

И. П. Беломестных, Н. Н. Рождественская, Г. В. Исагулянц

ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ДЕГИДРИРОВАНИЕ  
АЛКИЛГЕТЕРОАРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

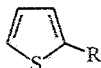
## 2\*. ДЕГИДРИРОВАНИЕ АЛКИЛТИОФЕНОВ

Изучено дегидрирование ряда алкилтиофенов в присутствии кислорода воздуха на ванадиймагниевого системах и, в отсутствие кислорода, на оксидных цинк-хромовых катализаторах. Определены оптимальные условия его осуществления, позволяющие получать винилтиофены с высокими выходами и селективностью. Показаны преимущества метода окислительного дегидрирования для синтеза винильных производных тиофена.

Винилтиофен и его гомологи известны как антиоксиданты, селективные экстрагенты. Они легко полимеризуются и находят применение в виде продуктов сополимеризации с бутадиеном, стиролом и его галоидзамещенными [1]. Получаемые полимеры обладают высокими температурами размягчения и хорошими диэлектрическими свойствами [2].

Известны многостадийные способы получения винилтиофенов [3], а сведения об их получении дегидрированием немногочисленны [4].

Нами изучено дегидрирование 2-алкилтиофенов (Ia—г) в присутствии кислорода воздуха на оксидных ванадий-магниевого системах и высокотемпературное дегидрирование на оксидном цинк-хромовом катализаторе (в обоих случаях использовалось разбавление водяным паром).



I a-г

I a R = Et, б R = Pr, в R = *i*-Pr, г R = Bu

Для исследования использовали образец ванадий-магниевого катализатора состава, оптимального для проведения реакции окислительного дегидрирования алкилпиридинов [5] и алкилароматических углеводородов [6], и цинк-хромовый катализатор, эффективный в реакции дегидрирования алкилароматических соединений [7].

Мы показали, что в продуктах реакции наряду с основными целевыми продуктами — винилтиофенами (II) и исходными соединениями I в небольших количествах содержатся также метилтиофен и тиофен. Образование кислородсодержащих продуктов не обнаружено. Процесс мало осложняется побочными реакциями распада: содержание непредельных углеводородов в отходящих газах не более 0,2...0,8%. Углеобразование на поверхности катализатора отсутствует, содержание углекислоты в отходящих газах 6...12%.

В таблице 1 представлены данные окислительного дегидрирования алкилтиофенов Ia—г на ванадий-магниевого катализаторе. В случае этилтиофена Ia выход 2-винилтиофена (IIa) составляет 45% при 380 °C и 58...60% при 480...500 °C; селективность процесса 85...81%. При дегидрировании 2-пропилтиофена Ib выход 2-пропенилтиофена (IIб) также высок и составляет 56% при 500 °C. При 380 °C выход 2-изопропенил-

Таблица 1

Окислительное дегидрирование алкилтиофенов Ia—г на ванадий-магниевом катализаторе. Состав катализатора: 10%  $V_2O_5$ , 88%  $MgO$ , 2% модифицирующие добавки [5]. Объемная скорость  $0,25 \text{ ч}^{-1}$ , продолжительность опыта 5...6 ч

Исходное соединение	T, °C	Мольное соотношение I : O <sub>2</sub> : H <sub>2</sub> O	Выход винилтиофена II, % мас.	
			на пропущенный I	на превращенный I
2-Этилтиофен Ia	380	1 : 1,2 : 9	45,0	85,0
	400		50,0	82,0
	450		58,0	81,0
	500		60,0	81,0
2-Изопропилтиофен Ib	380	1 : 1,2 : 8	44,0	79,0
2-Пропилтиофен Ic	380	1 : 1,1 : 9	42,0	78,0
	500		56,0	75,0
2-Бутилтиофен Id	380	1 : 1,0 : 10	38,0	75,0

тиофена IIв 44%, а 2-бутенилтиофена IIIг — 38%. Способность превращения исследованных соединений в винильные производные снижается в следующей последовательности: Ia > Ib > Ic > Id. В реакции глубокого окисления наблюдается обратная последовательность: Id > Ic > Ib > Ia. Катализатор работает устойчиво, в течение опытов (5...6 ч) не наблюдалось коксообразования на поверхности катализатора и снижения его активности при использовании кислородовоздушной смеси.

