  $162$  м<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup> соответственно) значительно менее активны в указанных условиях (54 и 2.5 моль·ч<sup>-1</sup>·г<sup>-1</sup> соответственно), а оксид родия ( $S_{уд} = 160$  м<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup>) совершенно неактивен. Оксиды рутения и иридия в среде спирта при 20°C восстанавливаются значительно медленнее, чем оксид палладия. Полное восстановление Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub> водородом в металлический родий происходит только при 300°C в течение 2 ч. В условиях кратковременного (0.5–1 мин) насыщения катализаторов водородом перед опытом и проведения гидрирования 3-тиолен-1,1-диоксида в течение такого же времени успевает восстановиться только оксид палладия, но не оксиды других металлов. Общая поверхность палладия и других металлов платиновой группы в смешанном катализаторе больше поверхности непротитированного палладия. Поэтому можно полагать, что увеличение активности катализатора в присутствии добавок связано с повышением дисперсности палладия. Аналогичный вывод был сделан и при исследовании других палладийсодержащих биметаллических систем. При введении рутения в Pd/C или лантана в Pd/SiO<sub>2</sub> происходит увеличение дисперсности палладия.

## V. Сероустойчивость металлических катализаторов

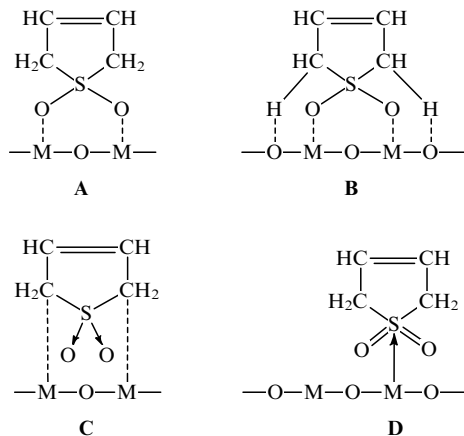
Для металлических катализаторов, применяемых в процессах низкотемпературного гидрирования различных ненасыщенных веществ, соединения серы часто являются каталитическими ядами. Деактивация металла происходит вследствие конкурентной хемосорбции яда на активных центрах (см. обзоры<sup>94–97</sup>).

Сернистые соединения прочно хемосорбируются на металле, образуя с ним донорно-акцепторную связь.<sup>94</sup> В этом процессе могут участвовать соединения двух- и четырехвалентной серы, имеющей неподеленные пары электронов. Но серосодержащие молекулы теряют свою токсичность, когда все валентные орбитали серы оказываются насыщенными в результате образования прочной связи с другими элементами, как, например, в соединениях шестивалентной серы. Причиной снижения активности может быть и изменение состава каталитически активного компонента. Так, при взаимодействии сероводорода или некоторых органических соединений серы с металлом может образоваться сульфид металла, который слабо активирует водород и потому проявляет низкую активность в процессах низкотемпературного гидрирования.<sup>15</sup>

В ряде работ рассмотрены химические свойства сульфонов.<sup>6, 40, 98</sup> У атома серы сульфона нет неподеленных пар электронов и поэтому он не обладает донорной способностью. Связь между серой и кислородом в основном является семиполярной ( $O \leftarrow S^{\delta-}$ ), но отчасти и двойной ( $p_{\pi} - d_{\pi}$ -связь  $O = S^{\delta-}$ ). Она образуется благодаря взаимодействию неподеленной пары электронов кислорода со свободной *d*-орбиталью атома серы. Наличие большого положительного заряда на атоме серы повышает способность сульфонов к *p*-*d*-сопряжению, и это способствует увеличению кислотности α-водорода сульфона. Атом кислорода в сульфоне несет избыточный отрицательный заряд, и это делает возможным образование продуктов присоединения по атому кислорода. Так, соединения металлов в растворе образуют донорно-акцепторную связь с переносом заряда от атома кислорода сульфонильной группы к атому металла.<sup>14, 98</sup>

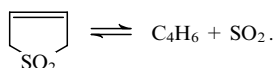
Зная свойства сульфонов, можно сделать предположение о вероятных поверхностных формах 3-тиолен-1,1-диоксида, образующихся при его контакте с металлом и носителем. Кроме  $\pi$ -олефинового комплекса, формирование которого приводит к активации кратной связи и ее восстановлению с образованием тиолан-1,1-диоксида (см. схему 3), могут возникать и другие поверхностные структуры.

Схема 7

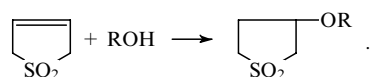
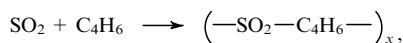


Наиболее вероятно образование связи между металлом и атомами кислорода сульфонильной группы (А). Возможна и координация  $\alpha$ -атомов водорода сульфона с атомами кислорода носителя (В) и  $\alpha$ -атомов углерода с атомами металла (С), а также образование комплекса за счет взаимодействия электронов атома металла с  $d$ -орбиталью серы ( $d_\pi - d_\pi$ -связь) (D). В результате комплексообразования на поверхности катализатора может происходить ослабление и разрыв связей C—S в молекуле 3-тиолен-1,1-диоксида.<sup>14</sup>

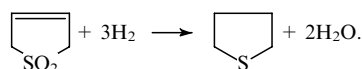
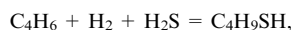
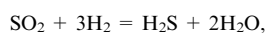
При разрыве обеих связей C—S в 3-тиолен-1,1-диоксиде образуются бутадиен-1,3 и диоксид серы.



Эта реакция протекает даже при комнатной температуре и ускоряется по мере ее повышения. Выше 100°C наступает бурное разложение 3-тиолен-1,1-диоксида. Поскольку гидрирование 3-тиолен-1,1-диоксида представляет собой экзотермическую реакцию (тепловой эффект — 113 кДж·моль<sup>-1</sup>), то недостаточный отвод выделяющегося тепла может способствовать разложению субстрата. Первичные продукты разложения 3-тиолен-1,1-диоксида в условиях гидрирования претерпевают превращения с образованием полисульфонов и 3-алкокситиолан-1,1-диоксидов.



Могут образовываться и соединения двухвалентной серы, являющиеся ядами для металлического катализатора.



При оценке степени отравления катализаторов очень важно правильно выбрать критерий сероустойчивости. В

этом вопросе нет единой точки зрения. Для сравнения катализаторов часто проводят реакцию превращения серо-содержащего сырья в стандартных условиях (определенные температура, давление, время контакта, концентрация яда),<sup>100</sup> и о сероустойчивости катализатора судят по выходу продукта или по конверсии субстрата через определенный промежуток времени. Такую меру устойчивости нельзя признать правильной, особенно очевидна ее непригодность при сравнении катализаторов, обладающих различной поверхностью.

Поскольку общепринятой характеристикой каталитической активности является измеренная в кинетической области скорость реакции, отнесенная к единице поверхности активного компонента, то и при определении сероустойчивости катализаторов целесообразно оценивать изменение удельной активности под влиянием ядов. Для определения сероустойчивости в общем случае достаточно определить, при каком количестве яда в реакционной смеси удельная активность падает до определенной величины. Основной причиной дезактивации катализатора часто является уменьшение числа доступных активных центров вследствие хемосорбции на них яда. При постоянной температуре скорость адсорбции и количество адсорбированного вещества зависят только от концентрации яда в реакционной смеси. В этом случае правильнее рассматривать изменение удельной активности катализатора в зависимости от концентрации яда в растворе, а не от часто используемого соотношения яд : катализатор. В работах<sup>79, 100</sup> установлено, что удельная скорость гидрирования 3-тиолен-1,1-диоксида в изопропанолe на катализаторе 1% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (20°C,  $P = 0.1$  МПа,  $c = 0.127$  моль·л<sup>-1</sup>) остается постоянной ( $W = 0.2$  ммоль·мин<sup>-1</sup>·м<sup>2</sup> Pd) при неизменной концентрации яда (тиолана) 0.5 ммоль·л<sup>-1</sup> и разных отношениях (0.5–4) количества молей яда и числа грамм-атомов палладия. Если же это отношение сохранять неизменным и равным единице, а концентрацию тиолана увеличивать от 0.1 до 1.75 ммоль·л<sup>-1</sup>, то удельная скорость гидрирования 3-тиолен-1,1-диоксида падает на порядок (от 1.2 до 0.15 ммоль·ч<sup>-1</sup>·м<sup>2</sup> Pd).

В случае, когда удельная поверхность катализатора остается постоянной во времени, для приближенной оценки сероустойчивости целесообразно измерять не удельную активность катализаторов, а производительность или глубину конверсии субстрата (если она ниже 100%). В работах<sup>18, 42, 66, 79</sup> устойчивость катализаторов к отравлению определяли в кинетической области. Для этого при неизменной температуре сравнивали активность катализатора в реакциях с использованием чистого исходного сырья и сырья с добавкой определенного количества яда. Для каждого опыта брали свежую порцию катализатора и вели реакцию в течение одного и того же времени. Чтобы определить устойчивость катализаторов в реакции гидрирования 3-тиолен-1,1-диоксида к действию ядов, содержащихся в исходном растворе и вырабатываемых в ходе процесса, опыты проводили на одной и той же навеске катализатора, последовательно вводя несколько порций субстрата в гидрируемый раствор, состав которого поддерживали постоянным. Мерой сероустойчивости катализатора считали концентрацию яда или же количество образовавшегося тиолан-1,1-диоксида, при которых разные катализаторы дезактивируются до одинакового уровня. Этот уровень, как правило, характеризовали отношением  $W/W_0$ , где  $W$  — текущая скорость реакции, а  $W_0$  — ее начальное значение.

На начальном этапе по мере роста концентрации введенного яда или количества образовавшегося при гидрировании тиолан-1,1-диоксида отношение  $W/W_0$  падает почти линейно. Затем темп изменения активности снижается, и, наконец, она стабилизируется на постоянном, более низком, чем начальный, уровне. Нелинейный характер падения активности обусловлен неоднородностью поверхности катализатора, а достижение предельного уровня — установлением

под влиянием реакционной среды нового стационарного состояния катализатора. Это может быть связано с изменением природы активного компонента, например, с превращением металла в сульфид, или же с возникновением пространственных затруднений при взаимодействии сернистого газа с активным центром катализатора.

Ниже описаны результаты исследований сероустойчивости различных металлов в реакции гидрирования 3-тиолен-1,1-диоксида.

**Иридий, осмий, рутений и платина.** В реакции гидрирования 3-тиолен-1,1-диоксида черни Ir, Os, Ru, Pt и те же металлы, нанесенные на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , нестабильны, и по мере протекания реакции их активность снижается.<sup>42,93</sup> Полная дезактивация 1 г катализатора происходит после образования от 8 до 42 ммоль тиолен-1,1-диоксида (см. табл. 2).

На примере катализатора Ru/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  установлено, что устойчивость не зависит от давления водорода в диапазоне 0.1–10 МПа и составляет  $\sim 40$  ммоль  $\cdot$  г<sup>-1</sup>. На устойчивость платины влияет кислотность гидрируемого раствора. Так, при гидрировании второй порции 3-тиолен-1,1-диоксида начальная активность одной и той же навески платины снижается в 3 раза в нейтральном растворе и в 1.2 раза — в солянокислом растворе.<sup>47</sup>

Удельная устойчивость черной рутении, иридия и платины в расчете на единицу поверхности совпадает с активностью этих металлов, нанесенных на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (см. табл. 2).

Диоксид серы и сероводород являются сильными ядами для рутения и платины.<sup>42</sup> Для полной дезактивации этих металлов в гидрируемом растворе должно содержаться соответственно 0.05 и 0.7 ммоль  $\cdot$  л<sup>-1</sup> сероводорода или  $\sim 0.14$  ммоль  $\cdot$  л<sup>-1</sup> диоксида серы.

**Родий.** Металлический родий относительно устойчив в процессе гидрирования 3-тиолен-1,1-диоксида: полная дезактивация 1 г родиевой черни происходит только после образования 1330 ммоль тиолен-1,1-диоксида.<sup>42</sup> Устойчивость, отнесенная к единице массы катализатора, тем выше, чем более дисперсен родий, а устойчивость в расчете на 1 м<sup>2</sup> металла не зависит от его дисперсности (см. табл. 3).

Дезактивация родия происходит под действием диоксида серы.<sup>42,48,49</sup> При содержании в гидрируемом растворе SO<sub>2</sub> в концентрации 0.08 ммоль  $\cdot$  л<sup>-1</sup> активность родиевой черни снижается в 2 раза, а при [SO<sub>2</sub>] = 0.125 ммоль  $\cdot$  л<sup>-1</sup> катализатор полностью теряет активность. Ядом для родия являются и соединения двухвалентной серы. Например, при введении H<sub>2</sub>S в количестве 0.6 и 1 ммоль  $\cdot$  л<sup>-1</sup> активность родиевой черни снижается на 50 и 100% соответственно. Обработка родиевой черни газообразным диоксидом серы и сероводородом (20°C,  $P$  = 0.1 МПа,  $t$  = 5 мин) резко снижает ее начальную активность в реакции гидрирования 3-тиолен-1,1-диоксида (20°C,  $P$  = 5 МПа,  $c$  = 0.4 ммоль  $\cdot$  л<sup>-1</sup>). Если скорость образования тиолен-1,1-диоксида на свежем родии составляет 52.5 ммоль  $\cdot$  ч<sup>-1</sup>  $\cdot$  г<sup>-1</sup>, то после обработки газообразными SO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>S она снижается соответственно до 0.14 и 0.06 ммоль  $\cdot$  ч<sup>-1</sup>  $\cdot$  г<sup>-1</sup> (см.<sup>49</sup>). При обработке родиевого катализатора сероводородом он разогревается до 200°C, но при взаимодействии родия с диоксидом серы этот эффект отсутствует. Предполагают, что диоксид серы адсорбируется на родии ассоциативно, а сероводород — диссоциативно.<sup>42,49</sup>

Дезактивированный родиевый катализатор не удается регенерировать промывкой водой, ацетоном, изопропанолом и пероксидом водорода с последующей термообработкой в инертной среде или в водороде при 100–300°C. Окислительная обработка дезактивированного родиевого катализатора при 50–300°C также не приводит к успеху. Одной из причин такой неудачи может быть окисление металлического родия в оксид Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, который не проявляет активности в гидрировании 3-тиолен-1,1-диоксида (20°C,  $P$  = 5 МПа,  $c$  = 0.4 ммоль  $\cdot$  л<sup>-1</sup>,  $g_{\text{ct}}$  = 1.8 г  $\cdot$  л<sup>-1</sup>,  $t$  = 1 мин). После его восстановления водородом при 300°C в течение 2 ч удельная поверхность уменьшается от 162 до 9.5 м<sup>2</sup>  $\cdot$  г<sup>-1</sup>,

а образующийся металлический родий сильно ускоряет гидрирование 3-тиолен-1,1-диоксида (удельная активность 230 ммоль  $\cdot$  ч<sup>-1</sup>  $\cdot$  г<sup>-1</sup>).<sup>48,93</sup> В спектре РФА родиевой черни, обработанной воздухом при 100–500°C, обнаруживаются линии, характерные для металлического родия (2.20, 1.90, 1.345 и 1.146 Å). Линии Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3.68, 3.62, 2.722 и 2.623 Å) появляются в образцах, окисленных при 400–500°C.<sup>82</sup>

Трудность окислительно-восстановительной регенерации родиевых катализаторов может быть обусловлена высокой стабильностью поверхностных соединений, для разрушения которых требуются жесткие условия, в частности, применение высоких температур, что способствует спеканию металла. Так, при нагревании на воздухе катализатора Rh/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , обработанного сероводородом или диоксидом серы при 20°C, а также заводомых сульфида и сульфата родия, нанесенных на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , выделение диоксида серы начинается только при 600°C.

