

А. В. Машкина, Л. Г. Сахалтуева

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ГИДРИРОВАНИЕ ТИОФЕНА В ТИОЛАН В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

Гидрирование тиофена в газовой фазе в присутствии сульфидпалладиевого катализатора протекает с образованием тиолана, а также продуктов гидрогенолиза (бутана и сероводорода), которые образуются при разложении тиофена и тиолана. Скорость гидрирования тиофена растет с повышением его содержания в реакционной смеси, а также давления водорода и тормозится тиоланом. Выход тиолана в расчете на прореагировавший тиофен 70–90% при конверсии тиофена 30–60%.

Ключевые слова: тиофен, каталитическое гидрирование.

Каталитическое селективное восстановление тиофенов в имеющие практическое использование тиоланы относительно подробно исследовано в жидкой фазе. Наиболее активными, селективными и устойчивыми катализаторами этого процесса являются сульфиды металлов 8 группы и рения [1–3]. При жидкофазном гидрировании тиофенов существуют затруднения, связанные с выделением катализатора и продуктов из реакционной смеси. Поэтому представляет интерес осуществление свободного от этого недостатка метода гидрирования тиофенов в газовой фазе.

Большинство публикаций, посвященных газофазному гидрированию тиофенов как модельных соединений процессов гидроочистки нефтепродуктов на сульфидах Mo, W, Ni и Co, отмечают, что при гидрировании тиофена в основном происходит его гидрогенолиз с выделением углеводородов, а также сероводорода и лишь в определенных условиях в небольшом количестве образуется тиолан [1, 2, 4, 5]. Для получения последнего более активны никельцеолитные катализаторы, но они быстро дезактивируются в процессе гидрирования [6, 7].

В настоящей работе исследованы закономерности гидрирования тиофена в газовой фазе в присутствии сульфидпалладиевого катализатора.

Опыты по выяснению влияния условий на направление превращения тиофена и скорость гидрирования проводили при 200–260 °С, давлении водорода 0.2–3.1 МПа, начальных концентрациях тиофена (C_0) 0.9–4.9 об.% и различных временах контакта (τ). В продуктах реакции кроме непрореагировавшего тиофена содержались тиолан, сероводород и бутан. Некоторые результаты приведены в таблице. Как видно, при постоянных температуре, давлении водорода и начальной концентрации тиофена с увеличением времени контакта растут конверсия тиофена (X) и выход (Y) продукта гидрогенолиза – H_2S^* , а выход тиолана в расчете на исходный тиофен повышается до некоторого предела, после чего снижается. Катализатор не изменяет начальную активность в течение по крайней мере 70 ч (более длительные испытания не проводились).

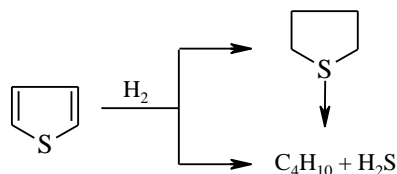
* Здесь и далее указан выход одного из продуктов гидрогенолиза – H_2S , так как во всех случаях в пределах точности эксперимента выходы H_2S и бутана совпадали.