Для определения устойчивости тиофенового кольца в условиях окислительного дегидрирования было исследовано также превращение тиофена над ванадий-магниевым катализатором. Элементный состав (C, H, S) катализата, определенный аналитическими методами, близок к расчетному для исходного тиофена. В газообразных продуктах сероводород не обнаружен. Следовательно, тиофеновое кольцо в условиях окислительного дегидрирования устойчиво.

Из проведенных ранее исследований по получению винилароматических и винилпиридиновых соединений [5—7] вытекает, что окислительное дегидрирование имеет существенные преимущества перед дегидрированием без акцептора водорода даже на таком эффективном катализаторе, как цинк-хромовый. Представлялось целесообразным изучить для сравнения также дегидрирование алкилтиофенов над цинк-хромовым катализатором.

В таблице 2 представлены данные дегидрирования алкилтиофенов Ia и Ib на оксидном цинк-хромовом катализаторе. Уменьшение мольного разбавления водяным паром до 1 : 7 (1 : 1 вес.) приводит к значительному снижению селективности процесса и уменьшению выходов соответствующих винилтиофенов II, а также к закоксовыванию катализатора. Аналогичные результаты получены и при снижении объемной скорости подачи сырья до  $0,15 \text{ ч}^{-1}$ . Следует отметить, что замена водяного пара на углекислоту приводит к несколько худшим результатам: возрастает содержание непредельных углеводородов в контактном газе до 2,0...2,4%, вероятно, за счет крекинга. Выходы 2-винилтиофена IIа и 2-пропенилтиофена IIб остаются на уровне 50...52%. В течение 10...15 ч непрерывной работы активность катализатора остается постоянной, углеобразование на поверхности не наблюдалось. Таким образом, оптимальные условия дегидрирования на оксидном цинк-хромовом катализаторе: температура 500...600 °C, мольное соотношение алкилтиофен : H<sub>2</sub>O = 1 : 14...28, объемная скорость  $0,3...0,25 \text{ ч}^{-1}$ . При этих условиях обеспечивается высокая активность и стабильность в циклах дегидрирования.

Таким образом, результаты проведенных исследований показывают, что дегидрирование алкилтиофенов на цинк-хромовом катализаторе и их окислительное дегидрирование на ванадий-магниевых системах позволяет

Дегидрирование алкилтиофенов Ia и Ib до 2-винилтиофена IIa и 2-пропилтиофена IIб на цинк-хромовом катализаторе. Состав катализатора: 80% ZnO, 15% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5% модифицирующие добавки. Продолжительность опытов 1,5...2,0 ч

T, °C	Объемная скорость, ч <sup>-1</sup>	Мольное соотношение 1 : H <sub>2</sub> O	Выход II, % мас.	
			на пропущенный алкилтиофен	на превращенный алкилтиофен
2-Этилтиофен Ia				
500	0,30	1 : 14	46,0	87,0
500	0,15	1 : 14	47,0	76,0
550	0,25	1 : 14	52,0	86,0
600	0,25	1 : 14	60,0	82,0
600	0,25	1 : 7	48,0	78,0
600	0,25	1 : 28	58,0	85,0
2-Пропилтиофен Ib				
500	0,25	1 : 28	41,4	84,0
500	0,15	1 : 28	42,0	76,0
530	0,25	1 : 28	49,6	83,5
600	0,26	1 : 28	55,8	83,0
600	0,26	1 : 28	56,0	83,4

получить соответствующие винилтиофены с выходом до 60% при селективности процесса 87...85%.

Следует отметить, что метод окислительного дегидрирования алкилтиофенов, как в случае этилбензола [6] и алкилпиридинов [5], имеет некоторые преимущества перед обычным каталитическим дегидрированием, так как высокие конверсии и селективности достигаются при относительно невысоких температурах — 380...480 °C, небольшом мольном разбавлении водяным паром — 1 : 10 и низкой температуре пара — 450 °C.

