

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ НЕФТЯНЫХ ДИАЛКИЛДИСУЛЬФИДОВ В ДИАЛКИЛСУЛЬФИДЫ

© 2018 г. А. В. Машкина¹, *, Л. Н. Хайрулина¹

¹Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия

*E-mail: amash@catalysis.ru

Поступила в редакцию 25.05.2017 г.

Смесь низших диалкилдисульфидов ($R = C_1-C_2$), полученная при демеркаптанизации нефтепродуктов, под действием твердых кислотных катализаторов превращается в алкантиолы и диалкилсульфиды. В среде гелия основными продуктами реакции являются метан- и этантиолы; селективность по сумме диалкилсульфидов составляет менее 20%. В смеси дисульфидов с метанолом основными продуктами реакции являются диметил-, метилэтил- и диэтилсульфиды, суммарная селективность которых достигает 98%.

Ключевые слова: диметилдисульфид, метилэтилдисульфид, диэтилдисульфид, метантиол, этантиол, диметилсульфид, метилэтилсульфид, сероводород, катализаторы.

DOI: 10.1134/S0028242118040159

При добыче, переработке, транспортировке и хранении меркаптансодержащих нефтей, нефтепродуктов и газоконденсатов возникает ряд экологических и технологических проблем, в связи с чем эти продукты подвергают демеркаптанизации. Наиболее часто при сероочистке используют окислительные методы, при которых алкилмеркаптаны превращаются в диалкилдисульфиды [1]. В продуктах сероочистки содержатся низшие диалкилдисульфиды, преобладают метил- и этилсодержащие дисульфиды. Смесь выделенных диалкилдисульфидов, так называемое “дисульфидное масло” (ДСМ), в настоящее время находит ограниченное применение – для сульфидирования катализаторов гидроочистки, в качестве одорантов газов и ингибиторов в процессах пиролиза углеводородов. Значительную часть дисульфидов сжигают, при этом выделяются загрязняющие атмосферу соединения [2, 3]. Между тем низшие диалкилдисульфиды можно использовать для синтеза различных ценных серосодержащих соединений, в частности, диалкилсульфидов, являющихся флотореагентами, одорантами, исходными для получения лекарственных препаратов. Опубликованы работы по превращению индивидуальных диалкилдисульфидов в алкантиолы, диалкилсульфиды, тиофены, сульфоксиды, сульфоны [4]. Подробно исследовано превращение диметилдисульфида в диметилсульфид в инертной среде и в смеси с метанолом в присутствии катализаторов, различающихся типом, силой и концентрацией кислотных и основных центров [5, 6]. Установлено, что наиболее активными в образо-

вании диметилсульфида являются катализаторы, содержащие на поверхности сильные кислотные центры и основные центры умеренной силы. Работы, посвященные получению диалкилсульфидов из нефтяных дисульфидов, в литературе отсутствуют.

Настоящая работа выполнена с целью установления принципиальной возможности получения диалкилсульфидов путем превращения смеси нефтяных дисульфидов в присутствии ряда тех же катализаторов, что и в реакции индивидуального диметилдисульфида.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Индивидуальные вещества – реактивы марки “ч”. “Дисульфидное масло” (ДСМ) – смесь диалкилдисульфидов, полученная при окислительной демеркаптанизации нефтепродуктов на Ново-Уфимском НПЗ, состава: 34 мас. % диметилдисульфида, 50 мас. % метилэтилдисульфида, 16 мас. % диэтилдисульфида.

Катализаторами и носителями были готовые образцы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($S_{\text{уд}} = 275 \text{ м}^2/\text{г}$), SiO_2 ($S_{\text{уд}} = 260 \text{ м}^2/\text{г}$), высококремнеземный цеолит в водородной форме HZSM-5 ($\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 34$; $S_{\text{уд}} = 500 \text{ м}^2/\text{г}$). Перед употреблением указанные образцы прокаливали в токе сухого воздуха в течение 5 ч при 500–530°C. Нанесенные катализаторы готовили методом пропитки по влагоемкости предварительно прокаленных носителей с использованием водных растворов гидроксида натрия, оксида

Таблица 1. Активность катализаторов в превращении “дисульфидного масла” в гелии при 350°C. Начальная концентрация ДСМ 3.0 об. %, конверсия ДСМ равна 70%