**Никель.** В работе<sup>57</sup> было детально исследовано гидрирование 3-тиолен-1,1-диоксида в кинетической области на скелетном никеле, полученном выщелачиванием сплава, содержащего 53.2 мас.% Al, 44.1 мас.% Ni и 2.7 мас.% Ti. С увеличением времени контакта константа скорости реакции падала (20°C,  $P$  = 4–5 МПа,  $c$  = 0.37 ммоль  $\cdot$  л<sup>-1</sup>). Это может быть следствием дезактивации катализатора. Действительно, при последовательном гидрировании нескольких порций 3-тиолен-1,1-диоксида в условиях постоянства состава гидрируемого раствора скорость реакции снижалась по мере увеличения количества образовавшегося тиолен-1,1-диоксида.

На скорость гидрирования влияет состав растворителя: в тиолен-1,1-диоксиде и в смеси изопропанола с 10–15 мас.% тиолен-1,1-диоксида скорости реакции различаются почти на порядок (соответственно 0.83 и 5.42 ммоль  $\cdot$  ч<sup>-1</sup>  $\cdot$  г<sup>-1</sup>). Однако устойчивость катализатора не зависит от природы растворителя и определяется только количеством прогидрированного 3-тиолен-1,1-диоксида. На устойчивость катализатора оказывает влияние температура гидрирования. Так, в условиях проведения реакции при 21 и 25°C ( $P$  = 5 МПа,  $c$  = 0.37 ммоль  $\cdot$  л<sup>-1</sup>) полная дезактивация 1 г скелетного никеля происходит после образования 133 и 75 ммоль тиолен-1,1-диоксида соответственно.

На скорость гидрирования влияет и содержание в растворе примеси диоксида серы: при концентрациях SO<sub>2</sub> 0.2 и 40 ммоль  $\cdot$  л<sup>-1</sup> скорость реакции равна 0.83 и 0.3 ммоль  $\cdot$  ч<sup>-1</sup>  $\cdot$  г<sup>-1</sup> соответственно. Отсутствие прямой пропорциональной зависимости между скоростью и концентрацией SO<sub>2</sub>, вероятно, обусловлено дополнительным образованием диоксида серы в процессе реакции. Линейное падение активности никеля с увеличением количества прогидрированного 3-тиолен-1,1-диоксида и независимость энергии активации от степени дезактивации катализатора ( $E$  = 25 ± 8 кДж  $\cdot$  моль<sup>-1</sup>) позволили сделать вывод, что дезактивация никеля вызвана уменьшением доли работающей активной поверхности катализатора.<sup>57</sup>

По окончании гидрирования 3-тиолен-1,1-диоксида потенциал никеля оказывается ниже водородного потенциала до реакции, что может быть следствием частичного обезводороживания поверхности. Снижение устойчивости катализаторов вследствие обезводороживания можно уменьшить, если проводить процесс во внешнедиффузионной области (по гидрируемому соединению).<sup>101</sup> Однако устойчивость никелевого катализатора 50% Ni/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> практически не зависит от области протекания реакции.<sup>46,63,69</sup> Так, в кинетической области (30°C,  $P$  = 2 МПа,  $c$  = 0.4 ммоль  $\cdot$  л<sup>-1</sup>, раствор в тиолен-1,1-диоксиде), во внешнедиффузионной области по 3-тиолен-1,1-диоксиду (35°C,  $P$  = 5 МПа,  $c$  = 1 ммоль  $\cdot$  л<sup>-1</sup>) и во внешнедиффузионной области по водороду (20°C,  $P$  = 0.1 МПа,  $c$  = 0.2 ммоль  $\cdot$  л<sup>-1</sup>, раствор в изопропанол) полная дезактивация происходила

после образования на 1 г катализатора 167, 150 и 130 ммоль тиолан-1,1-диоксида соответственно.

Степень обезводороживания можно также уменьшить, повысив прочность связи водорода с поверхностью, например, путем увеличения рН среды.<sup>39</sup> Так, при гидрировании 3-тиолен-1,1-диоксида на никельхромовом катализаторе в растворе изопропанола с рН 10.4 сдвиг потенциала катализатора в анодную область на 100 мВ меньше, чем при рН 6.5. Это указывает на укрепление связи водорода с поверхностью при высоком рН. Однако на устойчивость катализатора данное обстоятельство не влияет, его дезактивация происходит после образования 150–170 ммоль тиолан-1,1-диоксида на 1 г катализатора.

Укреплению связи водорода с поверхностью никельхромового катализатора способствует добавление 1 мас.% платины.<sup>65,67,68</sup> Об этом свидетельствуют результаты измерения потенциала катализаторов. При введении в нейтральный раствор 3-тиолен-1,1-диоксида (20°C,  $P = 0.1$  МПа) сдвиг потенциала  $\text{Ni}/\text{Cr}_2\text{O}_3$  составлял 250–300, а  $(\text{Ni} + \text{Pt})/\text{Cr}_2\text{O}_3$  — 100 мВ. Начальная активность никельхромового катализатора при добавлении к нему 0.1–4.0 мас.% платины не изменяется,  $W = 33–35$  моль  $\cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$ . Это объясняется тем, что процесс гидрирования лимитируется активацией субстрата.<sup>17</sup> Катализатор  $\text{Pt}/\text{Cr}_2\text{O}_3$  проявляет весьма малую активность и низкую устойчивость в реакции гидрирования 3-тиолен-1,1-диоксида. В то же время образец  $(\text{Ni} + \text{Pt})/\text{Cr}_2\text{O}_3$  значительно более устойчив, чем непрототированный образец. Так, полная дезактивация  $\text{Ni}/\text{Cr}_2\text{O}_3$  происходила после образования на нем 150 ммоль тиолан-1,1-диоксида в расчете на 1 г катализатора, а для дезактивации образцов, содержащих дополнительно 1 и 4 мас.% платины, требовалось образование соответственно 260 и 420 ммоль  $\cdot \text{г}^{-1}$ . Повышение устойчивости системы  $(\text{Ni} + \text{Pt})/\text{Cr}_2\text{O}_3$ , вероятно, обусловлено уменьшением степени обезводороживания поверхности вследствие укрепления связи водорода с катализатором. Это понижает скорость взаимодействия с катализатором яда, содержащегося в исходном сырье, и, главное, затрудняет диссоциативную адсорбцию 3-тиолен-1,1-диоксида с образованием контактных ядов.

При гидрировании 3-тиолен-1,1-диоксида до тиолан-1,1-диоксида в изопропаноле сероустойчивость скелетного никеля можно повысить модифицированием его добавками некоторых металлов.<sup>59</sup> Стабильность модифицированного скелетного никеля зависит от отношения  $\text{Ni}:\text{Al}$  в сплаве и от способа введения добавок (на стадии сплавления или в процессе выщелачивания). При модифицировании скелетного никеля добавками 0.1–1 мас.%  $\text{Cu}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Cr}$  или  $\text{Pt}$  на стадии выщелачивания устойчивость катализатора увеличивается всего в 1.1–1.6 раза, а при добавлении 0.1–2 мас.%  $\text{V}$  или  $\text{Mo}$  — в 2–3 раза. Введение в никель добавок молибдена (1–12.5 мас.%), ванадия (4.7–14.8 мас.%), циркония или ниобия (1 мас.%) на стадии сплавления приводит к получению катализатора, в 2–7 раз более устойчивого по сравнению с непрототированным скелетным никелем (см. табл. 4).

Гидрирование 3-тиолен-1,1-диоксида на никелевом катализаторе может осложняться протеканием побочных реакций образования бутадиена-1,3, диоксида серы, бутилмеркаптана и сероводорода (см. выше). Активность никельхромового катализатора в процессе гидрирования 3-тиолен-1,1-диоксида в кинетической области в присутствии этих веществ снижается (30°C,  $P = 0.1$  МПа,  $c = 0.85$  моль  $\cdot \text{л}^{-1}$ , раствор в тиолан-1,1-диоксиде).<sup>66</sup>

Тиолан является сильным ядом для никельхромового катализатора: начальная скорость гидрирования (16 ммоль  $\cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$ ) снижалась примерно в 6 раз после внесения в гидрируемый раствор тиолана в концентрации 4 ммоль  $\cdot \text{л}^{-1}$ . Однако дальнейшее увеличение концентрации тиолана не приводит к изменению скорости гидрирования. Существование предела по отравлению тиоланом можно

объяснить тем, что при взаимодействии с относительно большими молекулами тиолана (эффективный размер  $\sim 60$  Å) часть атомов никеля оказывается защищенной. Учитывая размер молекулы тиолана и межатомное расстояние  $\text{Ni}—\text{Ni}$ , можно утверждать, что максимальная степень заполнения поверхности тиоланом не превышает 50%.<sup>102</sup> Предельная емкость никельхромового катализатора по тиолану, измеренная по адсорбции последнего из растворов в ксилоле, составляет 0.17 ммоль на 1 г катализатора и достигается при концентрации тиолана 16 ммоль  $\cdot \text{л}^{-1}$ . При таком содержании яда катализатор все еще обладает некоторой активностью. Вероятно, часть тиолана адсорбируется на тех местах поверхности, которые не участвуют в гидрировании.

Бутилмеркаптан в концентрации 1–2 ммоль  $\cdot \text{л}^{-1}$  практически не влияет на активность никельхромового катализатора, предварительно насыщенного водородом. Скорость гидрирования на ненасыщенном водородом катализаторе при добавлении бутилмеркаптана в концентрации  $\sim 1$  ммоль  $\cdot \text{л}^{-1}$  вначале уменьшается, но по мере протекания реакции снова возрастает и становится такой же, как в отсутствие добавки. В работе<sup>103</sup> есть указание на обратимое отравление никеля бензилмеркаптаном. Наблюдаемый эффект можно объяснить тем, что меркаптан адсорбируется на поверхности непрочной, образуя либо связь  $\text{Ni}—\text{S}$ , которая ослаблена из-за пониженной донорной способности серы в составе меркаптана,<sup>40</sup> либо слабую связь  $\text{Ni}—\text{C}$  (см.<sup>104</sup>). Слабо связанный с поверхностью меркаптан постепенно вытесняется в раствор 3-тиолен-1,1-диоксидом или водородом.<sup>66</sup>

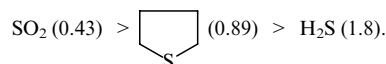
Сероводород, содержащийся в гидрируемом растворе в небольшой концентрации (до 0.2 ммоль  $\cdot \text{л}^{-1}$ ), примерно в 1.5 раза увеличивает скорость гидрирования 3-тиолен-1,1-диоксида на никельхромовом катализаторе. Однако при более высокой концентрации (2.3–17 ммоль  $\cdot \text{л}^{-1}$ ) скорость гидрирования снижается примерно в 5 раз.<sup>66</sup> Аналогичные эффекты промотирования и отравления никеля соединениями двухвалентной серы наблюдались в работе<sup>105</sup>. Их объясняют тем, что вследствие перехода  $p$ -электронов атома серы сероводорода в  $d$ -зону никеля происходит разрыхление связи реагент—катализатор. При малой концентрации сернистого соединения достигается оптимальная прочность связи, наиболее выгодная для осуществления гидрирования, и это приводит к росту скорости реакции. При высокой концентрации сероводорода в растворе эффект промотирования перекрывается эффектом блокировки поверхности катализатора сернистым ядом, и скорость гидрирования снижается.

Диоксид серы на никельхромовом катализаторе восстанавливается в сероводород со скоростью 2 ммоль  $\cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$  (30°C,  $P = 0.1$  МПа,  $g_{\text{ct}} = 50$  г  $\cdot \text{л}^{-1}$ ,  $[\text{SO}_2] = 9.4$  ммоль  $\cdot \text{л}^{-1}$ ). Поэтому при введении диоксида серы в гидрируемый раствор наблюдаются такие же эффекты, как и в присутствии сероводорода.<sup>66</sup>

Бутадиен-1,3 при его концентрации в растворе 0.19–35 ммоль  $\cdot \text{л}^{-1}$  вдвое увеличивает скорость гидрирования 3-тиолен-1,1-диоксида на никельхромовом катализаторе. В отсутствие 3-тиолен-1,1-диоксида гидрирование бутадиена-1,3 происходит крайне медленно и приводит к быстрой дезактивации катализатора, возможно, вследствие полимеризации. Однако авторы работы<sup>66</sup> объясняют дезактивацию взаимодействием  $\pi$ -электронов сопряженной системы с  $d$ -зоной никеля по механизму, предложенному в работе<sup>105</sup>. Бутадиен-1,3 в концентрации 35–208 ммоль  $\cdot \text{л}^{-1}$  вызывает небольшое (в  $\sim 1.2$  раза) уменьшение скорости гидрирования 3-тиолен-1,1-диоксида, вероятно, из-за образования на поверхности никеля бутадиеновой пленки или же вследствие вытеснения бутадиеном части субстрата с катализатора.

