

УДК 542.97:547.279.1:547.269.1

Перспективные направления переработки алкилмеркаптанов в диалкилсульфиды

А. В. МАШКИНА, В. Н. ЯКОВЛЕВА

*Институт катализа имени Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН, проспект Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск 630090 (Россия)**E-mail: A.V.Mashkina@catalysis.nsk.su*

(Поступила 22.01.2001; после доработки 01.02.2001)

Аннотация

Исследованы закономерности каталитического превращения алкилмеркаптанов при атмосферном давлении и умеренной температуре. В инертной среде на кислотно-основных катализаторах алкилмеркаптаны конденсируются, давая симметричные диалкилсульфиды, а при их взаимодействии с метанолом образуются метилалкилсульфиды; побочно протекают реакции, приводящие к диметилсульфиду, H_2S и алкенам. Наиболее активны и селективны в реакциях образования диалкилсульфидов алкомоксидные катализаторы.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы увеличился объем добычи меркаптансодержащих газоконденсатов и нефтей. Содержащиеся в них низкомолекулярные алкилмеркаптаны (C_1-C_4) являются высокотоксичными, коррозионно-агрессивными, дурнопахнущими веществами, что затрудняет практическое использование углеводородных смесей. Поэтому указанные природные продукты подвергают очистке: например, проводят каталитическое окисление меркаптанов кислородом в дисульфиды [1], которые применяют для активации катализаторов гидроочистки. Удаление меркаптанов из углеводородсодержащих смесей производят также с помощью щелочной экстракции [2]; показана перспективность применения выделенных меркаптанов, но в настоящее время они не используются.

Между тем на основе низших меркаптанов могут быть получены более ценные диалкилсульфиды. Переработку низших алкилмеркаптанов в диалкилсульфиды целесообразно проводить гетерогенно-каталитическим методом. Известно, что в присутствии твердых катализаторов (цеолиты, оксиды Al, Fe, Cu, Pd, Ni) происходят конденсация некото-

рых меркаптанов до симметричных сульфидов [3–5] или их взаимодействие со спиртами с образованием смешанных сульфидов [3, 6]. Отмечается, что указанные реакции осложняются процессами крекинга. Однако не выявлены зависимости активности катализаторов от их свойств, мало исследовано влияние условий проведения реакции на показатели процесса, не установлена зависимость скорости образования диалкилсульфидов от строения меркаптанов.

В настоящей работе исследовано превращение некоторых низших меркаптанов на различных катализаторах в инертной среде и в присутствии метанола, установлена зависимость активности и селективности катализаторов от кислотно-основных свойств поверхности, на основе кинетических данных определена реакционная способность индивидуальных меркаптанов, найдены пути образования продуктов и условия осуществления полного превращения смеси меркаптанов в диалкилсульфиды.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

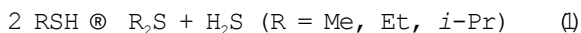
В работе использованы этилмеркаптан (ЭМ), изопропилмеркаптан (ИПМ), диметилсульфид (ДМС), диэтилсульфид (ДЭС), диизопропил-

сульфид (ДИПС) квалификации ч., метанол - х.ч. Метилмеркаптан (ММ) получен разложением сульфата метилизотиомочевины щелочью. Катализаторы и их кислотно-основные характеристики описаны ранее [7, 8]. Опыты по каталитическому превращению алкилмеркаптанов проводили при атмосферном давлении на проточной установке с хроматографическим анализом продуктов реакции. За время контакта (t , с) принимали отношение объема катализатора ($см^3$) к скорости газового потока ($см^3/с$) при комнатной температуре и атмосферном давлении. По результатам анализа рассчитывали конверсию исходного вещества (x), выход продуктов (y), селективность ($S = y/x$) и скорость реакции превращения меркаптана в расчете на 1 г катализатора ($Kт$) (w).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследованы закономерности каталитического превращения ММ, ЭМ и ИПМ в диалкилсульфиды как в инертной среде, так и в присутствии метанола при различных температурах и временах контакта.