Катализатор	Скорость превращения ДСМ, ммоль/г ч	Выход, мол. %					Селективность, % по сумме сульфидов
		(CH ₃) ₂ S	CH ₃ SC ₂ H ₅	CH ₃ SH	C ₂ H ₅ SH	H ₂ S	
Na/Al ₂ O ₃	5.8	5	0	34	24	7	7
SiO ₂	0.8	1	1'	45	10	12	3
Cr/SiO ₂	2.8	2	2	40	14	11	6
HZSM-5	1.9	3	1	45	13	7	6
Cr/Al ₂ O ₃	2.4	6	1	41	15	6	10
γ-Al ₂ O ₃	3.2	10	3	43	9	3	19

хрома. Пропитанные образцы сушили на воздухе при 110°C в течение 5 ч и подвергали термообработке в течение 5 ч. Содержание в катализаторе, мас. %: натрия 1.7, оксида хрома 2.5%.

Кислотно-основные свойства катализаторов были определены ранее по ИК-спектрам адсорбированных молекул-зондов [7, 8]. Силу центров (кДж/моль) определяли: протонных центров по сродству протона к пиридину (РА^к), льюисовских кислотных центров по теплоте адсорбции СО (Q_{СО}), основных центров по сродству дейтерия CDCl₃ к основному центру (РА^о). Концентрация центров (С) дана в мкмоль/м².

Каталитические опыты проводили при атмосферном давлении в проточной установке на неподвижном слое катализатора с размером зерен 0.25–0.50 мм. Всю систему термостатировали. Реагенты помещали в сатураторы и подавали гелий из баллона. Насыщенный реагентами газ направляли в нагретый до определенной температуры реактор с катализатором. Опыт проводили в течение ~2 ч. Для анализа газообразных продуктов реакции периодически отбирали пробы.

Идентификацию продуктов реакции осуществляли хромато-масс-спектрометрическим методом на приборе Agilent 7000 GC/MS Triple Quad на капиллярной колонке (30 м × 0.25 мм), заполненной фазой HP-5MS. Результатом анализа являлось среднее значение величин из 2–3 отборов, расхождение между результатами не превышало 10%. Количественный анализ продуктов выполняли на хроматографе ЛХМ-8МД с катарометром (колонка 2 м × 3 мм, заполненная фазой Порапак (Q + R (1 : 1), газ-носитель – гелий). Время контакта (τ, с) равно отношению объема катализатора (см³) к скорости газового потока (см³/с) при комнатной температуре и атмосферном давлении. По результатам анализа рассчитывали общую конверсию дисульфидов (в %) по отношению прореагировавшего ДСМ к начальному суммарному содержанию дисульфидов. Конвер-

сию отдельных диалкилдисульфидов (в %) определяли по отношению концентрации прореагировавшего дисульфида к его начальному содержанию в ДСМ. Выходы определенного продукта реакции (в мол. %) определяли по отношению концентрации образовавшегося продукта к начальной суммарной концентрации ДСМ. Селективность образования продукта – по отношению его выхода к общей конверсии ДСМ. Скорость превращения выражена в ммоль ДСМ в расчете на 1 г катализатора в час.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В среде гелия при 350°C под действием катализаторов с различным типом, силой и концентрацией кислотных и основных центров проводили опыты по превращению ДСМ. Для каждого катализатора определяли влияние времени контакта на конверсию дисульфидов и выходы продуктов реакции. По кинетическим кривым находили время контакта, при котором конверсия ДСМ составляла 70%, и рассчитывали скорость реакции и выходы продуктов. Некоторые результаты приведены в табл. 1.

В присутствии катализатора Na/Al₂O₃, в котором нет протонных центров, но содержатся слабые льюисовские кислотные центры (Q_{СО} = 18–20 кДж/моль, С = 3 мкмоль/м²) и сильные основные центры (РА^о = 830–960 кДж/моль, С = 3.8 мкмоль/м²), превращение ДСМ протекало с высокой скоростью, но в продуктах реакции сохранились в основном алкантиолы и сероводород, а диалкилсульфиды образовывались с небольшим выходом. На поверхности остальных исследованных нами катализаторов содержались основные центры средней силы (РА^о = 800–900, С = 1–2 мкмоль/м²) и кислотные центры. В присутствии этих катализаторов образовывались диалкилсульфиды, алкантиолы и сероводород, их соотношение зависело от силы и концентрации