Итак, для никельхромового катализатора ядами являются тиолан, сероводород и диоксид серы, которые по

токсичности (концентрация яда в ммоль·л<sup>-1</sup>, при которой скорость гидрирования 3-тиолен-1,1-диоксида снижается вдвое) располагаются в ряд:



Для полного отравления никельхромового катализатора содержание яда в растворе должно составлять 2.3–3.9 ммоль·л<sup>-1</sup>. По-видимому, отравление катализатора связано с образованием связи Ni–S. Поэтому был сделан вывод, что указанные яды дезактивируют одни и те же активные центры катализатора.<sup>66</sup>

Для нейтрализации содержащегося в гидрируемом растворе диоксида серы в него рекомендуется вводить некоторые определенные соединения.<sup>53, 106–112</sup> Устойчивость скелетного никеля в гидрировании 3-тиолен-1,1-диоксида увеличивается в 2–4 раза после добавления в нейтральный или щелочной (pH < 8) раствор пероксида водорода.<sup>111</sup> На массивном никеле гидрирование 3-тиолен-1,1-диоксида проводили в бензоле, диоксане, спирте и тиолан-1,1-диоксиде с добавками небольших количеств карбонатов, гидроксидов, алколюатов щелочных металлов или органических аминов.<sup>53</sup> Это, по утверждению авторов, позволяет вести процесс при повышенной температуре и увеличивает продолжительность жизни катализатора. В присутствии добавок 0.5–2 мас.% бисульфита натрия или его смеси с гидроксидом натрия стабильность скелетного никеля повышается: добавки увеличивают максимальный выход тиолан-1,1-диоксида (20°C, P = 0.1 МПа, c = 0.3–0.6 моль·л<sup>-1</sup>) с 55 до 85%. Более устойчиво работает и модифицированный никель (30–40°C, P = 10 МПа, c = 1.4 моль·л<sup>-1</sup>, t = 6.5–8 ч) при гидрировании 3-тиолен-1,1-диоксида в изопропанол, тиолан-1,1-диоксиде и его смеси с водой (1:1) в присутствии 2–4 мас.% пиридина.<sup>112</sup> Максимальный выход тиолан-1,1-диоксида в отсутствие добавок составлял 87–89%, а в присутствии пиридина повышался до 100%. На не отмытом от щелочи катализаторе 3-тиолен-1,1-диоксид разлагается и на поверхности образуются полимерные соединения, предположительно полиакролеин.<sup>112</sup>

Однако авторы работы<sup>57</sup> установили, что введение добавок, которые согласно данным<sup>106–112</sup> являются детоксикаторами образующихся в процессе ядов (прежде всего диоксида серы), не позволяет повысить устойчивость скелетного никеля. Так, при гидрировании 3-тиолен-1,1-диоксида в тиолан-1,1-диоксиде в кинетической области (20°C, P = 4 МПа, c = 0.28 моль·л<sup>-1</sup>, [SO<sub>2</sub>] = 39 ммоль·л<sup>-1</sup>) добавки пероксида водорода, гидроксидов натрия, калия или аммония не препятствовали отравляющему действию диоксида серы (табл. 8).

При последовательном гидрировании в кинетической области нескольких порций тщательно очищенного 3-тиолен-1,1-диоксида (концентрация диоксида серы 0.14 ммоль·л<sup>-1</sup>) в условиях постоянства состава гидрируемого раствора полная дезактивация 1 г никеля наступала после образования 183 ммоль тиолан-1,1-диоксида. Устойчивость катализатора не изменялась и после добавления в гидрируемый раствор гидроксида натрия, метилэтилкетона, ионола или триэтиламина, а добавка бисульфита натрия и больших количеств ионола даже снижала в 2–3 раза скорость гидрирования 3-тиолен-1,1-диоксида. При этом добавки не влияли на начальную активность катализатора (см. табл. 8).

Дезактивированный под действием сернистых соединений никелевый катализатор трудно поддается регенерации.<sup>113, 114</sup>

**Палладий.** Как и другие металлы VIII группы, палладий дезактивируется в процессе гидрирования 3-тиолен-1,1-диоксида. На катализаторе 2% Pd/SiO<sub>2</sub> выход тиолан-1,1-диоксида снижается со 100 до 80% после образования на 1 г

**Таблица 8.** Влияние добавок некоторых веществ на гидрирование 3-тиолен-1,1-диоксида на скелетном никеле в среде тиолан-1,1-диоксида в присутствии диоксида серы.<sup>57</sup>

| Добавка                                         | Содержание добавки, <sup>a</sup> мас. % | Активность, ммоль·ч <sup>-1</sup> ·г <sup>-1</sup> | Устойчивость, ммоль·г <sup>-1</sup> |
|-------------------------------------------------|-----------------------------------------|----------------------------------------------------|-------------------------------------|
| [SO <sub>2</sub> ] <sub>0</sub> = 0.2 мас. %    |                                         |                                                    |                                     |
| Нет                                             | —                                       | 300                                                |                                     |
| H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>                   | 0.26                                    | 308                                                |                                     |
|                                                 | 0.90                                    | 200                                                |                                     |
| NaOH                                            | 0.54                                    | 366                                                |                                     |
|                                                 | 1.47                                    | 350                                                |                                     |
| KOH                                             | 0.85                                    | 250                                                |                                     |
| NH <sub>4</sub> OH                              | 1.2                                     | 183                                                |                                     |
| NaOH + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>            | 14.1 + 4.1                              | 583                                                |                                     |
| [SO <sub>2</sub> ] <sub>0</sub> = 0.01 мас. %   |                                         |                                                    |                                     |
| Нет                                             | —                                       | 830                                                | 183                                 |
| NaOH                                            | 0.5                                     | 833                                                | 100                                 |
| NaHSO <sub>3</sub>                              | 2.1                                     | 664                                                | 50                                  |
| CH <sub>3</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | 1.3                                     | 830                                                | 250                                 |
| Ионол                                           | 0.4                                     | 1000                                               | 192                                 |
|                                                 | 1.0                                     | 835                                                | 108                                 |
| (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> N | 0.8                                     | 830                                                | 183                                 |

<sup>a</sup> По отношению к 3-тиолен-1,1-диоксиду.

катализатора 250 ммоль тиолан-1,1-диоксида (20°C, P = 7.8 МПа, c = 1.4 моль·л<sup>-1</sup>, объемная скорость 4.5 ч<sup>-1</sup>).<sup>115</sup>

Потенциал катализатора 5% Pd/BaSO<sub>4</sub> после завершения гидрирования на нем одной порции 3-тиолен-1,1-диоксида (30°C, P = 0.1 МПа, c = 0.07 моль·л<sup>-1</sup>) становится меньше обратимого водородного потенциала (630–640 мВ), что указывает на частичное отравление поверхности.<sup>47</sup> При повторном проведении гидрирования начальная активность катализатора, составлявшая 0.92 моль·ч<sup>-1</sup>·г<sup>-1</sup>, снижается в 4 раза. Установлено, что это связано не с накоплением в растворе продукта реакции, а с дезактивацией катализатора.

При низкой температуре (10–30°C) стабильность палладийсодержащих катализаторов определяется только количеством прогидрированного 3-тиолен-1,1-диоксида, но не скоростью его превращения.<sup>42, 93</sup> Поэтому изменение давления водорода, природы растворителя и содержания в нем субстрата не влияют на устойчивость катализатора. Но с повышением температуры, при неизменных давлении и концентрации 3-тиолен-1,1-диоксида, устойчивость падает. Так, устойчивость катализатора 5% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при P = 5 МПа, c = 0.4 моль·л<sup>-1</sup> и температурах 20, 30, 50, 70 и 85°C составляла соответственно 1040, 808, 433, 30 и 8 ммоль·г<sup>-1</sup>. Это связано с увеличением по мере роста температуры скорости разложения 3-тиолен-1,1-диоксида с образованием отравляющих палладий продуктов.

Степень дезактивации палладийсодержащего катализатора в процессе гидрирования 3-тиолен-1,1-диоксида зависит от чистоты гидрируемого раствора. Так, при содержании диоксида серы 0.143, 0.029 и 0.014 ммоль·л<sup>-1</sup> полная дезактивация 1 г катализатора 5% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> происходила после образования на нем соответственно 416, 833 и 1833 ммоль тиолан-1,1-диоксида.<sup>42</sup>

Повышение содержания палладия увеличивает устойчивость катализатора. Определенное влияние оказывает и природа носителя (оксид алюминия, алюмосиликат, диоксид кремния, активированный уголь). Наибольшей устойчивостью обладает палладий, нанесенный на γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (см. табл. 5).<sup>77, 83, 93</sup> Выше было показано, что природа носителя

и поверхностная концентрация палладия влияют на дисперсность и активность последнего. Оказалось, что чем более доступной становится поверхность палладия, тем сильнее возрастает не только активность, но и устойчивость катализатора. Факторы, которые способствуют увеличению активности в расчете на единицу массы катализатора (большая поверхность носителя, высокое содержание Pd, добавки В, Мп или металлов платиновой группы, активация катализатора воздухом, оптимальный способ приготовления) благоприятно сказываются и на устойчивости палладийсодержащих катализаторов (см. табл. 5–7).

Итак, возрастанию устойчивости палладиевого катализатора способствуют понижение температуры гидрирования, увеличение доступной поверхности металла и тщательная очистка 3-тиолен-1,1-диоксида от примеси диоксида серы. Тем не менее это полностью не предохраняет катализатор от дезактивации.

Причиной дезактивации палладийсодержащих катализаторов является их отравление соединениями четырех- и двухвалентной серы.

Диоксид серы способен взаимодействовать с палладием. После обработки палладия газообразным  $\text{SO}_2$  ( $20^\circ\text{C}$ ,  $P = 0.1$  МПа,  $t = 5$  мин) образец содержит 0.4 мас.% серы. Диоксид серы адсорбируется на палладийсодержащих катализаторах (1–8 мас.% Pd на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , AlSi,  $\text{SiO}_2$  или С) из раствора в изопропанол с добавкой 10 мас.% тиолен-1,1-диоксида со скоростью  $0.006\text{--}0.012$  ммоль  $\cdot$  ч $^{-1}$   $\cdot$  м $^{-2}$  Pd.<sup>18,42</sup> Быстрая адсорбция  $\text{SO}_2$  на пленках палладия происходит уже при  $-80^\circ\text{C}$ . При степени покрытия поверхности до 0.8 происходит диссоциативная хемосорбция, но часть диоксида серы адсорбируется без разложения. Доля ассоциативно адсорбированного  $\text{SO}_2$  увеличивается с повышением степени заполнения поверхности. Диоксид серы может быть удален вакуумированием.<sup>116</sup>

После десорбции диоксида серы активность палладиевого катализатора в реакции гидрирования 3-тиолен-1,1-диоксида восстанавливается на прежнем уровне. Добавка диоксида серы в раствор 3-тиолен-1,1-диоксида приводит к уменьшению активности палладия. Из анализа изотерм отравления следует,<sup>18,42</sup> что при содержании  $\text{SO}_2$   $0.18$  ммоль  $\cdot$  л $^{-1}$  скорость реакции уменьшается вдвое, а при его концентрации  $0.28$  ммоль  $\cdot$  л $^{-1}$  происходит полная дезактивация катализатора ( $20^\circ\text{C}$ ,  $P = 5$  МПа,  $c = 0.4$  ммоль  $\cdot$  л $^{-1}$ ). Активность катализатора 5% Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , на котором адсорбирован диоксид серы, в реакции гидрирования 3-тиолен-1,1-диоксида ( $20^\circ\text{C}$ ,  $P = 5$  МПа,  $c = 0.4$  ммоль  $\cdot$  л $^{-1}$ ) в 15 раз ниже, чем у исходного образца ( $13.3$  и  $0.83$  ммоль  $\cdot$  ч $^{-1}$   $\cdot$  г $^{-1}$  соответственно).<sup>18,42</sup> Поэтому устойчивость катализатора сильно зависит от чистоты 3-тиолен-1,1-диоксида. Диоксид серы частично образуется также в процессе гидрирования 3-тиолен-1,1-диоксида благодаря легкой диссоциации последнего.

Установлено,<sup>117</sup> что диоксид серы, являющийся сильным  $\pi$ -акцептором электронов, образует дативную связь с центральным атомом металла комплексного катализатора за счет передачи электронов с металла на свободную орбиталь серы. Возможно, это справедливо и в отношении твердого металлического катализатора. Способность палладия, на котором адсорбирован диоксид серы, активировать водород может при этом сохраняться. Так, палладий, обработанный диоксидом серы при  $20^\circ\text{C}$ , адсорбирует водород, однако его активность в гидрировании 3-тиолен-1,1-диоксида понижается.<sup>18,116</sup> Видимо, это вызвано уменьшением дативной способности палладия, что затрудняет образование  $\pi$ -олефинового комплекса, обеспечивающего активацию связи  $\text{C}=\text{C}$  сульфона.

При гидрировании 3-тиолен-1,1-диоксида, загрязненного диоксидом серы, палладийсодержащий катализатор дезактивируется, и его не удается регенерировать ни промывкой растворителями (водой, ацетоном, изопропанолом), ни окислением пероксидом водорода, ни продувкой инертным газом

при  $200\text{--}300^\circ\text{C}$ . Регенерация достигается только в результате восстановления образца водородом при  $300^\circ\text{C}$  в течение 6 ч.<sup>88</sup>

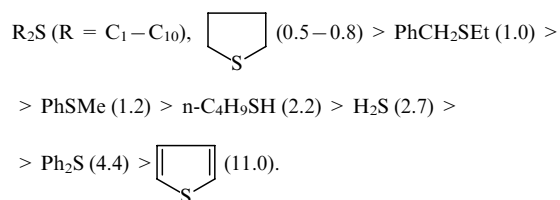
В атмосфере водорода диоксид серы, адсорбированный на Pd, восстанавливается в сероводород, причем скорость гидрирования составляет  $0.3$  ммоль  $\cdot$  мин $^{-1}$   $\cdot$  г $^{-1}$  ( $20^\circ\text{C}$ ,  $P = 0.1$  МПа, раствор в изопропанол,  $[\text{SO}_2] = 0.1$  ммоль  $\cdot$  л $^{-1}$ ) и растет с повышением давления. Поэтому был сделан вывод,<sup>22</sup> что изменение каталитических свойств палладия связано с воздействием на него сероводорода, возникшего при восстановлении диоксида серы.