В среде гелия при $T > 200$ °С в присутствии катализаторов различного состава протекала реакция конденсации алкилмеркаптана с образованием симметричного диалкилсульфида и сероводорода:



Эта реакция обратима [4]. Расчеты показывают, что значения равновесной глубины превращения (x_p) ММ, ЭМ и ИПМ при определенной T близки (при $T = 227$ °С $x_p = 74, 73$ и 69 % соответственно), а с повышением

T наблюдается некоторое их снижение (при $T = 427$ °С $x_p = 67, 66$ и 62 % соответственно).

Исследована конденсация ММ в присутствии различных катализаторов при $T = 200-350$ °С. Реакция на катализаторах H_3PO_4/SiO_2 , $HNaY$, NaX , WO_3/SiO_2 , Cr_2O_3/SiO_2 проходила при большом времени контакта и сопровождалась выделением метана при $x < x_p$, что приводило к снижению селективности образования ДМС. На ряде катализаторов (Al_2O_3 без добавок и модифицированный Hf , H_2SO_4 , оксидами Mo , Cr , Na , а также нанесенная на SiO_2 кремневольфрамовая кислота, $HSiW/SiO_2$) не происходила деструкция ММ, селективность образования ДМС была равна 100 % даже при x_p (табл. 1). При более высокой температуре выделялся метан, причем его выход повышался с увеличением времени контакта и температуры, но даже при $T = 500$ °С, $x = 90$ % от равновесной величины селективность образования ДМС не падала ниже 95 %.

Сравнение катализаторов по активности и селективности в превращении ММ выполнено в кинетической области при $T = 350$ °С, $[MM]$ в гелии 2 ммоль/л. Для каждого катализатора находили зависимость x от t и S от x и рассчитывали скорость превращения ММ и селективность образования ДМС при $x = 20$ %, что составляет ~ 30% от x_p . Данные по активности и селективности катализаторов приведены в табл. 2. На катализаторе H_3PO_4/SiO_2 , имеющем только слабые протонные центры (ПЦ) (средство к протону $PA^* = 1300$ кДж/моль), реакция протекала с малой скоростью. Увеличение силы ПЦ до $PA^* = \sim 1200$ кДж/моль ($HSiW/SiO_2$, $HNaY$) способствовало повышению скорости реакции примерно в 20 раз. На катализаторах Cr_2O_3/SiO_2 , WO_3/SiO_2 , NaX , содержащих относительно

ТАБЛИЦА 1

Влияние конверсии алкилмеркаптана на селективность образования диалкилсульфидов на катализаторе ИКТ-37-5 при $T = 350$ °С, %

x , %	Конденсация меркаптанов			Реакция меркаптанов с метанолом		
	М М	Э М	И П М	М М	Э М	И П М
10	100	100	40	100	100	67
20	100	100	27	100	100	62
50	100	90	2	100	86	34
70	100	74	0	99	65	22

ТАБЛИЦА 2

Активность катализаторов в реакции конденсации ММ в ДМС и его реакции с метанолом при $T = 350 \text{ }^\circ\text{C}$

Катализатор	w , ммоль/(чж Кт)		Катализатор	w , ммоль/(чж Кт)	
	Конденсация ММ *	Реакция ММ с метанолом**		Конденсация ММ *	Реакция ММ с метанолом**
$\text{H}_3\text{PO}_4/\text{SiO}_2$	0.3	0.5	$\text{g-Al}_2\text{O}_3$	750	160
HSiW/SiO_2	7.0	3.5	$\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$	380	54
HNaY	6.0	7.3	$\text{HF/Al}_2\text{O}_3$	325	46
NaX	8.0	3.8	$\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	540	200
WO_3/SiO_2	5.5	6.0	$\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	400	185
$\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$	4.3	4.2	$\text{Na/Al}_2\text{O}_3$	10	12

* [ММ] = 2 ммоль/л, $x = 20 \text{ } \%$.

