

54
A 89

16 e

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМЕНИ Н.Д.ЗЕЛИНСКОГО

На правах рукописи

Ю.А.Афанасьева

ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ОКИСНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В СИНТЕЗЕ
ТИОФЕНА И МЕТИЛТИОФЕНОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ УГЛЕВОДОРОДОВ
С СЕРНИСТЫМ АНИДРИДОМ ИЛИ СЕРОВОДОРОДОМ

(072 органическая химия)

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва-1968.

СК
Работа выполнена в Лаборатории катализа на редких и рассеянных элементах Института органической химии им. Н. Д. Зелинского АН СССР.

Научные руководители: доктор хим. наук Х. М. Миначев
канд. хим. наук, ст. научн. сотр.
М. А. Рязенцева

Официальные оппоненты: докт. хим. наук, профессор Р. М. Фид
канд. хим. наук О. Д. Стерлигов

Будущее предприятие: МГУ им. М. В. Ломоносова, химический факультет, кафедра химии нефти.

Просим Вас и сотрудников Вашей организации, интересующихся темой диссертации, прислать свои отзывы и принять участие в заседании Ученого Совета, посвященном защите этой диссертации.

О дне и времени защиты будет сообщено за 10 дней в газете "Вечерняя Москва", после чего с диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ИОХ АН СССР (Москва, Ленинский проспект, 47).

Ориентировочная дата защиты *май* 1968г.

Дата рассылки автореферата *5 апреля* 1968г.

Ученый секретарь ИОХ АН СССР
канд. хим. наук

Г. И. Деви
(Г. И. Деви)

54
A89

I.

В настоящее время на основе тиафена и его производных разработаны методы синтеза труднодоступных алифатических и макроциклических соединений, семи- и восьмичленных С-замещенных лактамов, полиорганосилоксанов (на их основе возможно получение высококачественных смазок), гербицидов, физиологически активных веществ и др. Показана высокая активность метилтиафенов как стимуляторов роста шерсти у животных. Однако применение указанных соединений в народном хозяйстве затруднено вследствие отсутствия доступных и дешевых способов получения тиафена и метилтиафенов.

В США тиафен синтезируют с выходом 20-40% взаимодействием н.бутана с серой, а в нашей стране выделяют в небольших количествах из бензолной фракции каменноугольной смолы.

В связи с вышеизложенным представляется определенным интерес разработку каталитического способа получения тиафена и его гомологов на основе углеводородов и серусодержащих соединений. Учитывая доступность и дешевизну исходных веществ, этот метод в случае подбора эффективного катализатора может оказаться весьма перспективным.

Настоящая работа посвящена вопросам подбора и изучения свойств окисных катализаторов в реакциях синтеза тиафена и его гомологов из C_4-C_5 углеводородов и сернистого ангидрида или сероводорода.

Автор стремился решить следующие основные задачи:

I. Разработать активные, селективные и стабильные окисные катализаторы синтеза тиафена и метилтиафенов из углеводородов (н.бутана, бутена-2, бутадена-1,3, изопрена и винери-

лена) и SO_2 или H_2S , а также методику анализа продуктов реакции.

2. Изучить влияние термической обработки γ -оксида алюминия, состава и способа приготовления многокомпонентных катализаторов на ее основе, степени насыщенности молекулы исходного углеводорода, природы серосодержащего реагента и условий синтеза тиафена и его гомологов на активность и селективность катализаторов.

3. Выяснить соотношение между опытными и равновесными выходами тиафена из н.бутана, бутена-2, бутадиена-1,3 и H_2S или SO_2 , а также возможные пути образования тиафена.

Катализаторы, исходные вещества и методы исследования.

В работе были исследованы приготовленные нами многокомпонентные катализаторы на основе окиси алюминия, содержащие окиси переходных металлов (хрома, молибдена), окиси редкоземельных элементов (РЗЭ) (неодима, лантана), а также окись калия. Наряду с этими катализаторами были исследованы образцы катализаторов промышленного приготовления: окись алюминия, силикагель, алумосиликат, катализаторы дегидрирования углеводородов: К-5, К-16, алюмомолибденовый и К-43 (опытный образец), а также катализатор К-544, разработанный в ЛКС ИОХ АН СССР.

Все двухкомпонентные, а также алюмохромокалиевые катализаторы готовили пропитыванием окиси алюминия раствором соли или смеси солей соответствующих металлов, подсушиванием и прокаливанием на воздухе при температуре $600-800^\circ$ в течение 6-10 часов.

Трехкомпонентные катализаторы, содержащие окиси РЗЭ и молибдена или хрома, готовили пропитыванием носителя раствором соли РЗЭ, подсушиванием, пропитыванием массы раствором бихромата или молибдата аммония и затем обработкой, описанной выше. Алюмолантанохромокалиевые катализаторы готовили аналогично трехкомпонентным, но на одной из двух стадий пропитывания добавляли соль калия - нитрат или бихромат. Катализаторы характеризовали с помощью физических и химических методов. Всего было приготовлено около 40 образцов катализаторов.

В качестве исходного углеводородного сырья были использованы н.бутан (чистота 97% - в лаборатории и 83% - на установке НИИНефтехим), бутен-2 (чистота 91,3%), бутадиев-1,3 (чистота 92-95%), изопрен и пиперидин - технические, бутан-бутиленовая фракция состава 30-35% н.бутана, 30-35% - бутиленов, 25% изобутана, 0,5-6,0% C_3 - и C_5 -углеводородов.