Сероводород также легко взаимодействует с палладием. При обработке палладийсодержащего катализатора газообразным  $\text{H}_2\text{S}$  ( $20^\circ\text{C}$ ,  $P = 0.1$  МПа,  $t = 5$  мин) происходит разогрев образца до  $200^\circ\text{C}$ . После такой обработки катализатор содержит 5 мас.% серы.<sup>42</sup> Адсорбция сероводорода на палладии необратима. Скорость гидрирования 3-тиолен-1,1-диоксида на осерненном образце в 80 раз ниже, чем на свежем катализаторе: при  $20^\circ\text{C}$ ,  $P = 5$  МПа и  $c = 0.4$  ммоль  $\cdot$  л $^{-1}$  она составляет соответственно  $13.3$  и  $0.16$  ммоль  $\cdot$  ч $^{-1}$   $\cdot$  г $^{-1}$ . Введение сероводорода в раствор также снижает скорость образования тиолен-1,1-диоксида: при  $[\text{H}_2\text{S}] = 0.1$  ммоль  $\cdot$  л $^{-1}$  активность уменьшается вдвое, а при  $[\text{H}_2\text{S}] = 0.2$  ммоль  $\cdot$  л $^{-1}$  катализатор полностью дезактивируется. Для полной дезактивации катализаторов различного состава требуется  $\sim 0.05$  ммоль сероводорода на  $1$  м $^2$  палладия.

Вероятно, при взаимодействии сероводорода с металлическим палладием уже при комнатной температуре образуется сульфид палладия, который, как и сульфиды других металлов, значительно менее активен, чем собственно металл (см. ниже).

Регенерация Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , отравленного сероводородом, достигается только после восстановления его водородом при  $300^\circ\text{C}$  в течение 6 ч.

Органические соединения двухвалентной серы также дезактивируют металлический палладий. В работе<sup>118</sup> было исследовано влияние на активность катализатора 4.7% Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  в процессе гидрирования 3-тиолен-1,1-диоксида ( $20^\circ\text{C}$ ,  $P = 5$  МПа,  $c = 0.4$  ммоль  $\cdot$  л $^{-1}$ ,  $t = 0.5\text{--}1$  мин) различных соединений двухвалентной серы. Оказалось, что устойчивость катализатора, оцениваемая количеством серы, необходимой для полной дезактивации  $1$  г катализатора ( $\alpha_s$ ), зависит от строения сернистого соединения. По токсичности в отношении катализаторов гидрирования 3-тиолен-1,1-диоксида соединения располагаются в последовательности, соответствующей изменению электронодонорной способности входящей в их состав серы (в скобках указаны величины  $\alpha_s$  в мг-атом  $\cdot$  г $^{-1}$ ):



Установлена линейная зависимость между индуктивными константами Тафта и токсичностью диалкилсульфидов, что указывает на образование поверхностного донорно-акцепторного комплекса  $\text{Pd} \leftarrow \text{S}$ .<sup>14,118</sup>

Существует мнение, что сероустойчивость металлического палладия может повышаться при нанесении его на кислотный носитель (цеолит,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  с добавкой бора) или на активированный уголь.<sup>119–121</sup> Для выяснения вклада носителя в устойчивость палладия к отравляющему действию соединений двухвалентной серы в работах<sup>79,122</sup> было исследовано гидрирование 3-тиолен-1,1-диоксида с

добавками 0.05–5.0 ммоль · л<sup>-1</sup> тиофена и тиолана на металлическом палладии, нанесенном на оксид алюминия, алюмосиликат, диоксид кремния, активированный уголь и цеолиты. Чтобы данные о сероустойчивости не искажались эффектами, обусловленными протеканием побочных процессов, авторы ограничились измерением начальной активности, о которой судили по скорости поглощения водорода в начале стационарного участка кинетических кривых (20°C,  $P = 0.1$  МПа,  $c = 0.127$  моль · л<sup>-1</sup>, конверсия 25–50%). В качестве критерия сероустойчивости катализатора была принята определяемая по изотермам отравления величина относительного изменения начальной скорости гидрирования в присутствии яда ( $W/W_0$ ). В отсутствие яда на всех исследованных катализаторах гидрирование протекало с большой скоростью и 100%-ным выходом тиолан-1,1-диоксида, скорость реакции оставалась постоянной до поглощения ~70% теоретически необходимого количества водорода и не зависела от величины навески катализатора ( $g_{\text{ст}} = 0.5 \div 2.5$  г · л<sup>-1</sup>). Катализаторы различались по активности, отнесенной к единице массы образца, но по активности в расчете на единицу поверхности металла были примерно одинаковыми (табл. 9). Введение в реакционную смесь тиофена или тиолана снижало скорость гидрирования, причем наиболее резко при концентрации яда до 0.2 ммоль · л<sup>-1</sup>. При более высоких концентрациях темпа падения активности уменьшался, а при содержании яда более 2 ммоль · л<sup>-1</sup> происходило полное отравление катализатора. В концентрации > 1.5 ммоль · л<sup>-1</sup> тиолан обладает в 1.5–3.0 раза более высокой токсичностью, чем тиофен, но

при меньшей концентрации их токсичность практически совпадает.

Палладиевая чернь и палладий, нанесенный в количестве 1 мас.% на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AlSi, SiO<sub>2</sub> или C, обладают близкой сероустойчивостью: двукратное падение активности во всех случаях происходит при концентрации тиолана ~0.06 ммоль · л<sup>-1</sup>, т.е. природа носителя не влияет на устойчивость катализатора. При постоянной концентрации яда величины  $W/W_0$  для нанесенных катализаторов с различным содержанием палладия практически одинаковы и близки к соответствующему значению для палладиевой черни. Поскольку исследованные образцы различались по удельной поверхности палладия примерно на порядок, можно сделать вывод, что дисперсность палладия не влияет на стабильность катализатора в отношении отравляющего действия соединений двухвалентной серы. Опыты по гидрированию 3-тиолен-1,1-диоксида с добавками тиолана показали, что катализатор 1% Pd/HNaY обладает низкой активностью (см. табл. 9), но при концентрации яда 0.15–2.0 ммоль · л<sup>-1</sup> величина  $W/W_0$  на этом образце примерно в 2 раза выше, чем на других нанесенных палладиевых катализаторах. Это связано с частичной адсорбцией тиолана на цеолите. Однако цеолитный носитель не полностью предохраняет металлический палладий от отравления и при внесении в раствор 2.5 ммоль · л<sup>-1</sup> тиолана отношение  $W/W_0$  составляет всего 3%. Различная кислотность палладий-цеолитных катализаторов, содержащих 0.9–7.8 мас.% натрия, не сказывается на их сероустойчивости. Кислотные центры цеолитного каркаса влияют на электронное состояние палладия, но это почти не отражается на его устойчивости к отравлению соединениями двухвалентной серы. Полученные результаты не подтверждают предположение авторов работ<sup>119–121</sup> о том, что нанесение палладия на кислотный носитель или уголь существенно предохраняет его от отравления сернистыми соединениями.

Итак, в процессе гидрирования 3-тиолен-1,1-диоксида металлический палладий дезактивируется различными соединениями серы. При низкой температуре ядами для палладия являются как диоксид серы, так и появляющийся при его гидрировании сероводород, а при повышенной температуре, кроме того, также образующиеся в процессе органические соединения двухвалентной серы.

Отравление металлического палладия серосодержащими примесями можно уменьшить, вводя в гидрируемый раствор кислые или щелочные добавки.<sup>123</sup> Так, при гидрировании 2-тиолен-1,1-диоксида в нейтральном изопропаноловом растворе (20°C,  $P = 0.1$  МПа,  $c = 0.127$  моль · л<sup>-1</sup>) активность катализатора 2.5% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при добавке 0.1 ммоль · л<sup>-1</sup> тиолана снижается вдвое. В присутствии же 0.25–2.5 (ммоль КОН) · л<sup>-1</sup> для этого требуется 0.6–1.25 ммоль · л<sup>-1</sup> тиолана, т.е. сероустойчивость катализатора увеличивается примерно на порядок. Вероятно, в щелочной среде возрастает прочность связи водорода с поверхностью и это затрудняет хемосорбцию тиолана на активных центрах. Стойкость того же катализатора при гидрировании 2-тиолен-1,1-диоксида в среде изопропанола, содержащего примесь диоксида серы, увеличивается вдвое после подкисления раствора соляной кислотой (0.25 ммоль · л<sup>-1</sup>). Возможно, каталитическим ядом является выделяющийся при восстановлении диоксида серы сероводород. Его взаимодействие с палладием приводит к образованию сульфида палладия, а соляная кислота разрушает связь Pd–S (см.<sup>123</sup>). Для нейтрализации диоксида серы в раствор 3-тиолен-1,1-диоксида вносят щелочь.

Активность катализатора 2.5% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при содержании в нейтральном растворе SO<sub>2</sub> в концентрации 0.1 ммоль · л<sup>-1</sup> в 2 раза ниже, чем при гидрировании чистого 3-тиолен-1,1-диоксида. В присутствии 0.25–2.5 ммоль · л<sup>-1</sup> гидроксида калия для отравления катализатора до того же уровня требуется внести в раствор уже 0.2–0.4 ммоль SO<sub>2</sub> на литр,

**Таблица 9.** Сероустойчивость различных палладийсодержащих катализаторов в реакции гидрирования 3-тиолен-1,1-диоксида (20°C,  $P = 0.1$  МПа,  $c = 0.127$  моль · л<sup>-1</sup>).<sup>79, 122</sup>

| Катализатор                            | $S_{\text{уд}},$<br>$\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$<br>Pd | Скорость<br>гидрирова-<br>ния чистого<br>субстрата |                  | [Яд] <sup>c</sup> | $W/W_0, \%$ |        |
|----------------------------------------|------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|------------------|-------------------|-------------|--------|
|                                        |                                                            |                                                    |                  |                   | тиолан      | тиофен |
|                                        |                                                            | см. <sup>a</sup>                                   | см. <sup>b</sup> |                   |             |        |
| Pd чернь                               | 40                                                         | 1.0                                                | 2.5              | 0.1               | 42          | —      |
|                                        | 40                                                         | 1.0                                                | 2.5              | 0.24              | 20          | —      |
| 0.1% Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 380                                                        | 17.4                                               | 4.9              | 0.24              | 14          | 22     |
| 0.5% Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 300                                                        | 14.7                                               | 5.2              | 0.78              | 8           | 12     |
| 1% Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 260                                                        | 10.2                                               | 4.2              | 0.24              | 18          | 24     |
|                                        | 260                                                        | 10.2                                               | 4.2              | 0.78              | 5           | 12     |
|                                        | 260                                                        | 10.2                                               | 4.2              | 0.05              | 53          | 46     |
|                                        | 260                                                        | 10.2                                               | 4.2              | 0.10              | 36          | 27     |
|                                        | 260                                                        | 10.2                                               | 4.2              | 0.15              | 27          | 26     |
|                                        | 260                                                        | 10.2                                               | 4.2              | 0.50              | 9           | 22     |
| 0.1% Pd/SiO <sub>2</sub>               | 220                                                        | 4.6                                                | 2.2              | 0.24              | 13          | 20     |
| 0.5% Pd/SiO <sub>2</sub>               | 130                                                        | 4.2                                                | 3.4              | 1.2               | 4           | 21     |
| 1% Pd/SiO <sub>2</sub>                 | 67                                                         | 1.6                                                | 2.6              | 0.24              | 12          | —      |
|                                        | 67                                                         | 1.6                                                | 2.6              | 1.2               | 4           | 7      |
| 0.2% Pd/AlSi                           | 140                                                        | 3.7                                                | 2.8              | 0.45              | 5           | 22     |
| 0.5% Pd/AlSi                           | 65                                                         | 2.3                                                | 3.7              | 1.2               | 4           | 10     |
| 1% Pd/AlSi                             | 75                                                         | 2.2                                                | 3.1              | 0.45              | 8           | —      |
|                                        | 75                                                         | 2.2                                                | 3.1              | 1.2               | 3           | 19     |
| 1% Pd/C                                | 165                                                        | 5.8                                                | 3.7              | 0.5               | 8           | 21     |
| 5% Pd/C                                | 84                                                         | 2.4                                                | 3.1              | 1.2               | 5           | 9      |
| 1% Pd/NaHY:                            |                                                            |                                                    |                  |                   |             |        |
| 7.8% Na                                | —                                                          | 0.5                                                | —                | 0.15              | 66          | —      |
| 1.5% Na                                | —                                                          | 0.4                                                | —                | 0.15              | 64          | —      |
| 0.9% Na                                | —                                                          | 0.5                                                | —                | 0.15              | 57          | 72     |
|                                        | —                                                          | 0.5                                                | —                | 1.0               | 19          | 17     |

<sup>a</sup> В (ммоль H<sub>2</sub>) · мин<sup>-1</sup> · (г-атом Pd)<sup>-1</sup>. <sup>b</sup> В (ммоль H<sub>2</sub>) · мин<sup>-1</sup> · м<sup>-2</sup> Pd. <sup>c</sup> В ммоль · л<sup>-1</sup>.

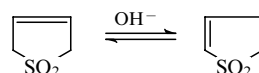
т.е. устойчивость катализатора повышается в 2–4 раза.<sup>123</sup> При гидрировании 3-тиолен-1,1-диоксида, тщательно очищенного от сернистых ядов, увеличение основности среды, например, путем внесения в нее КОН в концентрации  $2.25 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$ , также способствует повышению устойчивости палладия, так как щелочь нейтрализует диоксид серы, образующийся в результате частичного разложения субстрата.<sup>42</sup> После введения в катализатор 2% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> гидроксида калия в количестве 0.5 мас.% его устойчивость увеличивается вдвое.<sup>89,93</sup> Стабильность катализатора 5% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> повышается в 2.5–3.5 раза и в случае добавления в раствор щелочных адсорбентов (цеолита NaY, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> или SiO<sub>2</sub>, содержащих 5 мас.% калия).<sup>42,93</sup> Однако активность палладийсодержащих катализаторов в основной среде ниже, чем в нейтральной. Так, скорость гидрирования 3-тиолен-1,1-диоксида (20°C,  $P = 5 \text{ МПа}$ ,  $c = 0.4 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ) на 4.5% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в нейтральной среде составляет  $500 \text{ моль} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$ , а при добавлении 0.01 мас.% NaOH —  $150 \text{ моль} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$  (см.<sup>42</sup>).

