

УДК 541.128;547.239.2;547.292

ПРОЦЕСС КАТАЛИТИЧЕСКОГО СИНТЕЗА АЦЕТОНИТРИЛА ИЗ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ И АММИАКА НА γ - Al_2O_3

О.И. Сидорова, С.И. Галанов, В.Д. Филимонов*

Томский государственный университет

E-mail: galanov@xf.tsu.ru

*Томский политехнический университет

В реакции каталитического синтеза ацетонитрила из уксусной кислоты и аммиака изучено влияние соотношений реагентов, температуры реактора, добавления в реакционную смесь этилового эфира уксусной кислоты, уксусного ангидрида и ацетамида, а также промотирования катализатора (γ - Al_2O_3) фосфорной кислотой на параметры протекания процесса. Определены оптимальные условия проведения реакции и предложена схема осуществления полупромышленного процесса.

Ацетонитрил широко используется в органическом синтезе в качестве промежуточного реагента, растворителя, азеотропобразующего средства при разделении веществ [1, 2], а также при синтезе CN_x нанотрубок [3]. В промышленности ацетонитрил получается как побочный продукт синтеза акрилонитрила. При возрастающей потребности ацетонитрила в нефтехимических синтезах становятся перспективными процессы, направленные на его целевой синтез. Разрабатываются способы получения ацетонитрила из аммиака и уксусной кислоты, спиртов, парафинов и олефинов [4]. Синтезы из спиртов, парафинов и олефинов характеризуются недостаточной селективностью и низкой производительностью процесса. До настоящего момента в промышленности не реализован ни один из способов целенаправленного синтеза ацетонитрила.

Синтез ацетонитрила из уксусной кислоты перспективен для реализации вследствие малых затрат на выделение и очистку целевого продукта. Известные синтезы ацетонитрила из уксусной кислоты и аммиака [4–6] проводились в трубчатых реакторах с объемными скоростями подачи кислоты $0,3 \text{ ч}^{-1}$ или $0,008...0,060 \text{ моль/с}\cdot\text{л}$ выход ацетонитрила выше 80 % наблюдался при температурах $440...480 \text{ }^\circ\text{C}$. Но проведение реакции при вышеуказанных температурах, помимо высоких энергетических затрат на обогрев реактора, приводит к термическому пиролизу кислоты и продуктов синтеза с зауглероживанием катализатора и загрязнением целевого продукта – ацетонитрила. При повышенных температурах с использованием стальных реакторов возможно образование синильной кислоты. Снижение температуры процесса синтеза до $350...380 \text{ }^\circ\text{C}$ перспективно тем, что для обогрева реактора вместо топочных газов можно использовать водяной пар.

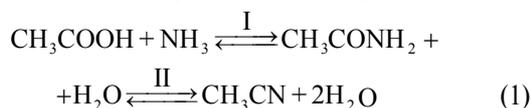
Целью данной работы являлось рассмотреть влияние на реакцию каталитического синтеза ацетонитрила из уксусной кислоты следующих факторов: варьирования соотношения реагентов; температуры реактора; разбавления реакционной смеси; промотирования катализатора. Согласно полученным закономерностям следовало предложить оптимальные условия проведения реакции получения ацетонитрила с высокой производительностью.

Экспериментальная часть

Исследования проводились в проточном стальном (12X18H10T) реакторе с восходящим потоком реагентов при предварительном прогреве реакционной смеси до температуры реакции. Соотношение $\text{NH}_3:\text{CH}_3\text{COOH}$ варьировалось в интервале $1,5...5,0$, температура реакции – $350...450 \text{ }^\circ\text{C}$, нагрузка по уксусной кислоте и ацетамиду $0,49...1,02 \text{ г/см}^3\cdot\text{ч}$. Приведенное время контакта рассчитывалось как отношение объема катализатора к объемной скорости газопаровой смеси при температуре реакции. Этиловый эфир уксусной кислоты и уксусный ангидрид квалификации «х.ч.» добавлялись в реакционную смесь из расчета 5 мас. %. Анализ продуктов синтеза (H_2O , NH_3 , $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, CH_3CN , CH_3CONH_2 , CH_3COCH_3 , CH_2O и HCN) проводился хроматографически (хроматограф ЛХМ-80) с использованием сорбента Separon SDA, детектор – катарометр, газ-носитель – гелий. Процент продуктов уплотнения (% ПУ) определяли, как отношение образующихся продуктов уплотнения к массе катализатора на 1 см^3 пропущенной кислоты. В качестве катализаторов использовались γ - Al_2O_3 (ОАО «Промкатализ», торговое название А-64, $S_{\text{уд}}=205 \text{ м}^2/\text{г}$, общий объем пор $0,68 \text{ см}^3/\text{г}$) и γ - Al_2O_3 промотированные фосфорной кислотой квалификации «х.ч.» в количестве $2...6 \text{ мас. \%}$

Результаты и их обсуждение

Реакция образования ацетонитрила из уксусной кислоты и аммиака равновесная двухстадийная:



Приведенный в работе [7] расчет термодинамических функций и константы равновесия для стадий I и II (схема 1) показал, что реакция образования ацетамида из уксусной кислоты и аммиака в интервале температур $250...450 \text{ }^\circ\text{C}$ является слабоэкзотермичной ($\Delta H_{\text{cp}}=-2,18 \text{ кДж/моль}$), энергия Гиббса ($\Delta G=-3,56...4,22 \text{ кДж/моль}$) и константа равновесия ($K_p=2,76...2,26$) от температуры реакции изменяются незначительно. Стадия II дегидратации ацетамида, согласно проведенным расчетам,

эндотермична $\Delta H_{cp} = 84,37$ кДж/моль, константа равновесия становится больше 1 при температуре выше 320 °С. Таким образом, полнота протекания реакции аммонолиза уксусной кислоты может быть достигнута: а) повышением температуры реактора (ограничение – термическое разложение уксусной кислоты и продуктов реакции); б) варьированием скоростей подачи уксусной кислоты (нагрузки по уксусной кислоте) и аммиака. Улучшения каталитических характеристик процесса путем снижения побочных реакций можно также достичь промотированием катализатора добавками различной природы.