В качестве серосодержащих соединений использовали сернистый ангидрид (технический) и сероводород, который в лаборатории получали действием разбавленной соляной кислоты на сернистое железо. При работе на установке НИИНефтехим на ордена В.И.Ленина Нефтеперерабатывающем заводе в г.Уфе использовали отходящий при переработке сернистых нефтей сероводород после его очистки этаноламином. Чистота сероводорода в обоих случаях 98%. Опыты проводили на установке проточного типа с 20 см^3 катализатора при атмосферном давлении, температуре $400-630^\circ$, об^{ем}ной скорости подачи (V) углеводорода $\sim 0,3-2,3 \text{ час}^{-1}$ и молярном соотношении углеводород:серосодержащий реагент $\sim 1-5$ в кварцевой или стальной трубке. Продолжительность опытов в случае SO_2 со-

ставляла два часа, а в случае H_2S - 1-10 часов.

Анализ жидких продуктов реакции, а также некой части газообразных продуктов катализа осуществляли методом жидкостной или газовой хроматографии. Содержание H_2S в кислой части отходящего газа определяли с помощью экспресс-метода, разработанного во ВНИИП. Кислую часть отходящего газа синтеза тиофена из SO_2 и углеводородов анализировали с использованием предложенного нами адсорбционно-химического метода анализа газовых смесей, содержащих H_2S , SO_2 и CO_2 . Этот метод основан на том, что ацетат меди, нанесенный на силикагель марки КСК, взаимодействует с H_2S или SO_2 , образуя окрашенные слои адсорбента, длина которых определенным образом зависит от содержания этих компонентов в газовой смеси. С помощью этого метода установлено, что SO_2 в отходящих газах отсутствует. Поэтому содержание CO_2 определяли как разность объемов кислой части отходящего газа и H_2S , содержащегося в ней.

Выход тиофена и метилтиофенов, а также количество кокса оценивали в вес.% на пропущенный углеводород.

Специальными опытами было установлено, что в отсутствие катализатора в кварцевом реакторе образование тиофена из углеводородов и SO_2 или H_2S практически не наблюдается, тогда как в стальном реакторе выход тиофена и его гомологов составляет 3-5%.

Каталитические свойства окисных катализаторов в синтезе тиофена взаимодействием сернистого ангидрида с C_n -углеводородами.

Как известно, сернистый ангидрид обладает донорно-акцеп-

торными свойствами. Поэтому взаимодействие его с углеводородами в присутствии катализатора может протекать в нескольких направлениях. Лишь в случае подбора селективного катализатора можно ожидать, что в результате взаимодействия образуются только тиофен и вода.

В настоящей работе изучена активность окисных катализаторов в синтезе тиофена взаимодействием SO_2 с н.бутаном, бутеном-2 и бутадиеном-1,3. Подбор наиболее активного и селективного катализатора был проведен на примере взаимодействия SO_2 с н.бутаном. Как видно из таблицы I, среди образцов катализаторов промышленного приготовления: силикагель, алюмосиликат, окись алюминия, содержащая 0,37% фтора, окись алюминия марки А-1 (образец А), корунд - в указанных условиях наибольшей активностью обладает окись алюминия марки А-1. Путем термической обработки, а также введением добавок окисей металлов нам удалось увеличить активность этого образца.

I. Влияние термической обработки на каталитическую активность окиси алюминия.

Известно, что каталитическая активность окиси алюминия в значительной мере зависит от условий ее термической обработки.

Прокаливание продажной окиси алюминия марки А-1 (образец А) при температуре $\sim 750^\circ$ и $\sim 1000^\circ$ в течение трех часов на воздухе привело к получению более активных образцов Б и В (таблица I). На образцах А, Б и В окиси алюминия в оптимальных условиях синтеза [молярное соотношение SO_2 :н.бутан ~ 2 , об'ем-

Таблица I.

Активность окисных катализаторов в синтезе тиофена из углеводородов: н.бутана, бутена-2, бутадиена-1,3 и SO_2 .

Катализатор	Исходный угл-л	Удельная поверхность катализатора, $\text{м}^2/\text{г}$	Условия процесса			Выход тиофена, вес.% на пропущен. углеводород
			Температура, $^{\circ}\text{C}$	Молярное соотношение SO_2 :углеводород	Объемная скорость подачи углеводорода, час^{-1}	
силикагель алюмосиликат Al_2O_3 , HF корунд		200	560	1,4	I	12,1
		350	560	1,4	I	5,0
		157	560	1,4	I	3,6
Оксид алюминия марки А-1, образец	н. бутан	200	560	1,3	I	14,9
			570	2,0	I	25,6
			600	2,0	I, I	28,6 ^x
		185	570	1,6	I	26,4
			580	2,2	I	27,4
			610	2,3	I	28,7 ^x
	130	560	1,3	I	27,0	
		590	2,3	0,9	37,9	
		580	2,2	1,2	44,1 ^x	
	бутен-2 ^x	200	570	2,1	0,8	41,5
			630	1,9	0,9	34,8
			185	580	1,9	0,9
130		580		2,0	0,8	44,0
		600		2,9	0,9	55,0
625		2,0	0,9	34,0		
бутадиен-1,3	200	550	1,9	0,9	50,0 ^x	
		530	1,9	0,9	33,2	
	130	510	1,7	1,0	46,7 ^x	
		515	2,0	0,8	39,7	

x) стальной реактор
xx) продолжительность опыта-1 час

ная V н.бутана $\sim 1,0 \text{ час}^{-1}$, температура 570° (образцы А и Б) и 590° (образец В)] получен тиофен с выходами, соответственно, 26%, 27% и 40% в кварцевом реакторе и 28%, 29% и 41-44% - в стальном.