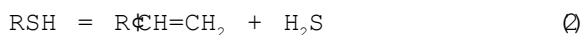
** [ММ] = 1.7 ммоль/л, $[\text{CH}_3\text{OH}] = 3.2 \text{ ммоль/л}$, $x = 50 \text{ } \%$.

слабые льюисовские кислотные центры (ЛКЦ) с теплотой адсорбции CO (Q_{co}) 20–28 кДж/моль и небольшое количество сильных ПЦ с $PA^* < 1300 \text{ кДж/моль}$, конденсация ММ происходила со скоростью, сопоставимой со скоростью реакции на протонодонорных катализаторах. Аллюмооксидные катализаторы (Al_2O_3 без добавок и модифицированный кислотами или оксидами Mo , Cr , W) содержат преимущественно сильные ЛКЦ с $Q_{\text{co}} = 34\text{--}42 \text{ кДж/моль}$. Скорость реакции на них по сравнению с протонодонорными катализаторами увеличилась в 50–100 раз. Уменьшение силы ЛКЦ приводит к снижению скорости реакции: например, на Al_2O_3 ($Q_{\text{co}} = 34 \text{ кДж/моль}$), 0.3 % $\text{NaOH/Al}_2\text{O}_3$ ($Q_{\text{co}} = 29 \text{ кДж/моль}$), 2 % $\text{NaOH/Al}_2\text{O}_3$ ($Q_{\text{co}} = 20 \text{ кДж/моль}$) $w = 1440, 120$ и 4 ммоль(чж Кт) соответственно.

Но для протекания реакции необходимо наличие в катализаторе не только кислотных, но и основных центров (ОЦ) достаточной силы. Так, активность Al_2O_3 без добавок была выше, чем у содержащего кислотные добавки, так как введение последних приводит к снижению основности катализатора. Таким образом, можно заключить, что активность катализатора в конденсации ММ в ДМС зависит от присутствия в нем сопряженных кислотно-основных центров, при этом сочетание ОЦ умеренной силы с сильными ЛКЦ более благоприятно, чем их сочетание с ПЦ. Этим условиям отвечают аллюмооксидные катализаторы, в частности катализатор ИКТ-37-5, разработанный нами совместно с ОАО "Катализатор" и представляющий собой

оксид алюминия, модифицированный соединениями элементов 6-й группы Периодической системы.

В присутствии катализатора ИКТ-37-5 протекала также конденсация ЭМ и ИПМ по реакции (1). При постоянной температуре с увеличением времени контакта росла конверсия меркаптана, выход диалкилсульфида также повышался до некоторого предела, после чего снижался (рис. 1, 2), селективность по сульфиду с ростом конверсии меркаптана уменьшалась (см. табл. 1). Было найдено, что при $T = 280\text{--}350 \text{ }^\circ\text{C}$ селективность образования ДЭС из ЭМ была равна 100 % до $x = 30\text{--}35 \text{ } \%$, но снижалась при большей конверсии. При этой же температуре наблюдался низкий выход ДИПС из ИПМ, а селективность образования ДИПС была значительно ниже x_p : так, $S = 35 \text{ } \%$ при $x = 10 \text{ } \%$ и $S = 10 \text{ } \%$ при $x = 40 \text{ } \%$. Снижение селективности образования диалкилсульфидов можно объяснить разложением как исходного меркаптана, так и образовавшегося диалкилсульфида:



($\text{R} = \text{Et}, i\text{-Pr}, \phi = \text{H}, \text{Me}$)

Побочные продукты в случае конденсации ЭМ образуются в основном вследствие разложения ДЭС по реакции (3), а в случае конденсации ИПМ – также в результате разложения исходного ИПМ по реакции (2). Скорость общего превращения ИПМ была примерно в 2 раза выше, чем ММ и ЭМ, но по

