

А. В. Машкина*

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА КАТАЛИТИЧЕСКОЙ РЕЦИКЛИЗАЦИИ ФУРАНА В ТИОФЕН

Исследование образования тиофена из фурана и сероводорода на различных катализаторах показало, что активность последних увеличивается с ростом силы и концентрации льюисовских кислотных центров. Методом ИК спектроскопии найдено, что при степени покрытия поверхности оксида алюминия сероводородом выше монослойного его диссоциативная хемосорбция не происходит. Постулирован механизм, предполагающий протекание реакции через стадию образования поверхностного интермедиата, включающего координацию α -атомов углерода фуранового кольца с льюисовским кислотным центром и атомом серы молекулярного сероводорода.

Ключевые слова: сероводород, тиофен, фуран, катализаторы, адсорбция.

Открытая Ю. К. Юрьевым [1] каталитическая реакция рециклизации фурана в среде H_2S лежит в основе процесса получения тиофена [2–4]. Предполагалось, что преобразование фуранового цикла в тиофеновый протекает по следующей схеме: взаимодействие фурана с поверхностью катализатора приводит к расщеплению фуранового цикла по связи C–O; к освободившимся связям присоединяется H_2S и образуется ненасыщенное гидроксимеркаптосоединение, которое под действием катализатора дегидратируется и замыкается в тиофеновый цикл. О разложении фурана в процессе реакции судили по образовавшимся побочным продуктам – углеводородам и оксиду углерода.

Косвенным доводом в пользу данной схемы, по мнению автора, являлся факт легкой дегидратации насыщенного гидроксимеркапто-соединения в тетрагидротиофен под действием оксида алюминия [1]. В последующих работах [5–7] по изучению каталитического взаимодействия фурана с H_2S также принималась указанная схема. В пользу протекания реакции через стадию разложения фуранового кольца на Na- и Li-формах цеолитов NaX и NaY и на оксидах V и Mo приводился факт наличия побочных продуктов реакции и обнаруженных по ИК спектрам адсорбированного фурана поверхностных карбонато- и карбоксилато-подобных структур, фрагментов O–C=O и –CH₂–. Согласно [5], на щелочных цеолитах реакция протекает с участием акцепторных центров катализатора, так как с ростом катионной плотности и поляризующего действия катионов процесс облегчается. Об участии катионов Al^{3+} в рециклизации фурана на Al_2O_3 , по мнению авторов [7], свидетельствует то, что с увеличением температуры предварительного прокаливания Al_2O_3 выше 550 °C снижаются как сила и концентрация льюисовских кислотных центров (L-центров), так и активность катализатора.

Предполагается [5–7], что рециклизация фурана в тиофен протекает через стадию образования связи между акцепторным центром катализатора и атомом кислорода фурана, а α -атомы углерода кольца связываются с кислородом поверхности. Авторы работы [7] полагают, что в рециклизации фуранового цикла в тиофеновый участвует H_2S , диссоциативно хемосорбированный на кислотно-основных центрах поверхности Al_2O_3 , но это экспериментально не обосновано. В настоящей работе заключение о механизме каталитической рециклизации фурана в среде H_2S сделано на основании исследования реакции в присутствии катализаторов, различающихся льюисовской кислотностью, и данных об адсорбции H_2S .

Опыты показали, что $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при температуре 250–450 °С проявляет высокую активность в реакции фурана с H_2S с образованием тиофена (табл. 1). Как видно, при постоянной температуре, концентрациях реагентов, мольном отношении H_2S к фурану (M) с увеличением времени реакции растут конверсия фурана (X , %) и выход тиофена (y , моль. %); с повышением температуры скорость реакции увеличивается. При определённых условиях выход тиофена составляет ~100%; побочные продукты (CO и этилен) образуются с выходом 0.3–4.0 моль. %; селективность образования тиофена близка к 100%. При времени контакта, значительно превышающем необходимое для достижения $X = 100\%$, наблюдается увеличение выхода побочных продуктов и, соответственно, снижение выхода тиофена. Низкий выход тиофена ($y = 31\text{--}37\%$) и образование большого количества побочных продуктов на Al_2O_3 в работах Ю. К. Юрьева, вероятно, связаны с проведением реакции при очень большом времени контакта.