Следует отметить, что выход тиофена из н.бутана и SO_2 , достигнутый на образце В, выше выходов, указанных в литературе для многокомпонентных катализаторов.

Рентгеноструктурным анализом показано, что прокаливание окиси алюминия при температурах до 1000° не вызвало фазовых изменений в ее кристаллической структуре; образцы А и Б соответствуют низкотемпературной $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, а образец В - высокотемпературной $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Прокаливание при температуре $\sim 750^{\circ}$ и $\sim 1000^{\circ}$ привело к уменьшению удельной поверхности образца с $200 \text{ м}^2/\text{г}$ до 185 и $130 \text{ м}^2/\text{г}$, соответственно, а также к изменению его пористой структуры в сторону увеличения среднего радиуса пор от $35\text{-}50 \text{ \AA}$ до $60\text{-}110 \text{ \AA}$.

На примере наиболее активного образца В было изучено изменение его активности в зависимости от размера частиц катализатора при варьировании их величины от $0,25\text{-}0,5 \text{ мм}$ до $5 \times 8 \text{ мм}$. Выход тиофена при этом колебался в пределах 31-38%. При работе на образцах катализатора с размером частиц от $1\text{-}2 \text{ мм}$ до $3\text{-}5 \text{ мм}$ в продуктах реакции SO_2 с н.бутаном отсутствовала сера. На образце В при температуре 550° в течение 11 часов непрерывной работы был получен тиофен со средним выходом $\sim 30\%$.

В синтезе тиофена из SO_2 и бутена-2 (таблица I) образец В также обладает более высокой активностью (выход тиофена 55%) по сравнению с образцами А и Б. Оптимальные условия синтеза

тиофена из SO_2 и бутена-2 аналогичны вышеуказанным для н.бутана. Активность образцов А и В в образовании тиофена взаимодействием SO_2 с бутадиемом-1,3 примерно одинакова, причем выходы тиофена при различных температурах (таблица 1) изменяются от ~30% до ~42% в кварцевом реакторе и достигает 50% - в стальном реакторе, однако последний при длительной работе выходит из строя.

Из экспериментальных данных по синтезу тиофена из SO_2 и C_4 -углеводородов на образцах А и В следует, что с увеличением степени ненасыщенности молекулы исходного углеводорода легкость образования тиофенового цикла увеличивается. Достигнутые нами выходы тиофена из SO_2 и н.бутана, бутена-2, бутадиема-1,3 составляют лишь 20%, 33% и 25,5% от рассчитанных нами равновесных выходов. Такое расхождение опытных и термодинамически возможных величин выходов, вероятно, можно объяснить сложным характером взаимодействия SO_2 с углеводородами, при котором одновременно с образованием тиофена протекают реакции окисления - восстановления, гидрирования-дегидрирования, крекинга и др. (таблица 2).

2. Влияние добавок окисей металлов на каталитическую активность окиси алюминия.

Влияние добавок окисей хрома, молибдена, калия, неодима и лантана на каталитическую активность окиси алюминия было изучено в реакциях синтеза тиофена взаимодействием SO_2 с н.бутаном или бутеном-2 (таблица 3). В результате исследования показано, что добавка окиси калия в количестве 1% к окиси алюминия приводит к получению более активного катализатора по срав-

Таблица 2.

Материальный баланс опытов по синтезу тиофена на образце В реакцией SO_2 с C_4 -углеводородами при молярном соотношении SO_2 :углеводород ~2 и объемной $V_{\text{угл-да}}$ ~0,8-0,9 час⁻¹.

Исходный углеводород	н.бутан		бутен-2		бутадием-1,3
Температура, °C	520	590	520	560	510
Получено, вес.% на суммарное количество исходных веществ:					
тиофен	5,3	9,2	14,2	15,1	11,5
сероводород	35,7	29,7	26,3	28,7	31,1
двуокись углерода	33,1	42,6	38,7	32,7	44,0
окись углерода	0,5	-xx	0,6	1,6	0,6
водород	следи	0,3	следи	следи	следи
н.бутан	12,2	3,4	0,5	0,5	-"
сумма бутиленов	0,7	0,9	0,5	0,6	-"
бутадием-1,3	0,2	0,3	0,3	0,5	-"
сумма C_1 - C_3 -углеводородов	0,9	1,9	1,1	1,4	2,0
кокс	1,9	1,7	3,2	3,8	4,2
вода	9,3	10,1	12,6	15,1	6,4
Расхождение в г с количеством исходных веществ по расчету ^{x)}	+2,3	+1,0	+2,0	+1,1	-0,1
Выход тиофена, мол.% на пропущенный углеводород	12,0	20,5	32,6	33,0	25,5

x) Суммарное количество пропущенных реагентов составило 35-36 г.
xx) не определяли.

Таблица 3.