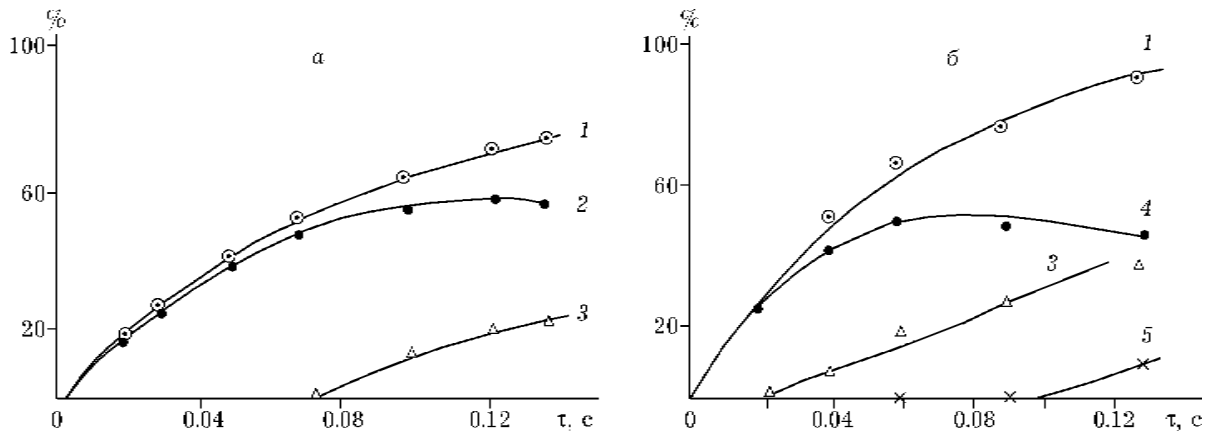


Рис. 1. Влияние времени контакта на конверсию ЭМ (1), выходы ДЭС (2), этилена (3), метилэтилсульфида (4) и ДМС (5) в процессе превращения ЭМ в гелии (а) и в присутствии метанола (б) на катализаторе ИКТ-37-5 при $T = 350$ °С.

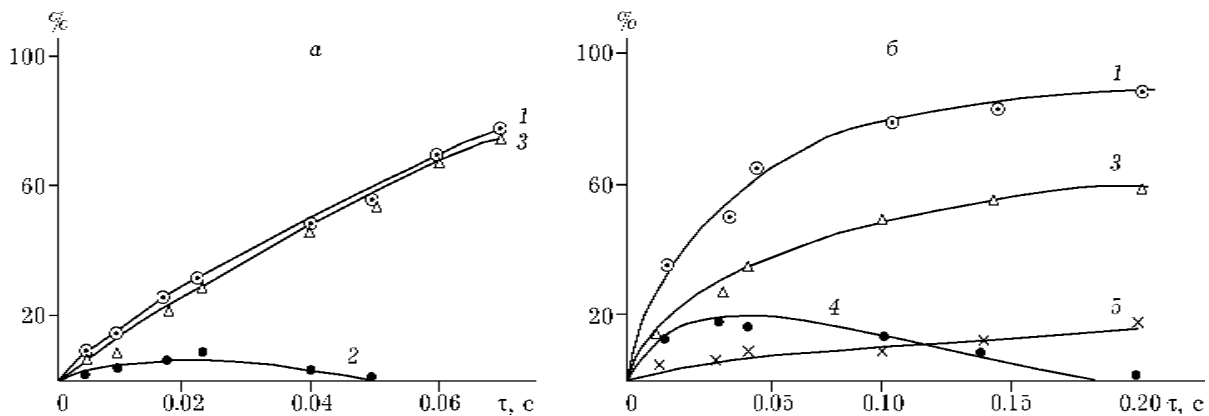


Рис. 2. Влияние времени контакта на конверсию ИПМ (1), выходы ДИПС (2), пропилена (3), метилизопропилсульфида (4) и ДМС (5) в процессе превращения ИПМ в гелии (а) и в присутствии метанола (б) на катализаторе ИКТ-37-5 при $T = 350$ °С.

селективности образования сульфида ИПМ значительно им уступал (табл. 3).