Опыты по рециклизации фурана на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при температуре 400 °С при $M \approx 7.0$ показали, что изменение начальной концентрации фурана (c_0 , ммоль/л) не влияет на выход тиофена.

c_0 , ммоль/л	0.7	1.0	1.7	2.6	3.3
y , моль. %	72	70	74	71	73

Это указывает на первый порядок протекания реакции рециклизации фурана в тиофен.

Для сравнения катализаторов по активности проведены опыты на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при 400 °С, $c_0 = 0.6\text{--}0.7$ ммоль/л, $M = 8.0\text{--}7.2$, $X = 30\text{--}90\%$. Активность катализаторов разного состава характеризовали константой скорости реакции первого порядка (k , с^{-1}) (табл. 2).

На поверхности использованных катализаторов практически отсутствовали сильные протонные центры, основные центры (ОЦ) умеренной силы со сродством дейтерия к кислороду поверхности (PA°) = 800–900 кДж/моль и L -центры разной силы и концентрации. Из данных табл. 2 видно, что в присутствии нанесённых на SiO_2 оксидов Cr , Mo , W и на цеолите NaX , имеющих очень слабые L -центры, даже при большой их концентрации, реакция фурана с H_2S протекает с низкой скоростью и $S = 74\text{--}88\%$. Увеличение скорости и достижение S до 100% наблюдается в случае проведения реакции в присутствии алюмооксидных катализаторов.

Т а б л и ц а 1

**Зависимость превращения фурана в среде сероводорода
в присутствии γ - Al_2O_3 от температуры и времени контакта
($c_0 = 0.6\text{--}0.7$ ммоль/л, $M = 6.8\text{--}7.2$)***

τ , с	X , %	S , %	τ , с	X , %	S , %
Т 250 °С			Т 400 °С		
7.4	30	100	1.2	52	100
11.7	52	98	1.7	77	99
14.0	63	95	2.3	98	99
Т 300 °С			Т 420 °С		
2.5	40	99	1.0	56	98
3.6	56	98	1.7	89	99
5.5	91	97	2.1	98	98
Т 350 °С			Т 450 °С		
2.4	53	98	1.0	56	99
4.0	86	99	1.5	82	99
4.6	94	96	1.8	95	96

* τ – время контакта, S – селективность образования тиофена.

Т а б л и ц а 2

**Активность катализаторов в реакции рециклизации фурана в тиофен
(Т 400 °С, $c_0 = 0.6\text{--}0.7$ ммоль/л, $M = 6.8\text{--}7.2$)**

Катализатор	Q_{CO} , кДж/моль	c_L , мкмоль/г	k , с ⁻¹	S , %
$\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$	27	150	0.04	69
$\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$	28	340	0.06	74
WO_3/SiO_2	29	220	0.08	81
NaX	20	2400	0.15	88
$\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	35	280	0.22	96
$\text{Cr}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	36	500	0.32	99
$\text{WO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	37	380	0.45	98
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	34–36 40–55.5	470 142	0.85	99

Среди изученных катализаторов наибольшую активность проявляет γ - Al_2O_3 , имеющий большое содержание сильных L -центров. Полученный результат показывает важность L -центров для процесса образования тиофена из фурана и H_2S .

По ИК спектрам на поверхности исходного γ - Al_2O_3 определяются полосы поглощения от "основных" ($\nu = 3780\text{--}3750$) и "кислых" ($\nu = 3600 \text{ см}^{-1}$) групп ОН. Содержатся ОЦ умеренной силы с $c_{\text{ОЦ}} = 1110$ мкмоль/г и обусловленные присутствием катионов Al^{3+} в значительной концентрации ($c_L = 612$ мкмоль/г) сильных L -центров (с теплотой адсорбции $\text{CO } Q_{\text{CO}} = 34\text{--}56$ кДж/моль).