**Гидрирование тиофена в присутствии
сульфидпалладиевого катализатора ($C_0 = 1 \pm 0.1$ об.%)**

Время кон-такта, τ , с	Конверсия, X , %	Выход, Y , мол. %		Селек-тивность по тиолану, S , %	Время кон-такта, τ , с	Конверсия, X , %	Выход, Y , мол. %		Селек-тивность по тиолану, S , %
		тиолан	H_2S				тиолан	H_2S	
240 °C, $P = 0.2$ МПа					240 °C, $P = 3.1$ МПа				
0.3	35	22	12	63	2.1	43	35	6	81
0.6	40	26	15	65	2.4	33	27	7	82
0.9	50	28	21	56	4.5	71	45	24	63
2.0	64	19	43	30	7.8	81	42	38	52
240 °C, $P = 0.5$ МПа					200 °C, $P = 2.1$ МПа				
0.6	40	24	14	60	7.0	20	18	2	90
1.3	51	29	20	57	11.2	33	30	3	91
2.9	65	24	41	37	21.2	46	34	11	74
4.6	69	21	46	30	23.0	60	30	28	50
240 °C, $P = 1.4$ МПа					220 °C, $P = 2.1$ МПа				
0.8	36	24	10	67	5.9	31	26	3	84
1.9	52	35	16	67	8.3	44	37	7	84
5.9	61	37	24	61	10.7	58	38	18	66
9.9	67	37	31	55	22.6	67	32	34	48
240 °C, $P = 1.0$ МПа					240 °C, $P = 2.1$ МПа				
0.6	28	20	6	71	0.4	23	20	3	87
1.3	44	30	15	68	0.9	31	26	4	84
2.0	50	35	16	70	3.0	58	43	14	74
2.9	62	40	20	64	8.0	75	36	40	48
4.4	68	33	34	49	18.0	78	25	52	32
6.9	74	30	32	41	7.5 ^d	59	44	14	75
8.3	8.0	22	57	28	1.0 ^e	52	40	12	76
240 °C, $P = 1.0$ МПа, $C_0 = 2.8-4.9$ об.%					260 °C, $P = 2.1$ МПа				
*8.0 ^a	56	36	18	65	0.6	28	20	6	71
2.0 ^b	27	20	8	74	1.0	40	27	12	68
9.1 ^b	46	35	10	76	1.3	65	31	32	48
6.3 ^c	47	33	12	70	3.5	89	21	66	24

* C_0 , об.‰: 2.8 (a), 3.4 (b), 4.9 (c), 2.3 (d), 3.0 (e).

Селективность по тиолану (S) и H_2S с увеличением степени конверсии тиофена до определенной величины не изменяется; затем селективность по тиолану снижается, а по H_2S – растет (см. таблицу). Эти результаты позволяют заключить, что в исследованных условиях гидрирование тиофена протекает по параллельно-последовательной схеме:



Величина конверсии тиофена, при которой сохраняется постоянство селективности по продуктам, зависит от условий проведения реакции. Например, при 240 °C, $C_0 \sim 1$ об. % постоянство селективности наблюдается до $X = 40-50\%$, и в этом диапазоне она растет с увеличением давления водорода:

P , МПа	0.2	0.5	1.0	1.4	2.1	3.1
S , %	64	66	72	74	82	84

При различных температурах и $P = 2.1$ МПа, $C_0 = 1$ об.% постоянство селективности сохраняется до $X = 30-45\%$, и в этом интервале она снижается с ростом температуры гидрирования:

T , °С	200	220	240	260
S , %	94	90	82	70

С увеличением начальной концентрации тиофена его конверсия и выходы продуктов реакции снижаются (см. в таблице опыты при 240 °С, $P = 1.0$ и 2.1 МПа). Для определения порядков реакции опыты проводили при различных временах контакта и постоянных остальных условиях. По кинетическим кривым определяли время контакта, при котором $X = 50\%$, и рассчитывали среднюю скорость гидрирования тиофена и средние значения варьируемых параметров. Найдено, что при 240 °С и $P = 1$ МПа скорость общего превращения тиофена (W), отнесенная к его текущей концентрации (C), уменьшается с увеличением текущей концентрации тиолана ([ТАН]):

[ТАН], об.%	0.16	0.20	0.31	0.44	0.62	0.70
W/C , ммоль. г ⁻¹ . ч ⁻¹ (об.%) ⁻¹	6.3	4.6	2.93	2.3	1.5	1.0

В тех же условиях скорость общего превращения тиофена (с учетом концентрации тиолана) растет с увеличением текущей концентрации тиофена:

C , об.%	0.6	0.8	1.0	2.0	2.4	3.2	4.0
$W[C]$, ммоль. ч ⁻¹ . г ⁻¹ . об.%	0.5	0.6	0.81	1.6	2.1	2.4	3.2