Таблица 2. Превращение “дисульфидного масла” в среде гелия на катализаторе γ -Al₂O₃

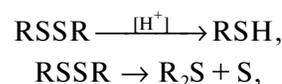
τ , с	Конверсия ДСМ, %	Выход, мол. %						Селективность, % по сумме диалкилсульфидов
		H ₂ S	CH ₃ SH	C ₂ H ₅ SH	(CH ₃) ₂ S	CH ₃ SC ₂ H ₅	(C ₂ H ₅) ₂ S	
Температура 250°C								
1.1	30	1.1	12	8	8	0.2	0.1	22
1.8	55	2.0	21	18	12	1.3	0.3	24
2.8	78	2.5	32	22	18	3.0	0.5	22
3.6	87	3.4	35	24	20	4.1	0.9	30
4,2	94	4.0	38	26	21	4.0	1.2	28
Температура 350°C								
0.2	28	1.0	20	2	3	0.6	0.3	14
0.4	55	2.0	35	8	8	1.5	0.3	28
0.5	68	3.2	43	9	10	3.1	0.5	20
0.7	81	4.4	52	10	11	2.2	0.9	11
1.0	95	7.1	53	16	14	3.2	1.1	19

кислотных центров. Как видно из табл. 1, на катализаторе SiO₂ со слабыми протонными центрами ($PA^k = 1300$ кДж/моль, $C = 2.8$ мкмоль/м²) ДСМ превращался с низкой скоростью и небольшой селективностью по диалкилсульфидам. Под действием катализатора Cr/SiO₂, имеющего сильные протонные центры ($PA^k < 1200$ кДж/моль, $C = 0.25$ мкмоль/м²) и слабые льюисовские кислотные центры ($Q_{CO} = 28$ кДж/моль, $C = 0.4$ мкмоль, м²), преимущественно образовывались алкантиолы. Также неселективными по сульфидам были Cr/Al₂O₃, содержащий сильные протонные центры ($PA^k = 1245$ кДж/моль, $C = 0.15$ мкмоль/м²) и сильные льюисовские кислотные центры ($Q_{CO} = 36$ кДж/моль, $C = 24$ мкмоль/м²) и высококремнеземистый цеолит HZSM-5 имеющий сильные протонные центры ($PA^k = 1170$ и $42-54$ кДж/моль, $C = 0.33-0.013$ мкмоль/м²) и сильные льюисовские кислотные центры ($Q_{CO} = 33-37$ и $42-54$ кДж/моль, $C = 0.16$ и 0.13 мкмоль/м²). Несколько более селективно протекала реакция на γ -Al₂O₃, имеющего очень небольшое количество сильных протонных центров ($PA^k = 1170-1270$ кДж/моль, $C = 0.03$ мкмоль/м²) и много сильных льюисовских кислотных центров ($Q_{CO} = 32-34$ и $41-56$ кДж/моль, $C = 2.2$ и 0.2 мкмоль м²). Суммарная селективность на γ -Al₂O₃ по диалкилсульфидам составляла около 20%.

Для выяснения влияния условий на превращение ДСМ в среде гелия были проведены опыты в присутствии γ -Al₂O₃. Некоторые результаты приведены в табл. 2.

При всех условиях серосодержащими продуктами реакции были сероводород, метан- и этантиолы, диметил-, метилэтил- и диэтилсульфиды. Среди диалкилсульфидов с наибольшим выходом образовывался диметилсульфид. При этом закономерности изменения активности катализаторов были такими же как и при разложении индивидуального диметилдисульфида. В опытах по превращению нефтяных дисульфидов в среде гелия активность всех катализаторов снижалась во времени. Например, на γ -Al₂O₃ при $T = 350^\circ\text{C}$ за 2 ч она снизилась на 36% по сравнению с опытом в течение 30 мин, на поверхности катализатора сохранилось 0.72 мас. % серы и 1.1 мас. % углерода.

Можно предположить, что как и в случае превращения индивидуального диметилдисульфида, в среде гелия протекают реакции:



где R=CH₃, C₂H₅; [H⁺] – протоны на поверхности катализатора.

Кроме того, исходные диалкилдисульфиды и образующиеся из них алкантиолы и диалкилсульфиды частично разлагаются с выделением сероводорода и этилена.