Активность многокомпонентных катализаторов в синтезе тиофена из SO_2 и н.бутана или бутена-2 (температура 580-600°, SO_2 : углеводород ~ 1,9-2,3, объемная $V_{\text{угл-да}}$ ~ 0,8-1,1 час⁻¹)

кат. лиза- торов	Характеристика катализатора		Выход тио- фена, вес.% на пропу- щенный уг- леводород
	состав, вес.%	удельная поверхн., м ² /г	
<u>Н. БУТАН</u>			
И14	5% $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (А)	170	35,1
99	10% $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (А)	150	33,4
52	1% $\text{Na}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (В)	-	20,4 ^x
38	10% $\text{Na}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (А)	90	10,8 ^x
47	10% $\text{Na}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (В)	100	7,8 ^x
138	1% $\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (А)	190	33,2
85	5% La_2O_3 , 5% $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (А)	160	26,8
103	5% La_2O_3 , 5% $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (А)	150	24,0
120	10% K_2O , 5% $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (А)	200	41,7
И19	1% K_2O , 5% La_2O_3 , 5% $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (А)	150	32,5
К-5	промышленный	28	37,7 ^{xx}
К-544	2,4% K_2O , 13% $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	80	24,7 ^{xx}
<u>БУТЕН-2</u>			
И14	5% $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (А)	170	40,7
138	1% $\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (А)	190	50,0
120	1% K_2O , 5% $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (А)	200	42,2 ^{xxx}
85	5% La_2O_3 , 5% $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (А)	160	39,8
И19	1% K_2O , 5% La_2O_3 , 5% $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (А)	150	46,0

- x) кварцевый реактор
 xx) в продуктах каталитиза содержится сера
 xxx) продолжительность опыта 1 час.

нению с образцами А и Б. Это, очевидно, связано с тем, что присутствие окиси калия способствует уменьшению коксообразования в реакции SO_2 с углеводородами. Введение окисей неодима или лантана приводит к уменьшению активности образцов А, Б и В. Добавка окисей, увеличивающих дегидрирующую активность катализатора: окисей хрома или молибдена, или одновременно окисей хрома и калия, оказывает положительный эффект на активность образцов А и Б. Введение окиси лантана в алюмомолибденовый, алюмохромовый, алюмохромокалиевый катализаторы снижает их активность в синтезе тиофена, несмотря на происходящее при этом увеличение дегидрирующей способности катализаторов. Таким образом, наблюдаемый эффект введения окисей металлов в окись алюминия зависит от многих факторов и, в частности, определяется природой и сочетанием компонентов в окисном катализаторе.

Каталитические свойства окисных катализаторов в синтезе тиофена и его гомологов из сероводорода и $\text{C}_4\text{-C}_5$ -углеводородов.

Как известно, сероводород, в отличие от сернистого ангидрида, может быть только донором электронов в химических реакциях. По-видимому, применение H_2S в качестве исходного серусодержащего вещества в синтезе тиофена из углеводородов более целесообразно, чем использование SO_2 , поскольку в случае H_2S не образуются продукты полного окисления исходных углеводородов: двуокись углерода и вода, и реакция не сопровождается значительным тепловым эффектом.

В реакции H_2S с н.бутаном были исследованы многокомпонентные окисные катализаторы на основе $\gamma-Al_2O_3$, содержащие окиси хрома, молибдена, калия, лантана и неодима (таблица 4).

Активность алюмохромовых катализаторов зависит от концентрации окиси хрома в катализаторе и увеличивается при повышении ее от 1% до 5%. При дальнейшем увеличении содержания окиси хрома в катализаторе выход тиофена изменяется незначительно. Поэтому в качестве оптимальной была выбрана 5%-ная (по весу) концентрация окиси хрома. Приготовленные нами алюмохромовые катализаторы, содержащие 5-10% окиси хрома, превосходят по активности промышленные катализаторы К-5 и К-16. Алюмомолибденовые катализаторы менее активны в синтезе тиофена, чем алюмохромовые или промышленный алюмомолибденовый катализатор в сравнимых условиях катализа.

На образцах окиси алюминия А, Б и В, а также в присутствии алюмонедимового, алюмолантанового, алюмолантанокалиевого катализаторов тиофен практически не образуется (выход не более 2%).

Введение определенного количества окиси РЗЭ: лантана или неодима - в катализатор состава 5% Cr_2O_3/Al_2O_3 приводит к увеличению выхода тиофена. Особенно значительный положительный эффект оказывает добавка окиси лантана, причем оптимальная величина ее концентрации в катализаторе составляет 5% (по весу).

По нашему мнению, представляется весьма вероятным, что окислы РЗЭ, хрома и алюминия взаимодействуют между собой. Это предположение основано на результатах определения содержания Cr^{6+} в катализаторах № 114 и № 85, которые показывают, что в случае последнего катализатора доля хрома, связанного в виде Cr^{6+} , больше.