Более детальное исследование подтвердило,<sup>22,93</sup> что в присутствии гидроксидов калия или натрия скорость гидрирования 2- и 3-тиолен-1,1-диоксидов в спиртовых растворах снижается (табл. 10). При атмосферном давлении скорость реакции в изопропанол (20°C, [KOH] = 0.1–10 ммоль·л<sup>-1</sup>) и *n*-бутанол (20°C, [KOH] = 13–150 ммоль·л<sup>-1</sup>) падает пропорционально концентрации гидроксида калия в степени 0.5. Если реакцию проводят в изопропанол с добавкой 10% тиолан-1,1-диоксида при повышенном давлении водорода (5 МПа), то такая зависимость сохраняется только при содержании NaOH < 2.3 ммоль·л<sup>-1</sup>, а при более высокой концентрации гидроксида натрия темп падения скорости гидрирования тиолен-1,1-диоксида замедляется.

Уменьшение активности металлического палладия при гидрировании 3-тиолен-1,1-диоксида в щелочной среде может быть вызвано различными причинами. В принципе нельзя исключить блокировки активных центров катализатора продуктами щелочного расщепления тиолен-1,1-диоксида или тиолан-1,1-диоксида, но такое расщепление протекает с заметной скоростью лишь при кипячении в водно-щелочной среде.<sup>124</sup> Второй причиной может быть увеличение в щелочной среде прочности связи водорода с палладием.<sup>39</sup> Гидрирование 3-тиолен-1,1-диоксида на метал-

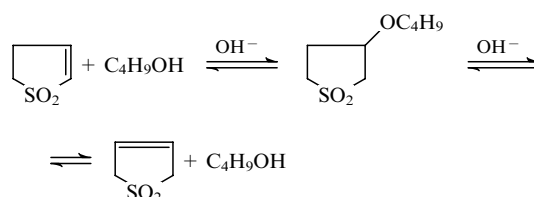
лических катализаторах при атмосферном давлении лимитируется активацией водорода,<sup>17</sup> поэтому укрепление его связи с палладием может понижать скорость реакции. С повышением давления механизм гидрирования 3-тиолен-1,1-диоксида изменяется, и поэтому некоторое укрепление связи водорода с поверхностью меньше сказывается на активности катализатора.

Скорость гидрирования 3-тиолен-1,1-диоксида в щелочной среде может изменяться также из-за не связанного с каталитическим гидрированием превращения субстрата. Так, под действием оснований в спиртовых растворах может происходить перемещение двойной связи в кольце 3-тиолен-1,1-диоксида с образованием 2-тиолен-1,1-диоксида.



Изомеризация в присутствии щелочного агента протекает уже при комнатной температуре и ускоряется при нагревании.<sup>6</sup> Однако превращение 3-тиолен-1,1-диоксида в 2-тиолен-1,1-диоксид нельзя считать причиной снижения скорости образования тиолан-1,1-диоксида в щелочной среде по следующим соображениям. Известно, что в нейтральной среде 2-тиолен-1,1-диоксид гидрируется с большой скоростью.<sup>1</sup> В сравнимых условиях скорость образования тиолан-1,1-диоксида из 2-тиолен-1,1-диоксида даже несколько выше, чем из 3-тиолен-1,1-диоксида. Так, на катализаторе 2.5% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в изопропанол скорости гидрирования 3- и 2-тиолен-1,1-диоксидов составляют соответственно 1.12 и 1.33 моль·ч<sup>-1</sup>·г<sup>-1</sup> при 20°C,  $P = 0.1 \text{ МПа}$  и  $c = 0.4 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  и 3.8 и 4.5 моль·ч<sup>-1</sup>·г<sup>-1</sup> при 20°C,  $P = 5 \text{ МПа}$  и  $c = 0.13 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ . В условиях гидрирования 2-тиолен-1,1-диоксида в нейтральной среде при 20°C палладиевый катализатор работает более устойчиво, чем при гидрировании 3-тиолен-1,1-диоксида: начальная скорость гидрирования 3-тиолен-1,1-диоксида на образце 2.5% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, составляющая  $12 \text{ моль} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$ , снижается до  $0.01 \text{ моль} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$  после образования на 1 г катализатора 1000 ммолей тиолан-1,1-диоксида, а 2-тиолен-1,1-диоксид гидрируется практически с постоянной скоростью  $12\text{--}14 \text{ моль} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$  (20°C,  $P = 5 \text{ МПа}$ ,  $c = 0.4 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ).<sup>22</sup> Вероятно, это обусловлено тем, что 2-тиолен-1,1-диоксид менее предрасположен к разложению с элиминированием диоксида серы, являющегося ядом для палладия. В щелочной среде скорость гидрирования 2-тиолен-1,1-диоксида на 2.5% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> уменьшается пропорционально концентрации гидроксида калия в степени 0.5, т.е. так же, как и при гидрировании 3-тиолен-1,1-диоксида (см. табл. 10). Поэтому можно сделать заключение, что изомеризация 3-тиолен-1,1-диоксида в 2-тиолен-1,1-диоксид не уменьшает скорость его гидрирования в щелочных спиртовых растворах.

Изомеризация 3-тиолен-1,1-диоксида в 2-тиолен-1,1-диоксид в среде первичных и вторичных спиртов сопровождается присоединением спирта к двойной связи, активированной под влиянием электроноакцепторной сульфонильной группы кольца. При этом образуются 3-алкокситиолан-1,1-диоксиды (сульфоланиловые эфиры).<sup>6</sup> Например, в среде бутанола образуется 3-бутилокситиолан-1,1-диоксид.

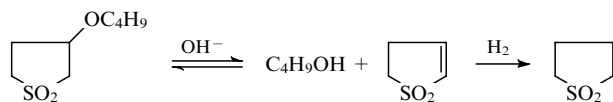


**Таблица 10.** Влияние концентрации щелочи на активность катализаторов Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в гидрировании 2- и 3-тиолен-1,1-диоксидов.<sup>22</sup>

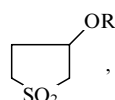
| 2.5% Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,<br>20°C,<br>$P = 0.1 \text{ МПа}$ ,<br>$c = 0.4 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ,<br>изопропанол |                                       | 4% Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,<br>20°C,<br>$P = 5 \text{ МПа}$ ,<br>$c = 0.4 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ,<br>изопропанол |                                       | 2% Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,<br>70°C,<br>$P = 0.1 \text{ МПа}$ ,<br>$c = 0.13 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ,<br><i>n</i> -бутанол |                                       |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------|
| [KOH] <sup>a</sup>                                                                                                                          | $W \cdot 10^2$<br>(см. <sup>b</sup> ) | [KOH] <sup>a</sup>                                                                                                                      | $W \cdot 10^2$<br>(см. <sup>b</sup> ) | [KOH] <sup>a</sup>                                                                                                                               | $W \cdot 10^3$<br>(см. <sup>b</sup> ) |
| 0                                                                                                                                           | 125                                   | 0                                                                                                                                       | 1541                                  | 0                                                                                                                                                | 70                                    |
| 0.1                                                                                                                                         | 110                                   | 0 <sup>c</sup>                                                                                                                          | 1667                                  | 2 <sup>c</sup>                                                                                                                                   | 59                                    |
| 0.25                                                                                                                                        | 98                                    | 0.3                                                                                                                                     | 1500                                  | 10 <sup>c</sup>                                                                                                                                  | 53                                    |
| 0.5                                                                                                                                         | 92                                    | 0.5 <sup>c</sup>                                                                                                                        | 933                                   | 13                                                                                                                                               | 50                                    |
| 1.5                                                                                                                                         | 75                                    | 1.0                                                                                                                                     | 830                                   | 40                                                                                                                                               | 35                                    |
| 2.5                                                                                                                                         | 68                                    | 0.9 <sup>c</sup>                                                                                                                        | 833                                   | 65                                                                                                                                               | 24                                    |
| 3.0                                                                                                                                         | 62                                    | 2.3                                                                                                                                     | 575                                   | 80 <sup>c</sup>                                                                                                                                  | 22                                    |
| 4.5                                                                                                                                         | 50                                    | 2.2 <sup>c</sup>                                                                                                                        | 592                                   | 100                                                                                                                                              | 16                                    |
| 5.0                                                                                                                                         | 41                                    | 23                                                                                                                                      | 267                                   | 130                                                                                                                                              | 13                                    |
| 10.0                                                                                                                                        | 29                                    | 112                                                                                                                                     | 150                                   | 150                                                                                                                                              | 8                                     |

<sup>a</sup> В ммоль·л<sup>-1</sup>. <sup>b</sup> В моль·ч<sup>-1</sup>·г<sup>-1</sup>. <sup>c</sup> Гидрирование 2-тиолен-1,1-диоксида, в остальных случаях — гидрирование 3-тиолен-1,1-диоксида.

Реакция обратима, в присутствии первичных спиртов в равновесной смеси содержание 3-бутилокситиолан-1,1-диоксида составляет  $94 \pm 2\%$ , а в присутствии вторичных —  $88 \pm 2\%$ . В щелочном растворе 3-алкокситиолан-1,1-диоксид может разлагаться с выделением 2-тиолен-1,1-диоксида. Эта реакция также обратима.<sup>6</sup> Но если проводить ее в атмосфере водорода в присутствии гидрирующего катализатора, то выделяющийся 2-тиолен-1,1-диоксид подвергается гидрированию, и это сдвигает равновесие в сторону образования продуктов элиминирования.



В результате протекания указанных реакций происходит полное превращение 3-тиолен-1,1-диоксида в тиолан-1,1-диоксид. Возможность такого превращения в присутствии 2.5% Pd/Al₂O₃ установлена на примере гидрирования заведомых 3-алкокситиолан-1,1-диоксидов общей формулы



где  $R = C_1 - C_{12}$  ( $20 - 85^\circ\text{C}$ ,  $P = 0.1 - 5$  МПа,  $c = 0.06 - 1.4$  моль  $\cdot$  л<sup>-1</sup>,  $[\text{KOH}] = 0 - 1.42$  моль  $\cdot$  л<sup>-1</sup>).<sup>125</sup>

Наиболее реакционноспособным является 3-бутилокситиолан-1,1-диоксид. Его гидрирование протекает в щелочных спиртовых (изопропанол и *трет*-бутанол), водных и тиолан-1,1-диоксидных растворах. В отсутствие щелочи скорость реакции очень мала. Количественный выход тиолан-1,1-диоксида достигается в водно-щелочном растворе при повышенной температуре и большом содержании щелочи. Скорость образования тиолан-1,1-диоксида в присутствии 2.5% Pd/Al₂O₃ из 3-бутилокситиолан-1,1-диоксида намного ниже, чем из 3-тиолен-1,1-диоксида в нейтральной среде (табл. 11). По мере роста температуры от 20 до 85°C скорость образования тиолан-1,1-диоксида из эфира увеличивается, энергия активации равна  $25 \pm 4$  кДж  $\cdot$  моль<sup>-1</sup>. Скорость реакции мало зависит от давления водорода: при его увеличении от 0.1 до 5 МПа она повышается в 1.3 раза. В водно-щелочном растворе скорость превращения 3-бутилокситиолан-1,1-диоксида сначала возрастает пропорционально его концентрации в первой степени (до 0.1 моль  $\cdot$  л<sup>-1</sup>), а затем

(при концентрации до 1.5 моль  $\cdot$  л<sup>-1</sup>) остается неизменной. Скорость реакции пропорциональна концентрации гидроксида калия в степени 0.5 (при  $[\text{KOH}] = 0.013 - 0.89$  моль  $\cdot$  л<sup>-1</sup>). В целом скорость образования тиолан-1,1-диоксида из 3-бутилокситиолан-1,1-диоксида описывается уравнением

$$W = kc_1^n c_2^{0.5} P^{0.2},$$

где  $c_1$  и  $c_2$  — концентрации 3-бутилокситиолан-1,1-диоксида и гидроксида калия соответственно,  $P$  — давление водорода,  $k$  — константа скорости реакции,  $n = 0$  или 1.

В присутствии щелочи начальные скорости гидрирования заведомых 2-тиолен-1,1-диоксида и 3-бутилокситиолан-1,1-диоксида являются величинами одного порядка. Например, при  $85^\circ\text{C}$ ,  $P = 0.1$  МПа,  $c = 0.127$  моль  $\cdot$  л<sup>-1</sup> и  $[\text{KOH}] = 0.89$  моль  $\cdot$  л<sup>-1</sup> они равны соответственно 32 и 12 ммоль  $\cdot$  ч<sup>-1</sup>  $\cdot$  г<sup>-1</sup>. Этот факт и то обстоятельство, что скорость реакции мало зависит от давления водорода, позволяют заключить, что образование тиолан-1,1-диоксида из 3-бутилокситиолан-1,1-диоксида лимитируется элиминированием спирта, а не восстановлением образующегося 2-тиолен-1,1-диоксида.<sup>125</sup>

При гидрировании 2- и 3-тиолен-1,1-диоксидов, а также 3-бутилокситиолан-1,1-диоксида в спиртовых растворах скорости образования тиолан-1,1-диоксида на катализаторе 2.5% Pd/Al₂O₃ близки (см. табл. 11). Поэтому можно полагать, что в спиртово-щелочных растворах превращение 3-тиолен-1,1-диоксида протекает через стадии изомеризации и присоединения спирта к 2- и 3-тиолан-1,1-диоксидам с образованием алкилокситиолан-1,1-диоксида и последующим его гидрированием в тиолан-1,1-диоксид. Для достижения приемлемой скорости образования тиолан-1,1-диоксида гидрирование необходимо проводить при повышенной температуре.