По конверсии индивидуальные диалкилдисульфиды располагались в последовательности: (C₂H₅)₂S₂ > CH₃SSC₂H₅ > (CH₃)₂S₂, см., например (рис. 1). Сравнение этих данных с результатами по превращению индивидуальных диалкилдисульфидов показали, что их конверсия была в 1.5–2 раза выше, чем содержащихся в ДСМ, что,

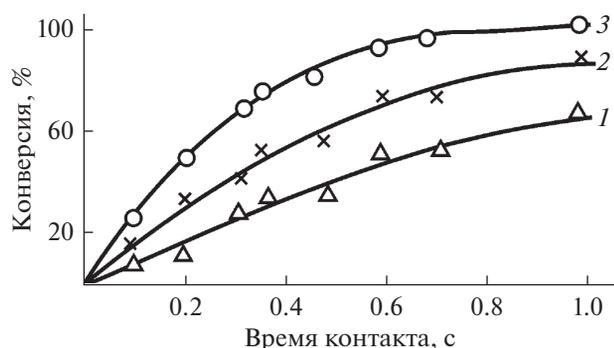


Рис. 1. Влияние времени контакта на конверсию в среде гелия диметилсульфида (1), метилэтилсульфида (2) и диэтилсульфида (3). Катализатор $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $T = 350^\circ\text{C}$.

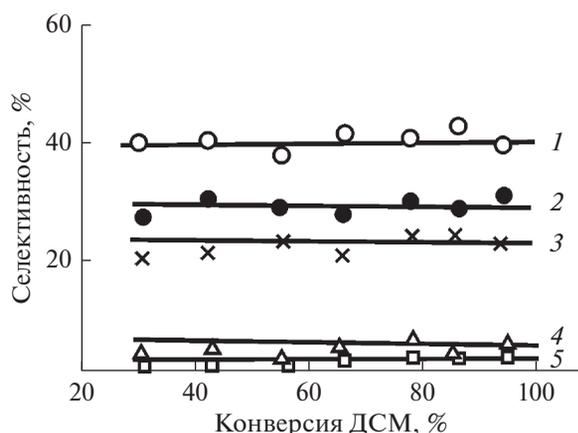


Рис. 2. Селективность образования метантиола (1), этантиола (2), диметилсульфида (3), метилэтилсульфида (4), диэтилсульфида (5) в среде гелия. Катализатор $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $T = 250^\circ\text{C}$.

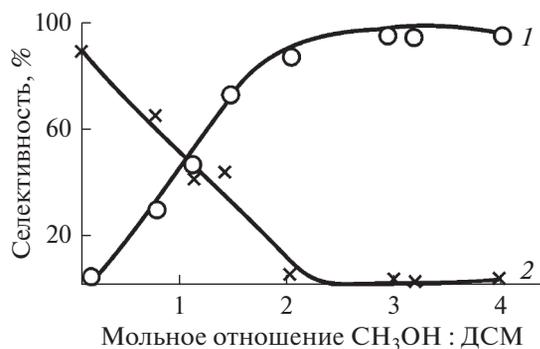


Рис. 3. Влияние мольного отношения метанола к ДСМ на суммарную селективность образования диалкилсульфидов (1) и алкантиолов и сероводорода (2). Катализатор $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 350°C , время контакта 0.7 с.

по-видимому, связано с конкурентной хемосорбцией дисульфидов в их смеси.

Приведенные в табл. 2 результаты показывают, что конверсия ДСМ и выходы продуктов увеличивались с ростом температуры и времени контакта. Селективность по диалкилсульфидам не превышала 30%. При постоянном времени контакта увеличение температуры опыта приводило к росту общей конверсии ДСМ и выхода продуктов. Варьирование величины общей конверсии ДСМ не оказывало влияния на селективность образования продуктов (рис. 2).

Это указывает на образование продуктов реакции по независимым путям из диалкилдисульфидов.

Под действием тех же катализаторов, которые использовали в превращении ДСМ в среде гелия, были проведены опыты со смесью ДСМ и метанола. Предварительно было установлено, что показатели процесса зависят от мольного соотношения метанола и ДСМ (M). На рис. 3 показаны, например, результаты, полученные по превращению ДСМ на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Видно, что при $M = 0.7\text{--}1.0$ в основном протекают реакции разложения ДСМ с выделением алкантиолов и сероводорода, а диалкилсульфиды образуются в небольшом количестве. С увеличением M снижается селективность по алкантиолам и сероводороду и увеличивается – по диалкилсульфидам; при $M > 2.5$ показатели процесса не изменяются.