В ИК спектре газообразного H_2S имеются полосы поглощения от валентных колебаний групп SH ($\nu = 2611, 2682$) и деформационных колебаний групп H-SH ($\nu = 1290 \text{ см}^{-1}$). После напуска на образец катализатора при комнатной температуре газообразного H_2S в количестве 0.6 ммоль в расчёте на 1 г катализатора (что примерно равно концентрации L -центров γ - Al_2O_3) в ИК спектре происходит сдвиг полос поглощения H_2S , соответственно, до $\nu = 2570$ и $\nu = 1334 \text{ см}^{-1}$. Наблюдаются изменения и в ИК спектре групп ОН катализатора: исчезают полосы поглощения групп ОН "основного" характера и возрастает интенсивность полос поглощения $\sim 3550 \text{ см}^{-1}$ – колебаний "кислых" групп ОН. После вакуумирования при комнатной температуре образца с адсорбированным H_2S , найдено, что $c_L = 122$, а $c_{\text{ОЦ}} = 278$ мкмоль/г, т. е. большая часть L -центров и ОЦ (на 75–80%) блокируется при адсорбции H_2S . Напуск газообразного H_2S в количестве 3.2 ммоль/г (примерно монослойное покрытие поверхности) приводит к некоторому увеличению интенсивности полос поглощения, относящихся к поверхностным группам SH и ОН. После вакуумирования образца при 200 °С большая часть L -центров и ОЦ освобождается, возрастает концентрация центров – $c_L = 475$, $c_{\text{ОЦ}} = 820$ мкмоль/г; увеличивается интенсивность полос поглощения в области колебаний "кислых" групп ОН и появляются полосы поглощения от "основных" групп ОН. Симбатное удаление полос поглощения SH и изменение интенсивности полос поглощения групп ОН при термодесорбции свидетельствует о диссоциативной хемосорбции H_2S на γ - Al_2O_3 с участием L -центров и ОЦ катализатора с разрывом одной связи H-S и образованием групп ОН и SH; в небольшой мере, вероятно, происходит также разрыв обеих связей H-S с выделением серы. При дальнейшем увеличении количества напускаемого на образец газообразного H_2S (до 5.2–8.0 ммоль/г) заметных изменений в концентрации кислотно-основных центров катализатора и ИК спектре адсорбированного H_2S не наблюдается, т. е. большая часть H_2S сохраняется в неразложенном виде.

Большинство опытов по рециклизации фурана в тиофен на γ - Al_2O_3 было проведено при большом избытке H_2S по отношению к фурану. При этом количество H_2S в ммоль в расчёте на 1 г катализатора на 1–2 порядка превышало необходимое для монослойного покрытия поверхности. Кроме того, из каталитического эксперимента следует, что активность катализатора увеличивается с ростом M . Например, при 400 °С получены следующие результаты:

M	0.4	2.8	4.1	7.0	11	18	20
$k, \text{ с}^{-1}$	0.03	0.24	0.40	1.0	1.15	1.94	2.3

Эти данные могут служить дополнительным доводом в пользу заключения о протекании реакции рециклизации фурана в тиофен с участием молекулярного H_2S .

Таким образом, из проведённых опытов следует, что L -центрам принадлежит важная роль в активности катализаторов рециклизации фурана в тиофен и в процессе участвует молекулярный H_2S .

Обнаруженные по ИК спектрам поверхностные фрагменты разложенного фурана и наличие побочных продуктов реакции, вероятно, обусловлены длительным взаимодействием субстрата с катализатором. Как показывают проведённые нами опыты по превращению фурана в отсутствие H_2S на $\gamma-Al_2O_3$ при $400\text{ }^\circ C$ и $\tau = 1.5\text{--}4.2$ с фуран претерпевает незначительное разложение с выходом 1–5 моль. % побочных продуктов.

Предположение о том, что при контакте фурана с катализатором возникает связь между L -центром катализатора и атомом кислорода фуранового кольца необосновано. Из квантово-химических расчётов [6] и некоторых экспериментальных данных [8, 9] следует, что фуран на катализаторах адсорбируется плоско, а не перпендикулярно, как это требуется при координации с участием кислорода цикла. Из-за участия в ароматическом сопряжении электронов атома кислорода фурана он обедняется электронами и значительно теряет способность к комплексообразованию с акцепторными центрами. В то же время вследствие ароматического сопряжения α -атомы углерода фурана обогащаются электронами, и это должно облегчать их взаимодействие с акцепторными центрами катализатора. Поэтому представляется более вероятной рециклизация фурана без его предварительного разложения по связи C–O. При контакте фурана с $\gamma-Al_2O_3$ образуется поверхностный комплекс, включающий образование связи между α -атомом углерода фуранового кольца и L -центрами углерода и атомом серы молекулярного сероводорода. При дегидратации этого поверхностного интермедиата выделяется тиофен.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ*