Учитывая адсорбционные данные [7], можно предположить, что в присутствии алюмооксидного катализатора реакция протекает на парных кислотно-основных центрах. В результате диссоциативной хемосорбции меркаптана на этих центрах, так же, как и в случае спиртов [8], поверхность катализатора алкоксилируется. Взаимодействие RO-групп со второй молекулой меркаптана, активированной на основном центре, приводит к симметричному диалкилсульфиду. Процесс элиминирования алкена и H_2S протекает через стадию образования RS-групп на сильных кислотных центрах и их последующего превращения на основных центрах [7].

В смеси, содержащей 1.7 ммоль/л ММ, 0.33 ммоль/л ЭМ и 0.37 ммоль/л ИПМ в гелии, конверсия ММ при $T = 350$ °С была в 1.8 раза ниже, чем чистого ММ. Конверсия ЭМ или ИПМ при добавке к ним ММ (молярная доля ~ 20 %) снижалась в 1.7–2 раза по сравнению с индивидуальными меркаптанами. В то же время селективность образования сульфидов в случае превращения смеси меркаптанов была такой же, как и для чистых меркаптанов. Найдено, что использование метана вместо гелия не влияет на скорость реакции. Это делает возможным получение диалкилсульфидов путем конденсации низших алкилмеркаптанов, содержащихся в природном газе. Но процесс конденсации меркаптанов в среде инертного газа ограничен равновесием

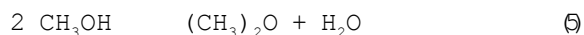
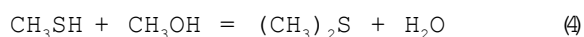
ТАБЛИЦА 3

Реакционная способность алкилмеркаптанов в присутствии катализатора ИКТ-37-5 ($T = 350\text{ }^{\circ}\text{C}$, концентрация меркаптанов ~ 1.7 ммоль/л, $x = 35\%$)

Меркаптан	Конденсация меркаптана		Реакция меркаптана с метанолом	
	w, ммоль/(чж Кт)	S, %	w, ммоль/(чж Кт)	S, %
М М	90	100	110	100
Э М	95	95	143	100
И П М	178	10	238	50

[4], поэтому в серосодержащих продуктах реакции наряду с диалкилсульфидами присутствуют непрореагировавший меркаптан и H_2S , которые необходимо утилизировать. В случае превращения гомологов ММ в продуктах реакции содержатся также алкены.

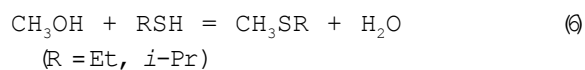
С целью создания безотходного процесса мы провели опыты по превращению меркаптанов в присутствии метанола. На различных катализаторах при $T = 350\text{ }^{\circ}\text{C}$ в смеси ММ (1.7 ммоль/л) и метанола (3.2 ммоль/л) образовывались ДМС и вода, побочным продуктом являлся диметиловый эфир (ДМЭ). При различном времени контакта выход ДМС в расчете на исходный ММ составлял 100 %, а в расчете на метанол был ниже 100 % вследствие частичной дегидратации метанола в ДМЭ. Зависимость селективности от конверсии (см. табл. 1) показывает, что ДМЭ и ДМС образовывались по независимым маршрутам:



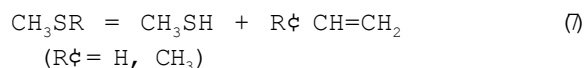
Кроме того, на катализаторах HNaY и $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ образовывались оксиды углерода с суммарным выходом 4–11 % и метан с выходом 1–4 % (молярная доля), являющиеся продуктами разложения ДМЭ. Так же, как и в случае реакции конденсации ММ, при его взаимодействии с метанолом наблюдалась зависимость активности катализаторов от их кислотно-основных характеристик (см. табл. 2). На катализаторах, содержащих преимущественно ПЦ или слабые ЛКЦ, скорость реакции была невелика (3.5–7.3 ммоль/(чж Кт)), на алюмооксидных катализаторах она повышалась на 2 порядка.