Сопоставление катализаторов разного состава по активности в реакции ДСМ с метанолом сделано при 350°C и $M = 2.5\text{--}3.0$ (табл. 3).

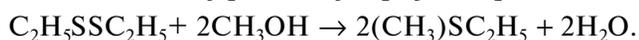
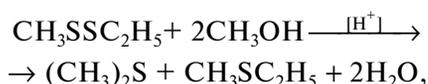
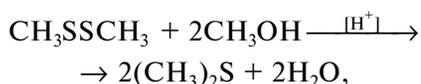
Сравнение данных табл. 1 и 3 показывает, что скорость превращения ДСМ в смеси с метанолом была несколько ниже, чем в среде гелия. Выходы серосодержащих продуктов зависели от кислотно-основных свойств катализаторов. В присутствии катализатора, на поверхности которого содержатся сильные основные центры и нет кислотных центров ($\text{Na}/\text{Al}_2\text{O}_3$), или катализатора, имеющего только слабые протонные центры (SiO_2), или сильные протонные и слабые льюисовские кислотные центры (Cr/SiO_2) в результате реакции ДСМ с метанолом алкантиолы образовывались в большем количестве, чем диалкилсульфиды. Увеличение выходов диалкилсульфидов наблюдалось в присутствии катализаторов, содержащих сильные кислотные центры (HZSM-5 , $\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). Под действием $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, имеющего кроме сильных льюисовских кислотных центров также небольшое количество сильных протонных центров, а также основные центры умеренной силы, в основном образуются диалкилсульфиды.

Таблица 3. Активность катализаторов в реакции “дисульфидного масла” с метанолом при 350°C. Начальная концентрация ДСМ 3.0 об. %, $M = 2.5-3.0$ об. %, конверсия ДСМ 70%

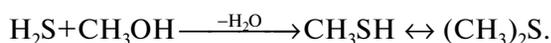
Катализатор	Скорость превращения ДСМ, ммоль/г ч	Выход, мол. %					Селективность, % по сумме диалкилсульфидов
		$(\text{CH}_3)_2\text{S}$	$\text{CH}_3\text{SC}_2\text{H}_5$	CH_3SH	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$	H_2S	
$\text{Na}/\text{Al}_2\text{O}_3$	2.2	12	2	50	0	5	20
SiO_2	1.0	11	2	42	10	3	20
Cr/SiO_2	2.1	7	1	61	0	1	12
HZSM-5	3.2	25	10	30	0	4	50
$\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$	2.8	24	5	24	10	5	72
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	2.3	44	25	0	0	0	98

Метанол на твердых кислотных катализаторах адсорбируется с образованием связанных с поверхностью CH_3O -групп [9, 10]. Хемосорбция диалкилсульфидов на катализаторах сопровождается разрывом слабой связи S—S и появлением на поверхности RS-фрагменты, которые могут испытывать дальнейшие превращения [4].

Вероятно, диметил- и метилэтилсульфиды образуются в результате взаимодействия CH_3S - и $\text{C}_2\text{H}_5\text{S}$ -групп с CH_3O -фрагментами:



Кроме того, часть диалкилдисульфидов разлагается с выделением этилена и сероводорода. В результате взаимодействия выделяющегося сероводорода с метанолом образуются диметилсульфид и метантиол



Более подробно мы исследовали взаимодействие ДСМ с метанолом в присутствии $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Некоторые результаты приведены в табл. 4.

В исследованных условиях основными серосодержащими продуктами были диметил- и метилэтилсульфиды, побочными продуктами — метан и этантиолы и сероводород образовывались в очень небольших количествах. При повышении температуры и времени контакта конверсия и выход продуктов увеличиваются.

При превращении дисульфидов в смеси с метанолом активность катализаторов в течение 2 ч практически не изменялась и на их поверхности

содержалось очень немного (0.1–0.3 мас. %) серы и углерода.

Варьирование конверсии ДСМ не оказывало влияния на селективность по диметил- и метилэтилсульфидам (рис. 4),

Это может указывать на образование продуктов по независимым маршрутам. Исследование механизма каталитической реакции образования диалкилсульфидов из дисульфидного масла будет предметом наших дальнейших исследований.