Используют реактивы "ч" и "х. ч.", H_2S (чистота 99.5%) получают каталитическим взаимодействием H_2 и S. Катализатором и носителем является $\gamma-Al_2O_3$ ($S_{уд} = 275\text{ м}^2/г$), приготовленный термообработкой псевдобемитного гидроксида алюминия; в качестве носителя используют также готовый образец диоксида кремния (SiO_2 , $S_{уд} = 330\text{ м}^2/г$). Цеолит NaX – готовый образец. Нанесённые катализаторы готовят пропиткой носителя по влагоёмкости водными растворами вольфрамата аммония, молибдата аммония, нитрата хрома. Образцы сушат на воздухе 12 ч при комнатной температуре, 5 ч при $110\text{ }^\circ C$ и прокаливают 5 ч в токе сухого воздуха при $500\text{ }^\circ C$. Содержание в катализаторе, мас. %: 5 – Cr_2O_3 на SiO_2 и Al_2O_3 ; 10 – MoO_3 и WO_3 на SiO_2 ; WO_3/Al_2O_3 ; 15 – MoO_3/Al_2O_3 .

* В работе участвовали Л. Н. Хайрулина и И. В. Десятов.

ИК спектры снимают на спектрометре Specord 751 R. Кислотно-основные свойства катализаторов определяют методом ИК спектроскопии по адсорбции CO и $CDCl_3$ по известной методике [10]. В кювету вводят: CO при $100\text{--}120\text{ K}$ ($p_{CO} =$

= 30 мм рт. ст.) и жидкий CDCl_3 при 250 К, 1–5 мкл. Силу центров в кДж/моль оценивают: L -центров по теплоте адсорбции CO , основных – по сродству дейтерия CDCl_3 к ОЦ (PA°). Концентрация центров дана в мкмоль в расчёте на 1 г катализатора.

Адсорбцию H_2S на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ исследуют методом ИК спектроскопии. Образец катализатора прессуют в таблетку "толщиной" 10–15 мг/см² и прокаливают 2 ч в вакууме при 400 °С. При комнатной температуре на образец напускают H_2S и записывают ИК спектр. Затем образец без нагрева или при 200 °С вакуумируют 2 ч, после чего определяют силу и концентрацию ОЦ и L -центров.

Опыты по рециклизации фурана в тиофен проводят при атмосферном давлении в проточной установке на стационарном слое катализатора размером 0.25–0.50 мм в условиях отсутствия диффузионных осложнений. Гелий поступает в охлажда- емый сатуратор, заполненный фураном, и после смешения с H_2S – в реактор. Исходную смесь и продукты реакции анализируют на хроматографе ЛХМ-8МД с катарометром (колонка 2 м × 3 мм, фаза Порapak Q + R 1:1). Время контакта равно отношению объёма катализатора (см³) к скорости газового потока (см³/с) при атмосферном давлении и комнатной температуре. Рассчитывают конверсию фурана, выходы продуктов и селективность по тиофену, равную отношению выхода тиофена к конверсии фурана.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ю. К. Юрьев, *Уч. зап. МГУ, Сер. хим.*, вып. 79, 1 (1945).
2. D. Buchholz, F. T. E. Deger, BE Pat. 623801; *Chem. Abstr.*, **59**, 8705 (1963).
3. W. E. Sattich, J. E. Shaw, BE Pat. 1008868; *Chem. Abstr.*, **126**, 59855 (1997).
4. А. В. Машкина, RU Pat. 2263537; *Chem. Abstr.*, **143**, 442438 (2005).
5. К. В. Топчиева, А. А. Кубасов, Ван Дао Тьонг, Н. Когай, *Современные проблемы физической химии*, № 8, 326 (1975).
6. *Контактные реакции фурановых соединений*, под ред. М. В. Шиманской, Зинатне, Рига, 1985, с. 139.
7. Q. Li, Y. Xu, C. Liu, J. Kim, *Catal. Lett.*, **122**, 354 (2008).
8. М. В. Шиманская, Л. О. Голендер, в кн. *Успехи химии фурана*, под ред. Э. Я. Лукевица, Зинатне, Рига, 1978, с. 125.
9. И. Ф. Бельский, В. М. Шостаковский, *Катализ в химии фурана*, Наука, Москва, 1979.
10. Е. А. Паукштис, *Инфракрасная спектроскопия в гетерогенном кислотном катализе*, Наука, Новосибирск, 1992, гл. 1.

*Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН,
Новосибирск 630090, Россия
e-mail: bic@catalysis.ru*

Поступило 14.10.2009