Реакция ЭМ и ИПМ с метанолом в присутствии алюмооксидного катализатора происходила быстрее, чем у ММ, но менее се-

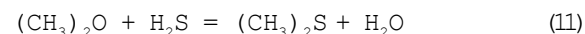
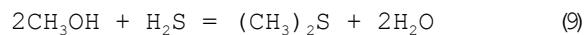
лективно. По сравнению с реакцией конденсации взаимодействие алкилмеркаптанов с метанолом протекало с большей скоростью и избирательнее (см. табл. 3). Процесс превращения ЭМ и ИПМ в присутствии метанола более сложен, чем превращение ММ. Первичным продуктом взаимодействия ЭМ или ИПМ с метанолом является метилалкилсульфид:



Он разлагается с выделением алкена и ММ:



В результате конденсации исходного меркаптана и образовавшегося ММ по уравнению (1) получают симметричные диалкилсульфиды. Процесс может осложняться образованием ДМЭ по реакции (5) и выделением алкена и H_2S из исходного меркаптана и возникшего диалкилсульфида по реакциям (2), (3). Дальнейшее взаимодействие метанола с ММ по реакции (4) приведет к ДМС. Выделяющийся H_2S реагирует с метанолом и ДМЭ, давая ММ и ДМС:



Таким образом, реакция метанола с ЭМ и ИПМ приводит к образованию смеси сульфидов (метилалкил- и симметричных диалкилсульфидов), среди которых преобладает ДМС.

С целью нахождения условий полного взаимодействия H_2S с метанолом исследовано влияние мольного соотношения метанола и

ТАБЛИЦА 4

Влияние соотношения $\text{CH}_3\text{OH} : \text{H}_2\text{S}$ на показатели процесса взаимодействия метанола с H_2S на катализаторе ИКТ-37-5 ($T = 350^\circ\text{C}$, $[\text{H}_2\text{S}] = 1.2\text{--}1.3$ ммоль/л)

$\text{CH}_3\text{OH} : \text{H}_2\text{S}$	x, %		Выход, %		
	H_2S	CH_3OH	ММ *	ДМС *	ДМЭ **
		$t = 0.12\text{--}0.14$ с			
1.7	35	90	7	28	54
1.9	40	93	8	32	54
3.3	48	85	5	43	58
		$t = 1.5\text{--}1.6$ с			
1.5	100	100	10	90	0.1
1.8	100	96	6	93	0.2
3.3	100	100	0.5	100	38

* Молярная доля в расчете на H_2S .

** Молярная доля в расчете на CH_3OH .

H_2S на показатели процесса в присутствии алюмооксидного катализатора. Установлено (табл. 4), что при постоянном соотношении метанол/ H_2S их конверсия растет с увеличением t . При небольшом времени контакта ($t = 0.12\text{--}0.14$ с) изменение мольного соотношения реагентов от 1.7 до 3.3 мало сказывалось на конверсии H_2S и на выходе ММ и ДМС, но значительная часть метанола превращалась в ДМЭ. При большом времени контакта ($t = 1.5\text{--}1.6$ с) с изменением соотношения метанол/ H_2S в пределах 1.5–3.3 $x = 100\%$, выход ММ уменьшался, а ДМС – возрастал. При соотношении реагентов менее 2:1 ДМЭ почти не образовывался, но при большем соотношении он появлялся. Для получения максимального выхода ДМС при взаимодействии метанола и H_2S на алюмооксидном катализаторе их соотношение должно быть $\sim 2 : 1$. Добавка к смеси ММ с метанолом ЭМ или ИПМ (молярная доля 20 % по отношению к взятому ММ) приводила к снижению степени превращения в 1.7–2 раза. Примерно так же уменьшается конверсия ЭМ или ИПМ при добавке к ним ММ (молярная доля 20 %). Селективность образования диалкилсульфидов при этом оставалась практически такой же, как и при превращении индивидуальных меркаптанов.