Таким образом, полученные результаты показывают, что в присутствии твердых кислотных катализаторов происходит превращение нефтяных диалкилдисульфидов в диалкилсульфиды. В среде гелия реакция протекает неселективно по диалкилсульфидам и катализаторы неустойчивы в процессе. Взаимодействием ДСМ с метанолом на катализаторах с сильными кислотными центрами и основными центрами средней силы, в частности, на оксиде алюминия, можно получать диалкилсульфиды почти с количественным выходом — суммарная селективность образования диалкилсульфидов достигает 98%.

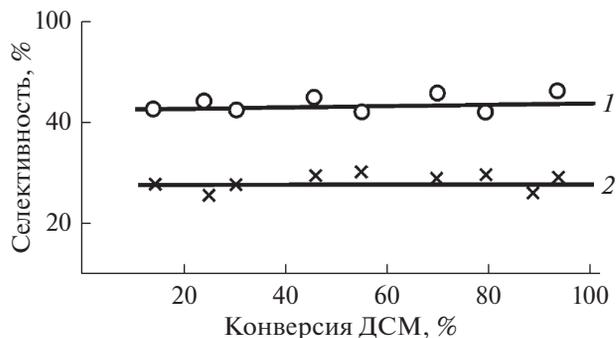


Рис. 4. Селективность образования диметилсульфида (1) и метилэтилсульфида (2) при превращении ДСМ с метанолом. Катализатор $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 350°C, $M = 2.5-3.0$.

Таблица 4. Превращение “дисульфидного масла” в смеси с метанолом в присутствии катализатора $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при различных температурах и временах контакта. $M = 2.5\text{--}3.0$

τ , с	Конверсия диалкилдисульфидов, %				Выход, мол.%		Селективность по сумме диалкилдисульфидов %
	ДСМ	$(\text{CH}_3)_2\text{S}_2$	$\text{CH}_3\text{SSC}_2\text{H}_5$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}_2$	$(\text{CH}_3)_2\text{S}$	$\text{CH}_3\text{SC}_2\text{H}_5$	
Температура 300°C							
0.26	16	10	23	40	10	5	94
0.48	26	24	50	63	15	10	96
0.62	33	30	66	82	21	11	97
0.80	40	38	77	100	24	15	98
1.0	45	45	92	100	27	17	99
Температура 350°C							
0.2	22	14	32	52	14	7	95
0.26	30	20	41	56	19	10	97
0.47	52	39	63	77	33	18	98
0.5	55	40	64	80	33	21	98
0.69	72	57	71	90	45	25	97
0.8	81	64	75	94	52	27	97
0.95	90	75	88	100	58	29	97
Температура 400°C							
0.08	47	20	50	58	31	15	98
0.13	64	51	56	75	43	19	97
0.26	84	70	77	90	56	26	96
0.35	16	88	89	95	60	26	96
0.49	93	96	100	100	64	28	98

После детального изучения механизма реакции полученные результаты могут быть использованы для разработки нового процесса получения низших диалкилдисульфидов на основе нефтяных дисульфидов.

Работа выполнена в рамках Государственного задания Института катализа СО РАН

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мазгаров А.М., Вильданов А.Ф. // Нефтехимия. 1999. Т. 39. № 5. С. 371.
2. Шарипов А.Х. // Хим. технол. топлив и масел. 2002. Вып. 4. С. 50.
3. Шарипов А.Х. // Нефтехимия. 2004. Т. 44. № 1. С. 3.
4. Машкина А.В. // Усп. химии. 2014. Т.83. № 8. С.733.
5. Машкина А.В., Хайрулина Л.Н. // Кинетика и катализ. 2009. Т. 50. № 3. С. 434.
6. Машкина А.В., Хайрулина Л.Н. //ЖПХ. 2012. Т. 85. № 6. С. 945.
7. Паукишис Е.А. Инфракрасная спектроскопия в гетерогенном кислотном-основном катализе. Новосибирск: Наука, 1992.
8. Машкина А.В. // Химия в интересах устойчивого развития. Т. 2012. Т. 20. С. 219.
9. Казанский В.Б. // Усп. химии. 1988. Т. 57. № 12. С. 1937.
10. Матышак В.М., Березина Л.А., Сильченкова О.Н. // Кинетика и катализ. 2009. Т. 50. № 1. С. 120.