Увеличение давления водорода в системе способствует повышению скорости общего превращения тиофена, отнесенной к величине $C [ТАН]^{-1}$; при этом также растет селективность по тиолану:

P , МПа	0.2	0.5	1.0	1.4	2.1	3.1
$W/C [ТАН]^{-1}$, ммоль. г ⁻¹ . ч ⁻¹	0.26	0.42	0.61	0.81	1.22	1.65
S , %	56	58	66	68	80	82

Из логарифмических зависимостей скоростей реакции от парциальных давлений компонентов или общего давления водорода установлено, что реакция гидрирования тиофена имеет первый и минус первый порядки в отношении тиофена и тиолана соответственно; порядок по водороду равен 0.7.

Увеличение температуры приводит к росту скорости реакции и снижению селективности по тиолану. Так, при $P = 2.1$ МПа, $C_0 = 1$ об. %, $X = 50\%$ получены следующие результаты:

T , °С	200	220	240	260
$W/C [ТАН]^{-1}$	0.14	0.33	0.78	1.62
S , %	80	76	66	62

Кажущаяся энергия активации реакции гидрирования тиофена равна 83 ± 5 кДж/моль.

Таким образом, установлено, что под действием сульфид-палладиевого катализатора возможно осуществить газофазную реакцию селективного гидрирования тиофена в тиолан. При 200–260 °С, $P = 2.1\text{--}3.1$ МПа и конверсии тиофена 30–40% выход тиолана в расчете на прореагировавший тиофен составляет 80–90%, а при $X = 50\text{--}60\%$ он понижается до 70–75%.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использованные в работе тиофен и тиолан – реактивы чистоты 99%. Катализатор приготовлен пропиткой носителя (аморфный алюмосиликат, содержащий 10 мас.% Al, $S_{уд} = 360$ м²/г) водным солянокислым раствором хлористого палладия с последующей сушкой при 110 °С в течение 5 ч и обработкой H₂S при 150 °С в течение 1 ч. Катализатор с размером частиц 0.25–0.5 мм, что обеспечивало протекание реакции в кинетической области.

Каталитическое гидрирование тиофена в газовой фазе (общая методика). Гидрирование тиофена проводят при повышенном давлении водорода в проточной установке, соединенной с хроматографом. Водород из баллона поступает в заполненный тиофеном термостатированный сатуратор, затем в обогреваемый безынерционной печью реактор с катализатором. Периодически отбирают пробы для хроматографического анализа (хроматограф Цвет-500 с катарометром, колонка 2 м × 3 мм, заполненная Порapak Q+R, 1:1). За время контакта τ принимают отношение объема катализатора (см³) к скорости газа (см³·с⁻¹) при рабочих температуре и давлении. По результатам анализа рассчитывают глубину конверсии тиофена, выходы продуктов реакции в расчете на исходный тиофен, селективность по тиолану и среднюю скорость превращения тиофена в расчете на 1 г катализатора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А. В. Машкина, *Гетерогенный катализ в химии органических соединений серы*, Наука, Новосибирск, 1977.
2. A. V. Mashkina, *Sulfur Rep.*, **10**, 279 (1991).
3. A. Zirka, R. S. Sagitulin, R. M. Masagutov, A. Kh. Sharipov, N. K. Lapina, A. V. Mashkina, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **25**, 171 (1984).
4. M. Zdrzil, *Appl. Catal.*, **4**, 107 (1982).
5. L. V. Manuilova, V. P. Fedin, Yu. V. Mironov, E. M. Moroz, T. V. Pasinkova, V. J. Zaikovskii, T. S. Sukhareva, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **54**, 281 (1995).
6. Н. П. Давидова, П. Ковачева, *Нефтехимия*, **22**, 93 (1982).
7. Т. П. Voskresenskaya, T. S. Sukhareva, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **36**, 307 (1988).

Институт катализа
им. Г. К. Борескова СО РАН,
Новосибирск 630090, Россия
e-mail: root@catalysis.nsk.su

Поступило в редакцию 08.07.99