В процессе гидрирования 2- и 3-тиолен-1,1-диоксидов и 3-бутилокситиолан-1,1-диоксида на 2.5% Pd/Al₂O₃ при атмосферном давлении и температуре выше 70°C катализатор, несмотря на высокое содержание в растворе щелочи, быстро дезактивируется. Например, при  $70 - 85^\circ\text{C}$ ,  $[\text{KOH}] = 0.45 - 0.89$  моль  $\cdot$  л<sup>-1</sup> и  $c = 0.13$  моль  $\cdot$  л<sup>-1</sup> скорость реакции в щелочном растворе, максимальная в первую минуту, затем резко (на порядок) падает.<sup>22, 125</sup> Скорость образования тиолан-1,1-диоксида из последовательно вводимых в раствор порций субстрата на одной и той же навеске катализатора (при постоянном составе раствора) не остается постоянной. Количество тиолан-1,1-диоксида, образующегося на 1 г катализатора до момента падения начальной активности в 20 раз, не зависит от концентрации субстрата и

**Таблица 11.** Гидрирование 2- и 3-тиолен-1,1-диоксидов и 3-бутилокситиолан-1,1-диоксида на алюмопалладиевых катализаторах при  $P = 5$  МПа.<sup>22</sup>

| Катализатор    | Растворитель | Гидрируемое соединение        | Содержание в исходной смеси, моль $\cdot$ л <sup>-1</sup> |      | $T, ^\circ\text{C}$ | $W \cdot 10^3$ , моль $\cdot$ ч <sup>-1</sup> $\cdot$ г <sup>-1</sup> |
|----------------|--------------|-------------------------------|-----------------------------------------------------------|------|---------------------|-----------------------------------------------------------------------|
|                |              |                               | субстрат                                                  | KOH  |                     |                                                                       |
| 2.5% Pd/Al₂O₃  | Изопропанол  | 3-Тиолен-1,1-диоксид          | 0.4                                                       | 0    | 20                  | 11670                                                                 |
|                |              | »                             | 0.13                                                      | 0    | 20                  | 3750                                                                  |
|                |              | »                             | 0.04                                                      | 0    | 20                  | 1250                                                                  |
|                |              | 2-Тиолен-1,1-диоксид          | 0.4                                                       | 0    | 20                  | 12840                                                                 |
|                |              | »                             | 0.13                                                      | 0    | 20                  | 4500                                                                  |
|                |              | »                             | 0.04                                                      | 0    | 20                  | 1500                                                                  |
|                | Бутанол      | 3-Тиолен-1,1-диоксид          | 0.53                                                      | 0    | 85                  | 8.3                                                                   |
|                |              | »                             | 0.53                                                      | 0.45 | 87                  | 12.0                                                                  |
|                |              | 2-Тиолен-1,1-диоксид          | 0.60                                                      | 0.45 | 87                  | 12.5                                                                  |
|                |              | 3-Бутилокситиолан-1,1-диоксид | 0.60                                                      | 0.45 | 87                  | 13.3                                                                  |
| 2.5% PdS/Al₂O₃ | Бутанол      | 3-Тиолен-1,1-диоксид          | 0.04                                                      | 0    | 100                 | 0.67                                                                  |
|                |              | »                             | 0.04                                                      | 0.45 | 100                 | 1.0                                                                   |
|                |              | 2-Тиолен-1,1-диоксид          | 0.04                                                      | 0    | 100                 | 0.83                                                                  |
|                |              | 3-Бутилокситиолан-1,1-диоксид | 0.04                                                      | 0.45 | 100                 | 1.5                                                                   |

составляет 2–5 ммоль. При повышенном давлении водорода (5 МПа) катализатор работает более устойчиво: его начальная активность не снижается после образования на 1 г катализатора ~400 ммоль тиолан-1,1-диоксида.

Зависимость стабильности металлического палладия от давления водорода определяется соотношением скоростей изомеризации и гидрирования 2-тиолен-1,1-диоксида. При атмосферном давлении скорость гидрирования относительно низка и 2-тиолен-1,1-диоксид в значительной мере изомеризуется в 3-тиолен-1,1-диоксид, являющийся источником образования каталитических ядов. При повышенном давлении вклад процесса изомеризации снижается, так как сильно возрастает скорость гидрирования. Значимость присутствия в гидрируемом растворе 3-тиолен-1,1-диоксида для дезактивации палладия подтверждается и опытами по гидрированию при повышенных температурах, которые способствуют его диссоциации. Так, скорость образования тиолан-1,1-диоксида из 3-тиолен-1,1-диоксида на катализаторе 5% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в изопропанол (P = 5 МПа, c = 0.53 моль·л<sup>-1</sup>, конверсия 70%) с повышением температуры от 8 до 50°C увеличивается с 10 до 54 моль·ч<sup>-1</sup>·г<sup>-1</sup>. При 70–85°C она резко падает, достигая величины от 0.4 до 0.01 моль·ч<sup>-1</sup>·г<sup>-1</sup>, так как происходит полная дезактивация катализатора.<sup>93</sup>

Диоксид серы, выделяющийся при разложении 3-тиолен-1,1-диоксида, в присутствии палладиевого катализатора легко восстанавливается в сероводород, который взаимодействует с металлическим палладием. Термодинамические расчеты указывают на большую вероятность образования при этом сульфида палладия. Этот процесс протекает при низкой температуре и ускоряется с ее повышением.<sup>126</sup> Экспериментально установлено, что металлический палладий полностью переходит в сульфид палладия после обработки сероводородом при 200°C в течение 30 мин.<sup>19</sup> В то же время термодинамические расчеты для системы PdS + H<sub>2</sub> ⇌ Pd + H<sub>2</sub>S и экспериментальные исследования с использованием методов РФЭС и термостимулированной экзoeлектронной эмиссии<sup>16, 127</sup> указывают на возможность частичного восстановления PdS в металлический палладий (и Pd<sub>2</sub>S) при умеренных температурах. Но восстановление сульфида палладия водородом происходит значительно медленнее, чем осернение металлического палладия: при 200°C глубина восстановления за 1 и 10 ч составляет соответственно 2 и 83%.<sup>19</sup> Поэтому можно полагать, что катализатором образования тиолан-1,1-диоксида из тиолен-1,1-диоксидов в щелочной среде при повышенных температуре и давлении является не металлический палладий, а его сульфид.

В присутствии сульфида палладия (2.5% PdS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) в условиях повышенной температуры и высокого давления водорода гидрирование 2- и 3-тиолен-1,1-диоксидов в нейтральной среде и 3-бутилокситиолан-1,1-диоксида в щелочном растворе протекают примерно с такой же скоростью, как и при использовании в качестве катализатора металлического палладия (см. табл. 11). При гидрировании 3-тиолен-1,1-диоксида в спиртово-щелочном растворе на катализаторе 2.5% PdS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> наблюдаются такие же закономерности, как и при гидрировании 2-тиолен-1,1-диоксида в нейтральной среде:<sup>22, 128</sup> скорость реакции пропорциональна концентрации субстрата и давлению водорода в первой степени. При повышении температуры от 80 до 110°C выход тиолан-1,1-диоксида из 3-тиолен-1,1-диоксида на сульфиде палладия в щелочной среде сначала растет от 78 до 98% (P = 5 МПа, c = 0.04 моль·л<sup>-1</sup>, [KOH] = 0.45 моль·л<sup>-1</sup>, g<sub>ct</sub> = 25 г·л<sup>-1</sup>), однако затем падает до 58% при 135°C и 22% при 200°C. В присутствии Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> зависимости скоростей гидрирования 3-тиолен-1,1-диоксида и 3-бутилокситиолан-1,1-диоксида от содержания щелочи в спиртовом растворе совпадают: скорость реакции пропорциональна концентрации щелочи в степени 0.5 (см. <sup>22, 125</sup>).

Близость кинетических закономерностей и скоростей гидрирования 2- и 3-тиолен-1,1-диоксидов и 3-алкокситиолан-1,1-диоксида в спиртово-щелочной среде при повышенной температуре в присутствии Pd и PdS является следствием сходства механизмов реакций на катализаторе одинакового состава, сформированного под действием реакционной среды. Образование тиолан-1,1-диоксида из 3-тиолен-1,1-диоксида протекает через стадии его изомеризации в 2-тиолен-1,1-диоксид, присоединения спирта с образованием 3-алкокситиолан-1,1-диоксида и восстановления последнего водородом. Низкая активность металлического палладия в данных условиях обусловлена изменением природы активного компонента — превращением Pd в PdS.

Таким образом, гидрирование 3-тиолен-1,1-диоксида на палладийсодержащих катализаторах в присутствии добавок щелочи не имеет преимуществ перед гидрированием в нейтральной среде на металлическом палладии.

Металлические палладиевые катализаторы, дезактивированные в процессе гидрирования 3-тиолен-1,1-диоксида, не удается регенерировать промывкой их растворителями (водой, спиртом, ацетоном), окислением пероксидом водорода или продувкой азотом при 200–300°C в течение 10 ч. Обработка водородом при 300°C частично восстанавливает активность палладия (на ~80%), но полная регенерация наступает только после дополнительной обработки воздухом.<sup>115</sup>

В спектрах РФА палладийсодержащих образцов, обработанных воздухом в течение 10 ч при 100–400°C, обнаруживаются только линии, характерные для металлического палладия (2.23, 1.94, 1.371, 1.170 Å). В образце, обработанном воздухом при 500°C, указанные линии исчезают и появляются линии PdO (3.046, 2.667, 2.664, 2.153 Å).<sup>82</sup> Для активности катализатора это несущественно, так как оксид палладия легко восстанавливается до металла уже при 20°C. Термическая устойчивость соединений палладия мала,<sup>129</sup> и поэтому они относительно легко удаляются с поверхности дезактивированного катализатора. При нагревании на воздухе слабо связанные с палладием соединения десорбируются, освобождая часть каталитически активной поверхности. Прочно связанные с катализатором вещества, например меркаптан и тиолан, могут окисляться до малотоксичных или нетоксичных соединений. Сульфид палладия, образующийся при взаимодействии Pd с сероводородом, окисляется с выделением диоксида серы, который в окислительной среде, реагируя с Pd, дает поверхностный сульфат палладия. Сульфид и сульфат палладия, нанесенные на γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, совершенно неактивны в реакции гидрирования 3-тиолен-1,1-диоксида при 20°C и P = 5 МПа. Активность PdS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, обработанного водородом при 300°C в течение 20 ч, невелика, но после дополнительного окисления воздухом при 200–300°C в течение 2 ч катализатор приобретает такую же активность, как и металлический палладий, нанесенный на γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Аналогичная обработка образца PdSO<sub>4</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> оказалась неэффективной. Не исключено, однако, что поверхностные соединения, образующиеся при дезактивации Pd, легче подвергаются разложению, чем объемные PdS и PdSO<sub>4</sub>. При окислительной регенерации палладиевых катализаторов выделяются диоксид серы, вода и диоксид углерода. Они образуются при окислении не адсорбированных 3-тиолен-1,1-диоксида, спирта или тиолан-1,1-диоксида, а накапливающихся на поверхности продуктов разложения 3-тиолен-1,1-диоксида, а также в результате превращения осерненного палладия. При окислительной регенерации дезактивированного катализатора Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> выделяется в 5–7 раз больше диоксидов серы и углерода, чем при обработке воздухом образца, смоченного 10%-ным раствором субстрата в смеси изопропилового спирта с тиолан-1,1-диоксидом. Установлено, что циклы гидрирование–регенерация алюмопалладиевых катализаторов можно повторять многократно и это не приводит к изменению

начальной активности и продолжительности межрегенерационного периода.<sup>88</sup>

## VI. Заключение

Как показано выше, синтез тиолан-1,1-диоксида гидрированием 2- и 3-тиолен-1,1-диоксидов можно осуществить в присутствии различных катализаторов — металлов, их комплексов и сульфидов. Наиболее подробно в этом отношении изучены металлы VIII группы. Катализаторы на их основе обладают высокой активностью и позволяют при гидрировании в мягких условиях получать тиолан-1,1-диоксид со 100%-ным выходом.

Наиболее корректные данные об относительной активности и устойчивости металлов получают, когда гидрирование тиолен-1,1-диоксидов проводят в условиях отсутствия искажающего влияния процессов массопереноса, а при оценке каталитических свойств учитывают удельную поверхность активного компонента. По активности в процессе гидрирования 3-тиолен-1,1-диоксида массивные металлы располагаются в ряд<sup>42</sup>



В расчете на 1 г металла Ir, Ru, Ni обладают примерно одинаковой активностью, Pt превосходит их в 6.5 раз, а Pd и Rh — в 70 и 280 раз соответственно. В расчете же на 1 м<sup>2</sup> поверхности металла различие более существенно: наименее активен никель; Ru, Ir и Pt превосходят его на 1–2 порядка, а Rh и Pd — более чем на 3 порядка (табл. 12). Приведенный ряд активности металлов близок к рядам, установленным при гидрировании других ненасыщенных соединений, например, коричной кислоты.<sup>39</sup> Во всех реакциях гидрирования наблюдается корреляция между активностью металлов и такими их свойствами как критерий нестроенности *d*-оболочки, работа выхода электронов, энергия связи водорода с металлом, теплота сублимации, параметры кристаллической решетки. Это объясняют тем, что электронное строение влияет на гидрирующую активность металла.

Механизмы гидрирования 3-тиолен-1,1-диоксида на различных металлах VIII группы близки, поэтому наблюдаются и одинаковые кинетические закономерности. При постоянной концентрации 3-тиолен-1,1-диоксида скорость гидрирования пропорциональна давлению водорода в первой степени при *P* до 2 МПа, а по мере дальнейшего его увеличения не изменяется. При неизменном давлении водорода скорость реакции пропорциональна концентрации 3-тиолен-1,1-диоксида в первой степени до *c* ≈ 0.1 моль · л<sup>–1</sup>, а при *c* > 0.1 моль · л<sup>–1</sup> остается постоянной. Переход поряд-

**Таблица 12.** Сопоставление активности и сероустойчивости металлов VIII группы в реакции гидрирования 3-тиолен-1,1-диоксида в среде изопропанола с добавкой 10% тиолан-1,1-диоксида при 20°C, *P* = 5 МПа и *c* = 0.4 моль · л<sup>–1</sup> (по данным работы<sup>42</sup>).

| Металл | Активность <sup>a</sup> ,<br>моль · ч <sup>–1</sup> ·<br>г <sup>–1</sup> | Удельная<br>устойчивость <sup>b</sup> ,<br>ммоль · г <sup>–1</sup> | Удельная каталитическая<br>устойчивость <sup>b</sup> ,<br>ммоль · г <sup>–1</sup> |                                     |
|--------|--------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|
|        |                                                                          |                                                                    | в присут-<br>ствии SO <sub>2</sub>                                                | в присут-<br>ствии H <sub>2</sub> S |
| Rh     | 1836 (306)                                                               | 1330 (225)                                                         | 0.14 (0.023)                                                                      | 0.78 (0.13)                         |
| Pd     | 466 (92)                                                                 | 423 (83)                                                           | 0.10 (0.020)                                                                      | 0.26 (0.05)                         |
| Pt     | 42 (19)                                                                  | 44 (20)                                                            | 0.08 (0.035)                                                                      | 0.20 (0.09)                         |
| Ir     | 8 (2)                                                                    | 28 (7)                                                             | —                                                                                 | —                                   |
| Ru     | 8 (1)                                                                    | 24 (3)                                                             | 0.07 (0.009)                                                                      | 0.10 (0.012)                        |
| Ni     | 7 (0.1)                                                                  | 140 (2)                                                            | 1.70 (0.025)                                                                      | 0.15 (0.002)                        |

<sup>a</sup> В скобках приведена активность в расчете на 1 м<sup>2</sup> металла (моль · ч<sup>–1</sup> · м<sup>–2</sup>). <sup>b</sup> В скобках приведена устойчивость катализатора в расчете на 1 м<sup>2</sup> металла (ммоль · м<sup>–2</sup>)

ков реакции от первого к нулевому связан с изменением лимитирующей стадии в зависимости от степени заполнения поверхности катализатора реагентами, которая, в свою очередь, зависит от условий гидрирования.