Таблица 4.
Синтез тиофена из H_2S и н.бутана или бутена-2 при температуре 560°

№ катализатора	Характеристика катализатора	Удельная поверхность, м ² /г	Удельная пористость, вес. %	Исходный углеводород	Условная оптика		Выход тиофена, вес. %
					молярное соотношение H_2S :углеводород	скорость подачи на пропускенный пар	
127	1% Cr_2O_3/Al_2O_3	175	0,12	н. бутан	2,8	1,1	15,4
114	5% Cr_2O_3/Al_2O_3	170	0,38	н. бутан	1,8 ^{xxx}	1,1	21,9
				бутен-2	2,8	1,0	23,8
130	10% Cr_2O_3/Al_2O_3	170	0,97	н. бутан	2,2	1,1	34,5
				"-х	2,8	"	26,4
77	5% Cr_2O_3 , 10% MoO_3/Al_2O_3	xx	xx	"-х	1,7 ^{xxx}	1,0	24,0
				н. бутан ^x	2,0	1,1	13,1
82	20% MoO_3/Al_2O_3	60	-	бутен-2	2,2	1,2	40,0
				"	2,1	"	32,5
103	5% MoO_3 , 5% La_2O_3/Al_2O_3	150	-	н. бутан	2,1	1,1	33,5
				бутен-2	2,3	0,9	35,3
85	5% La_2O_3 , 5% Cr_2O_3/Al_2O_3	160	0,97	н. бутан	2,2	1,1	30,7
				бутен-2	2,2	1,0	40,6
120	1% K_2O , 5% Cr_2O_3/Al_2O_3	200	1,18	н. бутан	2,1	"	35,2
116	1% K_2O , 5% Cr_2O_3 , 5% La_2O_3/Al_2O_3 (K_2O из KNO_3)	190	1,15	бутен-2	2,2	"	43,6

Продолжение табл. 4.

№ катализатора	Характеристика катализатора		Удельная площадь поверхности, м ² /г	Содержание Cr ⁶⁺ , вес. %	Исходный углеводород	Условия опыта		Выход тиофена, вес. %
	Состав, вес. %	Удельная площадь поверхности, м ² /г				Соотношение подачи H ₂ S:углеводорода	Скорость течения, час ⁻¹	
II9	1% K ₂ O, 5% Cr ₂ O ₃ , 5% La ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃ (K ₂ Cr ₂ O ₇)	150	1,21		н.бутан	2,3	1,0	89,7
II0	2% K ₂ O, 5% Cr ₂ O ₃ , 5% La ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	180	1,82		н.бутан	"	"	51,7
II2	4% K ₂ O, 5% Cr ₂ O ₃ , 5% La ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	150	2,66		н.бутан	2,1	1,1	31,9
II3	1% K ₂ O, 5% La ₂ O ₃ , 15% Cr ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	130	xx		н.бутан	2,2	0,9	42,0
K-5 промышленный		28	0,6		"	2,3	0,6	16,7
K-16	"	20	xx		н.бутан	1,8xxx	0,4	47,8
	алюмополибеновый промышлен.	xx	-		"	2,0	1,0	18,3
K-43 промышленный		53	0,97		"	"	0,6	15,3
K-544	2,4% K ₂ O, 13% Cr ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	80	xx		н.бутан	2,2	"	28,2
	х) температура 595°, хх) не определяли, ххх) кварцевый реактор.				н.бутан	1,5	"	47,0
								24,0

Добавка окиси калия в количестве 1% повышает активность и стабильность алюмоалтанохромового катализатора, но увеличение ее концентрации до 2% или 4% приводит к снижению его активности (рис. I и таблица 4). Так, на катализаторах № II6 и № II9, содержащих 1% K₂O, тиофен получен с выходом ~36 и 40%, тогда как на катализаторах № II0 и № II2, содержащих 2% и 4% K₂O, - с выходом 32 и 14%, соответственно.

Действие добавки окиси калия зависит от соотношения количества хрома и калия в катализаторах. Так, катализатор №133, отличающийся от катализатора № II9 лишь большим содержанием окиси хрома (15%), проявил меньшую стабильность в синтезе тиофена из н.бутана и H₂S, чем катализатор № II9 (рис. I).

Возможно, что ионы калия в алюмоалтанохромкалиевых катализаторах связаны с ионами Cr⁶⁺ в виде K₂CrO₄. Остальная часть хрома в этих катализаторах, вероятно, присутствует в виде ионов хрома низкой валентности. Для катализатора № II9 наличие в нем Cr⁵⁺ подтверждено снятием спектра ЭПР.

На основании полученных результатов и литературных данных нами высказано предположение, что в случае алюмоалтанохромкалиевых катализаторов активные центры хемосорбции углеводородов содержат ионы хрома низкой валентности. Активность этих катализаторов в изучаемой реакции, по-видимому, не связана с содержанием в них Cr⁶⁺, т.к. с возрастанием содержания Cr⁶⁺ в катализаторах № II6, № II0 и № II2 не наблюдалось увеличения их активности (табл. 4).

Было также установлено, что для получения более активного и стабильного алюмоалтанохромкалиевого катализатора предпочтительнее при его приготовлении исходить из бихромата калия,

а не нитрата (катализатор № II9 превосходит по свойствам катализатор № II6).

Таким образом, наибольшей активностью и стабильностью среди изученных катализаторов синтеза тиофена обладает катализатор № II9: в течение первых двух часов выход тиофена на нем составляет 40%, а в последующие 7 часов непрерывной работы уменьшается до 23%.