По результатам исследования можно полагать, что окислительное дегидрирование алкилтиофенов протекает на ванадий-магнелиевых катализаторах на активных центрах такого же характера, что наблюдались для окислительного дегидрирования этилбензола [6] и алкилпиридинов [5], а именно содержащих ионы ванадия высших степеней окисления в октаэдрической координации с кислородом ближайшего окружения.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ванадий-магнелиевые катализаторы готовили методом замеса носителя MgO (Sуд 100 м<sup>2</sup>/г) водным раствором рассчитанного количества ванадата аммония [5]. Цинк-хромовые катализаторы получали из азотно-кислых солей цинка и хрома методом осаждения аммиаком [7]. Полученную массу формовали с помощью пресса. Гранулы сушили на воздухе, а затем в сушильном шкафу. Высушенный катализатор подвергали термообработке в токе воздуха со скоростью подъема температуры 100 °C/ч до 550...650 °C и выдерживали при этой температуре 3...4 ч. В случае цинк-хромового катализатора для формирования его пористой структуры и завершения формирования фазового состава проводили дополнительно активацию путем дегидрирования олефинов в течение 1 ч с последующей регенерацией 30 мин. Максимальная активность достигалась после 5...6 циклов такой обработки.

В качестве модифицирующих добавок ванадий-магниевого катализатора использовали  $\text{KHSO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CdO}$  (в сумме 2%). Для модифицирования цинк-хромового катализатора использовали добавки оксидов марганца, цезия, калия, алюминия (в сумме 5%).

Для изучения каталитических свойств использовали проточный кварцевый реактор с неподвижным слоем катализатора (объем 40 мл).

Реакцию исследовали в широком интервале изменения параметров: 360...600 °C, объемная скорость 0,15...1,0 ч<sup>-1</sup>, молярное соотношение алкилтиофен :  $\text{O}_2$  :  $\text{H}_2\text{O}$  = 1 : 0...1,2 : 7...28. Продолжительность опытов 0,5...15 ч. После каждого опыта проводили регенерацию катализатора.

Жидкие и газообразные продукты анализировали ГЖХ. Колонка 2 м × 3 мм, полиэтиленгликоль 2000 на  $\text{NaCl}$ , предварительно обработанном 1% раствором  $\text{KOH}$ . Температура анализа 90 °C, газ-носитель гелий. Поправочные коэффициенты для расчета хроматограмм определяли в результате анализа искусственно приготовленных смесей исходных и целевых соединений в различных весовых отношениях.

По результатам анализа и данным материального баланса каждого опыта рассчитывали выход вицильных производных на пропущенное и превращенное сырье.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Машикина А. В.* // Гетерогенный катализ в химии органических соединений серы. — Новосибирск: Наука, 1977. — С. 347.
2. *Сухарева Т. С., Машикина А. В., Чипель Л. В., Забродова А. С.* // Каталитический синтез органических соединений серы. Сб. научных трудов. — Новосибирск, 1979. — С. 142.
3. *Ивановский А. П., Кутын А. М.* // Гетерогенный катализ в химии гетероциклических соединений. — Рига: Изд-во АН ЛатвССР, 1981. — С. 19.
4. *Vrieland G. E.* // *J. Catal.* — 1988. — Vol. 111. — P. 1.
5. *Беломестных И. П., Рождественская Н. Н., Исагулянец Г. В.* // *ХГС.* — 1994. — № 6. — С. 802.
6. *Беломестных И. П., Козлов Н. С., Скриган Е. А., Исагулянец Г. В., Милорава Г. В., Шахнович Г. В.* // *Нефтехимия.* — 1985. — Т. 25. — С. 599.
7. *Беломестных И. П., Войкина Н. В., Маркова Т. А., Исагулянец Г. В., Краснобаева О. Н., Данилов В. П., Лепешков И. Н.* // *Кинетика и катализ.* — 1987. — Т. 28. — С. 691.

Институт органической химии  
им. Н. Д. Зелинского РАН,  
Москва 117913

Поступило в редакцию 24.06.94