Металлы VIII группы объединяет их чувствительность к добавкам веществ, конкурирующих с реагентами за адсорбцию на катализаторе: полная дезактивация происходит при введении в раствор менее 0.14 ммоль SO<sub>2</sub> или H<sub>2</sub>S в расчете на 1 м<sup>2</sup> металла (см. табл. 12). По удельной устойчивости в процессе гидрирования 3-тиолен-1,1-диоксида, определяемой по количеству тиолан-1,1-диоксида, образовавшегося на 1 м<sup>2</sup> металла до полной дезактивации катализатора, металлы VIII группы располагаются в такой же последовательности, как и по удельной каталитической активности. Таким образом, чем более активен металл, тем он и более устойчив (см. табл. 12). Аналогичная закономерность найдена и для нанесенных катализаторов: факторы, обеспечивающие увеличение активности, способствуют и повышению сероустойчивости. Объяснение причин существования прямой связи между активностью и устойчивостью катализаторов дано в работах<sup>22, 93, 100</sup>. Устойчивость катализатора (*Y*) зависит от соотношения скоростей гидрирования 3-тиолен-1,1-диоксида (*W<sub>h</sub>*) и дезактивации образца (*W<sub>d</sub>*). Последняя связана с количеством яда, содержащимся в субстрате (*c<sub>p</sub>*), скоростью образования яда (*W<sub>p</sub>*) и скоростью его адсорбции (*W<sub>ads</sub>*)

$$Y = \frac{W_h}{W_d} = \frac{W_h}{c_p W_p W_{ads}}.$$

Содержание диоксида серы в растворе определяется главным образом чистотой 3-тиолен-1,1-диоксида и температурой реакции, а не природой катализатора. При одинаковой степени очистки субстрата и проведении реакции в относительно низкотемпературных условиях величины *c<sub>p</sub>* примерно одинаковы. Близки и скорости *W<sub>p</sub>* на разных металлах. Скорости адсорбции SO<sub>2</sub> на катализаторах, содержащих 1–8 мас.% Pd на γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, AlSi или угле, в расчете на 1 м<sup>2</sup> Pd являются величинами одного порядка (0.4–0.8 мг · ч<sup>–1</sup>). Поэтому чем более активен катализатор в реакции гидрирования 3-тиолен-1,1-диоксида, тем устойчивее он работает в этом процессе.

Комплексы металлов VIII группы по своей удельной активности в рассматриваемых реакциях не уступают собственным металлам или даже превосходят их. В ряде случаев связывание металла в комплекс приводит к повышению сероустойчивости катализатора. Например, гетерогенизованные комплексы палладия в 3–50 раз, а гомогенный комплекс платины на порядок устойчивее соответствующих металлов.<sup>32, 35</sup> Но полностью предотвратить отравление комплексов соединениями двух- и четырехвалентной серы пока не удается. В ходе гидрирования 3-тиолен-1,1-диоксида комплексы изменяют свою первоначальную структуру или полностью разрушаются. Возможность их регенерации не исследована, но можно предвидеть возникновение ряда сложностей при осуществлении такой процедуры.

Сульфиды переходных металлов ускоряют гидрирование 2- и 3-тиолен-1,1-диоксидов при повышенных температуре и давлении. Сульфиды родия и палладия, как и сами эти металлы, обладают значительно большей активностью, чем сульфид никеля; высокую активность проявляет и семисернистый рений (Re<sub>2</sub>S<sub>7</sub>). Однако по удельной активности все исследованные сульфиды металлов на 2–3 порядка уступают металлам VIII группы. Их преимущество состоит в нечувствительности к действию сернистых соединений. Но устойчивость сульфидов в реальном процессе гидрирования тиолен-1,1-диоксидов исследована очень мало, и не исключено, что сульфиды металлов, проявляющие активность в относительно жестких условиях, также будут подвергаться дезактивации под воздействием продуктов расщепления

кольца, конденсирующихся на поверхности в виде полимерных отложений. О регенерации таких дезактивированных катализаторов сведений практически нет.

Катализаторы более устойчивы в процессе гидрирования 2-тиолен-1,1-диоксида. Но этот субстрат менее доступен, чем 3-тиолен-1,1-диоксид, изомеризацией которого его и получают. Эта реакция обратима, содержание в равновесной смеси 2-тиолен-1,1-диоксида составляет 50–60%, и при выделении продукта из смеси нагреванием 3-тиолен-1,1-диоксид полностью разлагается. При гидрировании 2-тиолен-1,1-диоксида выход тиолан-1,1-диоксида в расчете на более доступный 3-тиолен-1,1-диоксид не превышает 60%. До тех пор, пока не найдены более рациональные способы синтеза 2-тиолен-1,1-диоксида, получать тиолан-1,1-диоксид все же целесообразнее гидрированием 3-тиолен-1,1-диоксида.

В качестве катализаторов гидрирования 3-тиолен-1,1-диоксида на практике предпочтительно использовать металлы VIII группы, проявляющие высокую активность в мягких условиях. Родий превосходит палладий по активности и устойчивости, но последний менее дефицитен, более дешев и легче регенерируется. Целесообразно использовать катализаторы на носителе, так как нанесенный металл обладает более высокой дисперсностью, а сам катализатор проявляет повышенную термостойкость. По активности в расчете на единицу поверхности палладий на 2–3 порядка превосходит никель. Но если использовать нанесенный никелевый катализатор с большим содержанием металла, например 50 мас.% Ni на  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  или  $\text{SiO}_2$ , или скелетный никель, то можно добиться относительно высокой производительности и устойчивости в расчете на единицу массы катализатора. Серьезным недостатком никелевых катализаторов является их высокая чувствительность к сернистым ядам и отсутствие доступных методов регенерации.

В результате систематических исследований, выполненных в Институте катализа СО РАН, были предложены катализаторы для гидрирования 3-тиолен-1,1-диоксида в тиолан-1,1-диоксид — промышленный никель-хромовый и палладийсодержащий ИК-71-1 — и определены оптимальные условия проведения процесса.<sup>64, 69, 75</sup>

Процесс на укрупненной установке осуществляют при температуре ниже 25°C и давлении 2–5 МПа. После снижения выхода тиолан-1,1-диоксида со 100 до 98% (600 ч) катализатор ИК-71-1 подвергают регенерации. Таким способом на опытной установке Салаватского НХК был выработан тиолан-1,1-диоксид высокого качества.<sup>130</sup>

Металлические катализаторы, традиционно применяемые в низкотемпературных процессах гидрирования, имеют существенные недостатки, главный из которых заключается в их высокой чувствительности к отравлению соединениями серы при синтезе тиолан-1,1-диоксида. Из-за этого исходное сырье необходимо подвергать глубокой сероочистке, вести процесс в строго контролируемых условиях и периодически регенерировать катализатор.

Учитывая рост потребности в тиолан-1,1-диоксиде, находящем все более широкое практическое применение, необходимо интенсифицировать научные исследования по каталитическому жидкофазному гидрированию тиолен-1,1-диоксидов. Главным направлением является создание сероустойчивых каталитических систем на основе детального изучения механизмов гидрирования и дезактивации. В связи с этим задачей первостепенной важности становится дальнейшее исследование свойств сульфидов металлов как индивидуальных, так и модифицированных некоторыми функциональными добавками для создания катализаторов, обладающих повышенной активностью в процессах низкотемпературного гидрирования. Другим перспективным направлением может стать изучение каталитических свойств различных комплексов металлов. Можно рассчитывать, что варьируя тип металла и природу лигандов, удастся создать

активный и сероустойчивый катализатор гидрирования тиолен-1,1-диоксидов. Такие исследования могут не только привести к получению более совершенных катализаторов синтеза тиолан-1,1-диоксида, но и способствовать развитию теории катализа, в частности, ее недостаточно разработанного раздела — катализа реакций органических соединений серы.

## Литература

1. А.В.Машкина. В кн. *Химия сераорганических соединений, содержащихся в нефтях и нефтепродуктах. Т.6.* Химия, Москва, 1964. С.146
2. J.V.Braun, A.Trümpler. *Berichte*, **43**, 549 (1910)
3. E.Eigenberger. *J. Pract. Chem.*, **129**, 312 (1931)
4. H.J.Backer, C.C.Bolt. *Rec. Trav. Chim.*, **54**, 533 (1935)
5. Пат. 847254 Франция; *Chem. Abstr.*, **35**, 5519 (1941)
6. Т.Э.Безменова. *Химия тиолен-1,1-диоксидов.* Наукова думка, Киев, 1981
7. Э.Г.Розанцев. *Хим. пром-сть*, (7), 456 (1961)
8. Ya.Tamatsu. *J. Synth. Org. Chem. Jpn.*, **28**, 853 (1970); *РЖХим.*, 6Н234 (1971)
9. H.G.Staaterman, R.C.Morris, R.M.Stager, G.I.Pierotti. *Chem. Eng. Progr.*, **43**, 148 (1947)
10. А.В.Машкина. В кн. *Химия органических соединений серы. Общие вопросы.* Химия, Москва, 1988. С.167
11. А.В.Машкина. В кн. *Каталитический синтез органических соединений серы.* ИК СО АН СССР, Новосибирск, 1979. С.42
12. А.В.Машкина. В кн. *Гетерогенный катализ в химии органических соединений серы.* Наука, Новосибирск, 1977
13. A.V.Mashkina. In *Chemistry of Organosulfur Compounds. General Problems.* (Ed. L.I.Belen'kii). Ellis Horwood, New York, 1990. P.173
14. А.В.Машкина. В кн. *Каталитический синтез и превращения гетероциклических соединений. Гетерогенный катализ.* Зинатне, Рига, 1976. С.31
15. O.Weisser, S.Landa. *Sulfide Catalysts, Their Properties and Application.* Acad. Publ., Praqua, 1972
16. С.Г.Гагарин, А.П.Ковтун, А.А.Кричко, В.П.Саченко. *Кинетика и катализ*, **20**, 1138 (1979)
17. А.В.Машкина. *Кинетика и катализ*, **32**, 885 (1991)
18. N.T.Kulishkin, A.V.Mashkina. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **45**, 41 (1991)
19. Г.Л.Вейцман, Т.С.Сухарева, А.В.Машкина. В кн. *Катализаторы процессов получения и превращения сернистых соединений.* ИК СО АН СССР, Новосибирск, 1979. С.70
20. А.с. 341799 СССР; *Бюл. изобрет.*, (19) 101 (1972)
21. Т.С.Сухарева. В кн. *XIII научная сессия по химии и технологии органических соединений серы и сернистых нефтей. (Тез. докл.).* Зинатне, Рига, 1974. С.307
22. A.V.Mashkina, V.N.Yakovleva, T.P.Voskresenskaja. *Reac. Kinet. Catal. Lett.*, **60**, 157 (1997)
23. М.Л.Хидекель, В.Э.Вассерберг. *Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И.Менделеева*, **12**, 73 (1977)
24. В.З.Шарф, А.С.Гуровец, Л.П.Финн, И.Б.Слинякова, В.Н.Крутий, Л.Х.Фрейдлин. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 104 (1979)
25. Н.М.Назарова, Л.Х.Фрейдлин, Ю.А.Копытцев, Т.И.Варава. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 438 (1974)
26. Л.Х.Фрейдлин, Ю.Н.Кукушкин, Н.М.Назарова, М.А.Аннамуратов, Р.А.Власова, В.А.Петухов. *Нефтехимия*, **20**, 649 (1980)
27. О.А.Ефимов, Н.К.Еременко, А.И.Миньков, В.А.Михайлов. В кн. *Катализаторы процессов получения и превращения сернистых соединений.* ИК СО АН СССР, Новосибирск, 1979. С.85
28. R.N.Rylander, N.Hemebstein, D.Stelle. *Engelhardt Ind. Techn. Bull.*, **3**, 61 (1962)
29. И.И.Фролова, В.А.Семиколенов, В.А.Лихолобов, Ю.И.Ермаков. В кн. *Катализаторы процессов получения и превращения сернистых соединений.* ИК СО АН СССР, Новосибирск, 1979. С.81
30. Пат. 3366646 США; *Chem. Abstr.*, **68**, 95311t (1968)
31. Пат. 3770772 США; *РЖХим.*, 21Н227П (1974)