Изучение влияния температуры, скорости подачи углеводорода и молярного соотношения реагентов на выход тиофена из H_2S и н.бутана в присутствии катализатора № II9 позволило определить оптимальные значения параметров реакции: температура 580° , H_2S : н.бутан $\sim 2-2,5$, весовая V н.бутана $\sim 1,0-1,2$ час $^{-1}$. Найдены условия регенерации этого катализатора после трех часов его работы. Изучено влияние предварительной обработки катализатора № II9 воздухом, водородом, сероводородом или н.бутаном на его активность в синтезе тиофена из н.бутана и H_2S . Показано, что прокаливание образца при 700° в течение 10 часов на воздухе способствует получению наиболее активного и стабильного катализатора, при этом увеличивается содержание в нем Cr^{6+} . Предварительная обработка катализатора водородом, сероводородом и, особенно, н.бутаном в течение 1,5-3,5 часов при 580° снижает его активность, причем наблюдаемый эффект усиливается с увеличением продолжительности обработки. Тщательная очистка исходных н.бутана и сероводорода от CO_2 , H_2 , CO и H_2O не влияет на активность катализатора.

С целью изучения влияния степени насыщенности молекулы исходного углеводорода на активность окисных катализаторов в синтезе тиофена свойства некоторых из них были исследованы

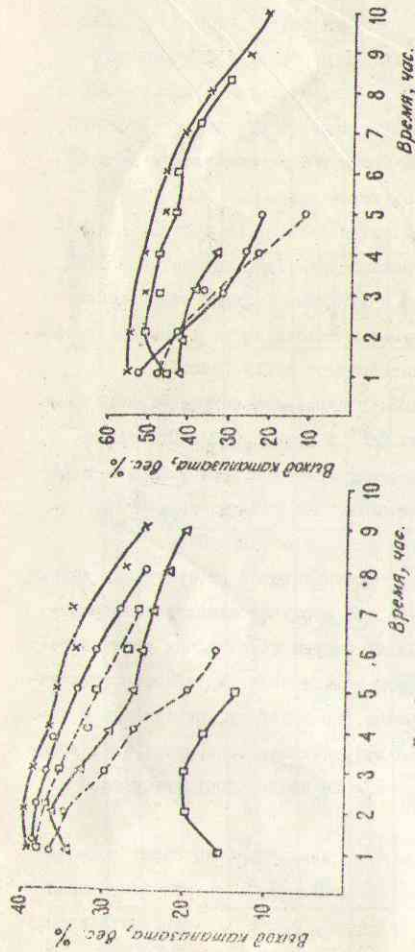


Рис. 1

Изменение во времени активности катализаторов в синтезе тиофена из н.бутана (рис. 1) или бутена-2 (рис. 2) ($T=580^\circ$, H_2S : углеводород ~ 2 , вес. V угле-да $\sim 1,0$ час $^{-1}$).

Обозначения катализаторов:

на рис. 1: \times II9
 \circ II5
 \square II6
 \triangle II4
 \diamond II5

Рис. 2

на рис. 2:

\times II9
 \circ II5
 \square II6
 \triangle II4
 \diamond II5

в реакциях H_2S с бутеном-2 или бутадиевом-1,3 (таблицы 4 и 5). Результаты испытания стабильности катализаторов в синтезе тиофена из H_2S и бутена-2 изображены на рис. 2.

Следует отметить, что в присутствии образца А из H_2S и бутена-2 образуется ~5%, а из бутадиева-1,3 -- 10% тиофена.

Проведенный нами термодинамический расчет равновесных выходов тиофена из H_2S и н.бутана, бутена-2 или бутадиева-1,3 с учетом побочных реакций показал, что достигаемые на катализаторе № 119 выходы тиофена составляют ~60,70 и 90%, соответственно, от термодинамически возможных. Распределение продуктов реакции H_2S с C_4 -углеводородами в присутствии катализатора № 119 представлено в таблице 6. Из рассмотрения этих данных следует, что отходящий газ может быть снова использован для синтеза тиофена.

Для выяснения возможности синтеза метилтиофенов на окисных катализаторах была осуществлена реакция H_2S с диеновыми C_5 -углеводородами на примере изопрена и пиперилена (таблица 5). При этом было найдено, что главными продуктами этих реакций являются 3- или 2-метилтиофен, соответственно. Наличие изомерного основному продукту метилтиофена в катализате (не более ~10%), вероятно, можно объяснить протеканием в некоторой степени в принятых условиях реакции изомеризации исходных углеводородов и последующей реакцией H_2S с продуктами изомеризации. Увеличение избыточного количества H_2S по отношению к углеводороду (с двух- до четырех-пятикратного) способствует существенному увеличению выхода метилтиофенов.

Наибольшая активность и стабильность среди катализаторов, изученных в реакциях H_2S с указанными выше ненасыщенными

Таблица 5.

Каталитический синтез тиофена и метилтиофенов из H_2S и диеновых C_4 - C_5 -углеводородов при температуре 500°.