В присутствии метанола механизм превращения меркаптанов в диалкилсульфиды, вероятно, аналогичен постулированному для реакции конденсации, но в начальной стадии происходит метоксилирование поверхности в

основном с участием метанола, легко претерпевающей диссоциативную хемосорбцию [7]. Затем образовавшиеся CH_3O -группы реагируют с активированным на основном центре меркаптаном с образованием метилалкилсульфида. Метоксилирование поверхности происходит легко, что способствует увеличению скорости образования диалкилсульфида. Повышенная селективность его образования объясняется покрытием большей части поверхности относительно стабильными CH_3O -группами, что затрудняет разложение алкилмеркаптана.

Алюмооксидный катализатор ИКТ-37-5 активен как в процессе конденсации алкилмеркаптанов, так и при взаимодействии меркаптанов с метанолом. В присутствии данного катализатора процесс получения диалкилсульфидов целесообразно осуществлять при $T = 350^\circ\text{C}$ в последовательно соединенных реакторах: в первом реакторе в среде инертного газа проводить конденсацию меркаптанов, а во втором – реакцию метанола с непрореагировавшими меркаптанами и образовавшимся H_2S . Например, нами был проведен следующий опыт. При $T = 350^\circ\text{C}$ в присутствии катализатора ИКТ-37-5 с размером зерен 0.25–0.5 мм через первый реактор при $t = 0.8$ с пропустили смесь 2.7 ммоль/л ММ, 0.5 ммоль/л ЭМ и 0.48 ммоль/л ИПМ в гелии. К выходящим из первого реактора газообразным продуктам, включающим непрореагировавшие меркаптаны и образовавшийся H_2S ,

симметричные диалкилсульфиды и олефины, добавили газообразный метанол и смесь пропустили через второй реактор с катализатором при $T = 350$ °С, $t = 2$ с. В этих условиях достигалось полное превращение исходных алкилмеркаптанов и метанола. В продуктах реакции отсутствовали H_2S и ДМЭ, содержались диалкилсульфиды (ДЭС и метилэтилсульфиды), выход которых в расчете на исходный ЭМ составил 32 и 27 % (молярная доля) соответственно; ДИПС и метилизопропилсульфид (молярная доля 8 и 5 % соответственно в расчете на исходный ИПМ) а также ДМС (молярная доля 117 % в расчете на исходный ММ; дополнительный ДМС, видимо, получился по реакции метанола и ДМЭ с образовавшимся H_2S).

Приведенные результаты позволяют заключить, что в найденных нами условиях можно получать смеси симметричных и метилалкилсульфидов, при этом повышенный выход метилалкилсульфидов будет наблюдаться в случае переработки меркаптанов нормального строения. Такая смесь низших алкилмер-

каптанов нормального строения содержится в "эффлюгент-газе", вырабатываемом на Оренбургском ГПЗ, и эти меркаптаны можно перерабатывать по предлагаемому нами способу. Полученная при этом смесь диалкилсульфидов может найти практическое применение в качестве одоранта, флотореагента и исходного сырья для синтеза биологически активных веществ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 А.М. Мазгаров, А.Ф. Вильданов, *Нефтехимия*, 39 (1999) 371.
- 2 Р.Д. Оболенцев, Е.А. Макова, А.И. Воробьева, Ф.И. Ибрагимова, Там же, 10 (1970) 586.
- 3 E.E. Reid, *Chemistry of Bivalent Sulfur*, Chemical Publ., New York, 1960, Vol. 2, p. 16.
- 4 M. Miki, T. Ito, K. Nomura, N. Mitsui, *J. Soc. Organ. Synth.*, 24 (1966) 482.
- 5 Y.K. Al-Haidary, J.M. Saleh, *J. Chem. Soc. Farad. Trans.1*, 84 (1988) 3043.
- 6 М.К. Гаджиев, Н.М. Небиеридзе, Тез. докл. 17-й Всесоюз. конф. "Синтез и реакционная способность органических соединений серы", Тбилиси, 1989, с. 177.
- 7 А.В. Машкина, *Sulfur Rep.*, 10 (1991) 279.
- 8 А.В. Машкина, *Успехи химии*, 64 (1995) 1210.