32. В.Ф.Одяков, К.И.Матвеев, Н.Н.Сушилова, А.В.Машкина. *Кинетика и катализ*, **15**, 76 (1974)
33. В.Ф.Одяков, К.И.Матвеев. *Кинетика и катализ*, **15**, 349 (1974)
34. Т.Р.Voskresenskaja, V.D.Chinakov, V.M.Nekipelov, A.V.Mashkina. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **32**, 359 (1986)
35. Т.П.Воскресенская, В.А.Семиколенов, В.А.Лихолобов, А.П.Шепелин, П.А.Ждан, А.В.Машкина. *Кинетика и катализ*, **23**, 382 (1982)
36. А.П.Шепелин, П.А.Ждан, Т.П.Воскресенская, В.А.Семиколенов, В.А.Лихолобов, А.В.Машкина. В кн. *Гетерогенный катализ в химии гетероциклических соединений (Тез. докл.)*. Зинатне, Рига, 1981. С.99
37. Т.П.Воскресенская, В.А.Семиколенов, В.А.Лихолобов, А.К.Трофимчук, А.П.Шепелин, П.А.Ждан, А.В.Машкина. В кн. *Катализаторы, содержащие закрепленные комплексы. Ч.2*. ИК СО АН СССР, Новосибирск, 1980. С.22
38. Т.П.Воскресенская, В.А.Семиколенов, В.А.Кузнецов, В.А.Лихолобов, А.К.Трофимчук, Ю.И.Ермаков, А.В.Машкина. В кн. *Катализаторы процессов получения и превращения сернистых соединений*. ИК СО АН СССР, Новосибирск, 1979. С.74
39. В.Д.Сокольский, А.М.Сокольская. *Металлы — катализаторы гидрогенизации*. Наука, Алма-Ата, 1970
40. С.Оаз. *Химия органических соединений серы*. (Под ред. Е.Н.Прилежаевой). Химия, Москва, 1975. С.329
41. Н.И.Закарин, Т.Д.Закумбаева. В кн. *Высокодисперсные металлические катализаторы*. Наука, Алма-Ата, 1987. С.157
42. А.В.Машкина, Н.Т.Кулишкин, В.И.Корнилова. *Кинетика и катализ*, **16**, 697 (1975)
43. Н.М.Синицын, А.В.Машкина, Ю.А.Савостин. *Нефтехимия*, **7**, 785 (1967)
44. Р.А.Виробянц, М.А.Нечаева, Р.С.Гареев. В кн. *Химия сераорганических соединений, содержащихся в нефтях и нефтепродуктах. Т.6*. Химия, Москва, 1964. С.193
45. Р.А.Виробянц, М.А.Нечаева, Р.С.Гареев. *Журн. прикл. химии*, **37**, 1851 (1964)
46. А.В.Машкина, А.В.Храмов. В кн. *Химия сераорганических соединений, содержащихся в нефтях и нефтепродуктах. Т.6*. Химия, Москва, 1964. С.308
47. А.М.Сокольская, С.М.Решетников. *Кинетика и катализ*, **6**, 559 (1965)
48. Н.Т.Kulishkin, A.V.Mashkina. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **44**, 265 (1991)
49. Н.Т.Кулишкин, А.В.Машкина, Н.Е.Буянова, В.Т.Рыбак. *Кинетика и катализ*, **17**, 267 (1976)
50. А.с. 349220 СССР; *Бюл. изобрет.*, (26), 178 (1988)
51. Н.Е.Буянова, А.П.Карнауков, Н.Т.Кулишкин, В.Т.Рыбак. *Кинетика и катализ*, **16**, 741 (1975)
52. Т.Е.Jordan, F.Kipnis. *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 2635 (1949)
53. Пат. 2451298 США; *Chem. Abstr.*, **43**, 1065e (1949)
54. Пат. 2578565 США; *Chem. Abstr.*, **46**, 6672b (1952)
55. Пат. 2233999 США; *Chem. Abstr.*, **35**, 3652 (1941)
56. Пат. 847254 Франция; *Chem. Abstr.*, **35**, 5519 (1941)
57. А.В.Машкина, С.А.Ланге, Ж.А.Евдокимова, Ю.Р.Горбенко, Т.П.Александрова, Л.Б.Авдеева. *Нефтехимия*, **12**, 390 (1972)
58. Э.А.Сапожникова, Р.М.Масагутов, Г.Ш.Талипов, А.С.Султанов. В кн. *Каталитическая переработка углеводородного сырья. Вып. 4*. ФАН, Ташкент, 1970. С.115
59. В.И.Корнилова, Т.С.Суарева. В кн. *Катализаторы процессов получения и превращения сернистых соединений*. ИК СО АН СССР, Новосибирск, 1979. С.66
60. А.Б.Фасман, Д.В.Сокольский. *Структура и физико-химические свойства катализаторов*. Наука, Алма-Ата, 1968
61. А.Б.Фасман, Г.А.Пушкарева, Б.К.Алмашев, В.Н.Речкин, Ю.Ф.Ключников, И.А.Сапуков. *Кинетика и катализ*, **12**, 5 (1971)
62. Н.И.Малюкова, Б.Ф.Петров, А.Б.Фасман, Д.В.Сокольский. *Журн. физ. химии*, **41**, 1411 (1967)
63. А.В.Машкина, А.В.Храмов, В.И.Чернов. *Кинетика и катализ*, **3**, 742 (1962)
64. А.В.Машкина, А.Ермакова, Ю.А.Савостин. *Нефтехимия*, **5**, 583 (1965)
65. А.В.Машкина, Ю.А.Савостин. *Нефтехимия*, **7**, 781 (1967)
66. А.В.Машкина, Г.В.Голубкова, Ю.А.Савостин. *Кинетика и катализ*, **8**, 1307 (1967)
67. Н.Т.Кулишкин, В.Н.Яковлева, Ю.А.Савостин, А.В.Машкина. В кн. *Катализаторы процессов получения и превращения сернистых соединений*. ИК СО АН СССР, Новосибирск, 1979. С.58
68. А.с. 530494 СССР; *Бюл. изобрет.*, (48), 244 (1978)
69. А.В.Машкина, В.И.Чернов. В кн. *Химия сераорганических соединений, содержащихся в нефтях и нефтепродуктах. Т.7*. Химия, Москва, 1964. С.7
70. А.В.Машкина, Ю.А.Савостин. В кн. *Химия сераорганических соединений, содержащихся в нефтях и нефтепродуктах. Т.8*. Высшая школа, Москва, 1968. С.182
71. А.В.Машкина, А.В.Храмов, В.И.Чернов. В кн. *Каталитические реакции в жидкой фазе*. Наука, Алма-Ата, 1963. С.148
72. А.В.Машкина. В кн. *Гетерогенный катализ в реакциях получения и превращения гетероциклических соединений*. Зинатне, Рига, 1971. С.203
73. S.L.Kiperman. In *Studies in Surface Science and Catalysis. V.27. Catalytic Hydrogenation*. (Ed. L.Cerveny). Elsevier, Amsterdam, 1986. Pt.1. P.1
74. Г.К.Борсков. В кн. *Гетерогенный катализ в химической промышленности*. Госхимиздат, Москва, 1955. С.5
75. А.Ермакова, А.В.Машкина. В кн. *Всесоюз. конф. по химическим реакторам. Теория, моделирование, расчет. Т.2. (Тез. докл.)*. ИК СО АН СССР, Новосибирск, 1965. С.228
76. L.Bateman, F.W.Shipley. *J. Chem. Soc.*, 2888 (1958)
77. Н.Т.Кулишкин, А.В.Машкина, Н.Е.Буянова. *Кинетика и катализ*, **14**, 1068 (1973)
78. A.V.Mashkina, N.T.Kulishkin. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **60**, 163 (1997)
79. А.В.Машкина, В.Н.Яковлева, Н.Е.Буянова, З.А.Довбий. *Кинетика и катализ*, **23**, 58 (1982)
80. Д.В.Сокольский, К.К.Джардамалиева, Т.М.Духовная, С.Н.Дильмагамбетов. В кн. *Нанесенные металлические катализаторы*. ИК СО АН СССР, Новосибирск, 1978. С.243
81. Н.А.Галактионова. *Водород в металлах*. Металлургия, Москва, 1967. С.220
82. Ю.А.Савостин, Н.Т.Кулишкин, А.В.Машкина. В кн. *Катализаторы процессов получения и превращения сернистых соединений*. ИК СО АН СССР, Новосибирск, 1979. С.62
83. Н.Т.Кулишкин, А.В.Машкина, Н.Е.Буянова, А.П.Карнауков, И.Д.Ратнер, Л.М.Плясова. *Кинетика и катализ*, **12**, 1539 (1971)
84. А.В.Машкина, Н.Т.Кулишкин. В кн. *Научные основы приготовления и технологии катализаторов. (Тез. докл.)*. ИК СО АН СССР, Новосибирск, 1996. С.154
85. Н.Т.Kulishkin, A.V.Mashkina. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **43**, 527 (1991)
86. А.с. 459011 СССР; *Бюл. изобрет.*, (48) 244, (1978)
87. А.с. 220267 СССР; *Бюл. изобрет.*, (18), 212 (1983)
88. А.с. 401133 СССР; *Бюл. изобрет.*, (18), 212 (1983); Пат. 870290 Италия (1969); Пат. 6933476 Франция (1971); Пат. 54320 Румыния (1972); Пат. 1260037 Англия (1972); Пат. 886586 Канада (1971); Пат. 168748 Чехословакия (1977); Пат. 726810 Япония (1974)
89. Н.Т.Кулишкин, А.В.Машкина. *Кинетика и катализ*, **16**, 1099 (1975)
90. А.с. 445229 СССР; *Бюл. изобрет.*, (19), 185 (1976)
91. F.Pinna, M.Signoretto, G.Strukul, A.Benedetti, M.Malenticchi, N.Pernicone. *J. Catal.*, **155**, 166 (1995)
92. N.S.Figoli, P.C.L'Argentiere, A.Arcoya, X.L.Seoane. *J. Catal.*, **155**, 95 (1995)
93. Н.Т.Kulishkin, A.V.Mashkina. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **61**, 122 (1997)
94. E.B.Maxted. In *Advances in Catalysis. Vol.3*. Academic Press, New York. 1951. P.129
95. C.H.Bartholomew, P.K.Agrawal, J.R.Katzer. In *Advances in Catalysis. Vol.31*. Academic Press, New York, 1982. P.135
96. J.Barbier. In *Deactivation and Poisoning of Catalysts*. Marcel Dekker, New York, 1985. P.109
97. J.Barbier, E.Lamy-Pitara, P.Marecot, J.P.Boitiaux, J.Cosyns, F.Virna. In *Advances in Catalysis. Vol.37*. Academic Press, New York, 1990. P.279
98. В.В.Пучкова, Е.Н.Гурьянова, Р.Р.Шифрина, К.П.Кочешков. *Докл. АН СССР*, **207**, 886 (1972)

99. C.C.Price, S.Oae. *Sulfur Bonding*. Poland Press Co., New York, 1962
100. А.В.Машкина. В кн. *Проблемы дезактивации катализаторов. Ч.1*. ИК СО АН СССР, Новосибирск, 1985. С.21
101. А.Д.Бабнеев, К.Н.Белоногов, В.П.Гостихин, Л.Г.Нищенкова. В кн. *Научные основы подбора и производства катализаторов*. Наука, Новосибирск, 1964. С.419
102. Э.Ридил. *Развитие представлений в области катализа*. Мир, Москва, 1971
103. Д.В.Сокольский. В кн. *Гидрирование в растворах*. Наука, Алма-Ата, 1962. С.462
104. L.Blyholder. *J. Phys. Chem.*, **66**, 1288 (1962)
105. H.Kinza, W.Tiebig, J.Reichelt, P.Starke. *Z. Anorg. Chem.*, **337**, 128 (1965)
106. Пат. 1051089 Англия; *РЖХим.*, 14Н140П (1967)
107. Пат. 969544 Англия
108. Пат. 3077479 США; *РЖХим.*, 15П181П (1961)
109. Пат. 1012337 Англия; *Chem. Abstr.*, **64**, 66199 (1963)
110. Пат. 1093737 Англия; *Chem. Abstr.*, **68**, 39462f (1967)
111. Пат. 3514469 США; *РЖХим.*, 6Н235П (1971)
112. А.С.Султанов, Э.А.Сапожникова. В кн. *Каталитическая переработка углеводородного сырья. Вып.5*. ФАН, Ташкент, 1971. С.183
113. P.Marecot, E.Paraiso, J.M.Dumas, J.Barbier. *Appl.Catal. A, General*, **80**, 79 (1992)
114. A.Aquinaga, M.Montes, P.Malet, M.J.Capitan, I.Carrizosa, J.A.Odrioroba. *Appl. Catal. A, General*, **110**, 197 (1994)
115. Пат. 3345384 США; *Chem. Abstr.*, **68**, 104968s (1968)
116. J.M.Saleh. *Trans. Farad. Soc.*, **1**, **66**, 242 (1970)
117. A.Palazzi, M.Grasiani, L.Busetto, G.Carturan, U.Belluco. *J. Organomet. Chem.*, **25**, 249 (1970)
118. А.В.Машкина. *Кинетика и катализ*, **16**, 925 (1975)
119. P.N.Rylander. *Catalytic Hydrogenation over Platinum Metals*. Academic Press, New York, 1967
120. Г.Д.Чукин, Б.В.Смирнов, В.И.Малевич, М.В.Ландау, В.Я.Кругликов, Н.В.Гончарова. *Кинетика и катализ*, **17**, 1273 (1976)
121. Ting-Chia Huang, Ben-Chand Kang. *J. Mol. Catal. A, Chem.*, **103**, 163 (1995)
122. В.Н.Яковлева, Н.Е.Буянова, З.А.Довбий, А.В.Машкина. В кн. *Гетерогенный катализ в химии гетероциклических соединений. (Тез. докл.)*. Зинатне, Рига, 1981. С.96
123. Т.П.Воскресенская, А.В.Машкина. В кн. *Каталитические реакции в жидкой фазе. Ч.1. (Тез. докл.)*. Наука, Алма-Ата, 1983. С.122
124. H.Zimmermannova, M.Prochazka. *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **30**, 286 (1965)
125. Т.Э.Безменова, А.В.Машкина, Н.В.Яковлева. *Кинетика и катализ*, **25**, 56 (1984)
126. О.Вейсер, В.Пех, Я.Новак. В кн. *Научные основы производства катализаторов*. Наука, Новосибирск, 1982. С.142
127. С.Г.Гагарин, Л.Е.Слынько, И.Г.Петренко, А.Б.Воль-Эпштейн, В.Н.Григорьев, Е.С.Шпиро, Г.В.Антошин. *Кинетика и катализ*, **20**, 1290 (1979)
128. А.с. 1079651 СССР; *Бюл. изобрет.*, (10), 85 (1984)
129. *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie. Palladium*. Berlin, 1942. No 65. P.435
130. А.В.Машкина. *Хим. пром-сть*, (3), 160 (1996)

## CATALYTIC HYDROGENATION OF THIOLANE 1,1-DIOXIDES TO THIOLANE 1,1-DIOXIDES. SOME PROBLEMS OF SULFUR-RESISTANCE OF HYDROGENATION CATALYSTS

A.V.Mashkina

G.K.Borisevskiy Institute of Catalysis, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences

5, Prosp. Akad. Lavrent'eva, 630090 Novosibirsk, Russian Federation, Fax +7(383-2)35-5756

The current state of studies on the catalytic liquid-phase hydrogenation of 2- and 3-thiolane 1,1-dioxides to thiolane 1,1-dioxide is analysed. The data on the activity and selectivity of Group VIII metals, their complexes and sulfides both in massive and in supported states and the conditions and mechanisms of hydrogenation are considered. The reasons for deactivation of various catalysts during the synthesis of thiolane 1,1-dioxide and the methods for increasing their sulfur resistance are described. Some general problems of sulfur-resistance of hydrogenation catalysts are considered.

Bibliography — 130 references.

Received 13th November 1996