№ катализатора	Состав катализатора, вес. %	Исходный углеводород	Условия процесса			Выход, вес. % на полученный углеводород
			Молярное соотношение H_2S : углеводорода	Скорость подачи углеводорода, час ⁻¹	Скорость подачи катализата, час ⁻¹	
114	5% Cr_2O_3/Al_2O_3	Бутадиев-1,3	2,2	1,1	-	44,7
		изопрен	4,2	-	0,26	64,7
86	5% Cr_2O_3 , 5% La_2O_3/Al_2O_3	Бутадиев-1,3	2,2	1,0	-	41,2
		изопрен	4,2	-	0,25	64,0
120	1% K_2O , 5% Cr_2O_3/Al_2O_3	Бутадиев-1,3	2,1	1,0	-	56,3
		изопрен	4,2	-	0,25	62,0
119	1% K_2O , 5% Cr_2O_3 , 5% La_2O_3/Al_2O_3	Бутадиев-1,3	1,9	0,5	-	32,6
		изопрен	2	1,0	-	56,4
К-5	промышленный	Бутадиев-1,3	4,2	1,0	-	55,4
		изопрен	2,5	1,0	-	59,6
К-43	"-	Бутадиев-1,3	4,1	-	0,25	79,6
		изопрен	2,2	-	0,26	50,0
К-5	промышленный	пиперлен	4,0	-	0,3	85,2
		Бутадиев-1,3	2,0	0,7	-	37,5
К-43	"-	изопрен	4,3	-	0,25	86,9
		Бутадиев-1,3	2,2	0,6	-	29,1
		изопрен	3,2	-	0,32	73,7

х) температура опыта 400°; хх) температура опыта 580°

Таблица 6.

Материальный баланс продуктов реакции H_2S с C_4-C_5 -углеводородами в присутствии катализатора №19 при весовой V C_4 -угл-да $\sim 1,0$ час $^{-1}$ и H_2S : C_4 -угл-д $\sim 2-2,3$

Исходный углеводород	н.бутан		бутен-2		бутадиен-1,3		изопрен
	500	580	500	580	500	580	
Получено, вес.% на суммарное количество ^{xxx} исходных реагентов:							
тиофен	3,4	16,0	10,0	24,9	15,4	19,7	1,6
сероводород	55,9	48,5	51,9	43,6	48,6	43,5	61,3
водород	0,8	2,1	0,8	2,8	0,8	1,7	0,8
н.бутан	29,4	7,8	9,1	3,3	3,7	1,2	0,8
сумма бутенов	2,9	3,9	12,8	8,2	11,6	5,4	0,8
бутадиен-1,3	2,9	10,0	0,4	0,4	1,6	7,6	след ^{xxx}
сумма C_1-C_3 -углеводородов	1,3	6,1	2,5	7,9	3,0	7,1	4,8
кажс	-	-	следы	следы	0,5	0,8	8,0
ароматические углеводороды	-	-	следы	следы	0,5	0,7	следы
2- и 3-метилтиофен	-	-	-	-	0,7	0,6	18,9
потери	-	-	-	-	9,5	5,9	2,4
Выход тиофена, мол.% на пропущенный углеводород	3,4	5,6	7,5	6,1	9,5	9,9	2,4
	5,7	24,5	15,2	37,4	23,7	31,5	-

x) Условия реакции H_2S с изопреном: вес. V угл-да $\sim 0,3$ час $^{-1}$, H_2S :угл-д $\sim 5,1$.

xx) В реактив вводили: 13 г H_2S и 10-11 г C_4 -угл-да, или 9 г H_2S и 3,5 г C_5 -угл-да.

xxx) Сумма C_1-C_3 и C_5 -углеводородов.

C_4-C_5 - углеводородами, наблюдалась на катализаторе № 119.

Совместно с сотрудниками НИИНефтехим на их установке были проведены предварительные испытания активности этого катализатора в синтезе тиофена и его гомологов из сероводорода отходящих газов переработки сернистых нефтей и углеводородного сырья: н.бутана, бутадиена-1,3, бутан-бутиленовой фракции, пиперилена и изопрена. Испытания показали, что и в этих условиях разработанный нами катализатор проявил довольно значительную активность. С практической точки зрения заслуживает особого внимания результаты по синтезу тиофена из H_2S и бутан-бутиленовой фракции: на протяжении 12 часов выход тиофена не изменялся и составлял 15%, считая на углеводородное сырье.

- 0 -

Сопоставление результатов по синтезу тиофена взаимодействием н.бутана, бутена-2, бутадиена-1,3 с SO_2 или H_2S в присутствии окисных катализаторов приводит к выводу, что пути образования тиофена различны и зависят от природы серусодержащего вещества. Этот вывод основывается на следующих данных:

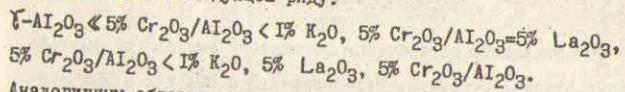
1. γ -Окись алюминия и ее модификации являются активными катализаторами синтеза тиофена из SO_2 и C_4 -углеводородов (тиофен получен с выходами от 25% до 55%). Однако на этих же катализаторах из H_2S и углеводородов тиофен образуется с выходами от 1 до 10%.

2. В синтезе тиофена из н.бутана и SO_2 активность алюмино-неодимового, алюмохромового, алюмохромокалиевого и К-5 катализаторов больше, а алюмоалтанохромового и алюмоалтанохромо-

калиевого катализаторов меньше, чем в случае синтеза из H_2S .

На основании анализа литературных и полученных нами данных мы предполагаем, что образование тиофенового цикла из H_2S и н.бутана протекает через стадии дегидрирования н.бутана в бутилены и далее в бутадиев на дегидрирующих центрах катализатора с последующим замыканием в гетероцикл. Некоторым подтверждением этого предположения могут служить следующие экспериментальные данные:

а) увеличение степени ненасыщенности молекулы исходного углеводорода способствует образованию тиофена (таблицы 4 и 5); б) продукты дегидрирования исходных углеводородов присутствуют в продуктах катализа; в) на примере превращения н.бутана установлено, что дегидрирующая активность окисных катализаторов увеличивается в следующем ряду:



Аналогичным образом изменяется активность этих катализаторов и в синтезе тиофена из H_2S и н.бутана.

Образование тиофена из SO_2 и углеводородов происходит, вероятно, более сложным путем, чем синтез его из H_2S и н.бутана.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Исследованы каталитические свойства около 40 образцов окисных катализаторов на основе окиси алюминия, содержащих окиси хрома, молибдена, калия, неодима и лантана, в синтезе тиофена и метилтиофенов из H_2S или SO_2 и углеводородов: н.бутана, бутена-2, бутадиев-1,3, изопрена, пиперилена - в усло-

виях повышенной температуры и атмосферного давления.

2. Изучены каталитические свойства γ -окиси алюминия в образовании тиофена из C_4 -углеводородов и SO_2 или H_2S . Показано, что на $\gamma-Al_2O_3$, прокаленной при 1000° , выход тиофена из SO_2 и н.бутана, бутена-2 и бутадиев-1,3 в выбранных условиях составляет 44, 55 и 47%, соответственно, считая на пропущенный углеводород. В реакции же H_2S с этими углеводородами на $\gamma-Al_2O_3$ образуется 1,5 и 10% тиофена, соответственно.

3. Показано, что в синтезе тиофена из SO_2 и н.бутана высокотемпературная $\gamma-Al_2O_3$ (образец, прокаленный при 1000°) более активен, чем многокомпонентные катализаторы (см. вывод 1).

4. Разработан многокомпонентный катализатор состава 1% K_2O , 5% Cr_2O_3 , 5% La_2O_3/Al_2O_3 , на котором в найденных условиях выхода тиофена или метилтиофенов из H_2S и н.бутана, бутена-2, бутадиев-1,3, пиперилена и изопрена составляют 40, 52, 58, 40% и 63% вес., соответственно.

5. Испытания катализатора указанного состава (вывод 4) на установке НИИНефтехим, г.Уфа показали значительную его активность в синтезе тиофена или метилтиофенов с использованием сероводорода отходящих газов переработки сернистых нефтей и н.бутана, бутадиев-1,3, бутан-бутиленовой фракции, изопрена и пиперилена.

6. Проведены термодинамические расчеты реакций синтеза тиофена из C_4 -углеводородов и H_2S или SO_2 , определены равновесные выходы тиофена и показано, что экспериментальные выходы его на наиболее активных катализаторах достигали 20-33% в случае SO_2 и 60-90% в случае H_2S от равновесных.

7. Высказано предположение, что образование тиофенового цикла из H_2S и н.бутана протекает через стадию дегидрирования углеводорода.

8. Разработаны адсорбционно-химический метод определения H_2S и SO_2 , одновременно присутствующих в газовых смесях, основанный на цветной реакции H_2S и SO_2 с ацетатом меди, нанесенным на силикагель, а также методика анализа отходящего газа синтеза тиофена из углеводородов и H_2S или SO_2 .

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. М.А.Ряшенцева, Х.М.Миначев, Ю.А.Афанасьева. Авт.свид.СССР № 165425 (852464/23-4) от 14.8.1963г. Бюлл.изобр. и тов.зн., 1964, № 19, стр.9.
2. М.А.Ряшенцева, Х.М.Миначев, Ю.А.Афанасьева. Авт.свид.СССР № 171003 (893040/23-4) от 06.4.1964г. Бюлл.изобр. и тов.зн., 1965, № 10, стр.34.
3. М.А.Ряшенцева, Ю.А.Афанасьева, Х.М.Миначев. Авт.свид.СССР № 199103 (1067004/23-4) от 04.4.1966г. Изобр., пром.обр., тов.зн., 1967, № 15, стр.21.
4. М.А.Ряшенцева, Ю.А.Афанасьева, Хим.и технол.топлив и масел, № 3, 1967, стр.61.
5. М.А.Ряшенцева, Ю.А.Афанасьева, Х.М.Миначев. Получение тиофена из н.бутана и сернистого ангидрида. Доклад на УШ научной сессии по химии сераорганических соединений нефтей и нефтепродуктов. Тезисы докладов, г.Уфа, 1964г., стр.6.

6. М.А.Ряшенцева, Ю.А.Афанасьева, Х.М.Миначев, В.Б.Абрамович, В.Н.Кулаков. Синтез тиофена и его гомологов на базе углеводородного сырья и сероводорода. Доклад на X научной сессии по химии сераорганических соединений нефтей и нефтепродуктов. Тезисы докладов, г.Уфа, 1966г., стр.5.
7. М.А.Ряшенцева, Ю.А.Афанасьева, Х.М.Миначев. Синтез тиофена из углеводородов состава C_4 и сероводорода. Доклад на X научной сессии по химии сераорганических соединений нефтей и нефтепродуктов, г.Уфа, 1966г. (в печати).
8. M.A.Ryashentseva, Kh.M.Minachev, Yu.A.Afanasyeva, 3rd Organic Symposium, Saclay, France, 1968. Тезисы докладов (в печати).

Т06124 29.03.68г. зак239тир160
ОКМР Статулправление г. Москва