а) Влияние температуры реакции и состава реакционной смеси

Увеличение температуры реактора выше 400 °С позволяет получить высокий выход ацетонитрила при больших нагрузках по уксусной кислоте, но при этом растет доля нецелевых реакций – декарбонирования уксусной кислоты до ацетона и CO_2 , а также образование продуктов уплотнения на поверхности катализатора со снижением его активности. После 5 ч работы при температуре 440 °С выход ацетонитрила снижается с 98,5 до 91,5 %. Снижение температуры реакции до 350...380 °С позволяет значительно уменьшить количество образующихся продуктов уплотнения (% ПУ) (с 0,19 при 400...450 °С до 0,04 при 350...380 °С) (таблица) и продлить срок работы катализатора.

В данном процессе зауглероживание катализатора начинается с начального участка слоя катализатора по ходу реакционной смеси, конечный участок слоя зауглероживается меньше и в последнюю очередь. Вероятно, это связано с накоплением в реакционных газах воды, образующейся при реакции и снижением концентрации уксусной кислоты – основного источника ПУ. Одним из способов снижения зауглероживания катализатора может быть введение в реакционную смесь паров воды, но как отмечалось в [6] использование разбавленной уксусной кислоты приводит к снижению выхода ацетонитрила и производительности катализатора. Поэтому оправданно добавление в реакционную смесь веществ, которые бы снижали скорость образования ПУ и при этом участвовали в реакции с образованием целевого продукта, например: ацетамида, этилацетата или уксусного ангидрида.

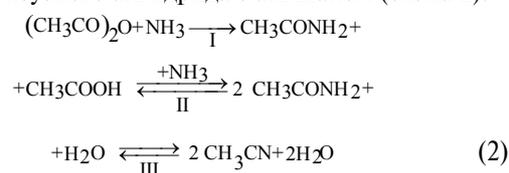
Добавление этилацетата к уксусной кислоте способствует большему углеотложению, по сравнению с чистой уксусной кислотой (таблица). Использование смеси уксусной кислоты с 5 мас. % уксусного ангидрида при близком выходе ацетонитрила снижает зауглероживание катализатора. При использовании в реакции смеси кислоты с ангидридом наблюдается незначительное увеличение конверсии, выход по ацетонитрилу при этом увеличивается за счет увеличения селективности по целевому продукту.

Таблица. Влияние температуры и состава реакционной смеси на образование ПУ и производительность P образца

$T, ^\circ\text{C}$	Состав реакционной смеси	% ПУ	Выход ацетонитрила, %	P
400...460	CH_3COOH	0,19	75,2	0,425
350...400	CH_3COOH	0,04	68,7	0,535
	CH_3CONH_2	0,03	80,7	0,489
	$\text{CH}_3\text{CONH}_2 + \text{NH}_3$	0,03	97,8	0,643
	95 % CH_3COOH + 5 % $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$	0,02	83,1	0,546
	95 % CH_3COOH + 5 % $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	0,73	67,5	0,215

% ПУ – процент продуктов уплотнения от веса катализатора на 1 cm^3 подаваемой кислоты; P – производительность катализатора по ацетонитрилу, $\text{кг/дм}^3 \cdot \text{ч}$

Вероятно, это связано с тем, что при введении в реакционную смесь уксусного ангидрида помимо реакций (схема 1) протекает реакция взаимодействия уксусного ангидрида с аммиаком (схема 2):



Снижение зауглероживания катализатора при добавлении 5 мас. % уксусного ангидрида можно объяснить высокой ацелирующей способностью последнего: уксусный ангидрид, взаимодействуя с продуктами уплотнения, переводит их в летучие соединения, удаляемые с поверхности катализатора.

Синтез ацетонитрила из ацетамида – промежуточного продукта на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ сопровождается процессами гидратации и разложения ацетамида с образованием ацетата аммония и метиламина (таблица). Введении в реакционную смесь аммиака полностью подавляет побочные реакции и увеличивает выход ацетонитрила. При этом степень зауглероживания поверхности катализатора ниже по сравнению с уксусной кислотой. Это подтверждает предположение о том, что основным источником ПУ является уксусная кислота.

б) Влияние скорости подачи уксусной кислоты и аммиака

В интервале температур 350...400 °С образование продуктов уплотнения меньше, но для увеличения степени превращения реагентов необходимо снижать нагрузку по уксусной кислоте (увеличивать время контакта), что может приводить к росту доли побочных реакций: так, при нагрузке по кислоте 0,58 $\text{г/см}^3 \cdot \text{ч}$ селективность образования ацетона 0,6 %, а при 1,02 $\text{г/см}^3 \cdot \text{ч}$ и температурах 350...380 °С ацетон в продуктах реакции не обнаружен. Таким образом, при использовании катализатора $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ определены: оптимальная нагрузка по уксусной кислоте (0,8...1,02 $\text{г/см}^3 \cdot \text{ч}$) и температура (350...380 °С), при которых минимальна доля побочных реакций при высоком выходе ацетонитрила.

Еще одним из параметров, влияющих на процесс аммонолиза уксусной кислоты, может быть вариация парциальных давлений реагентов.

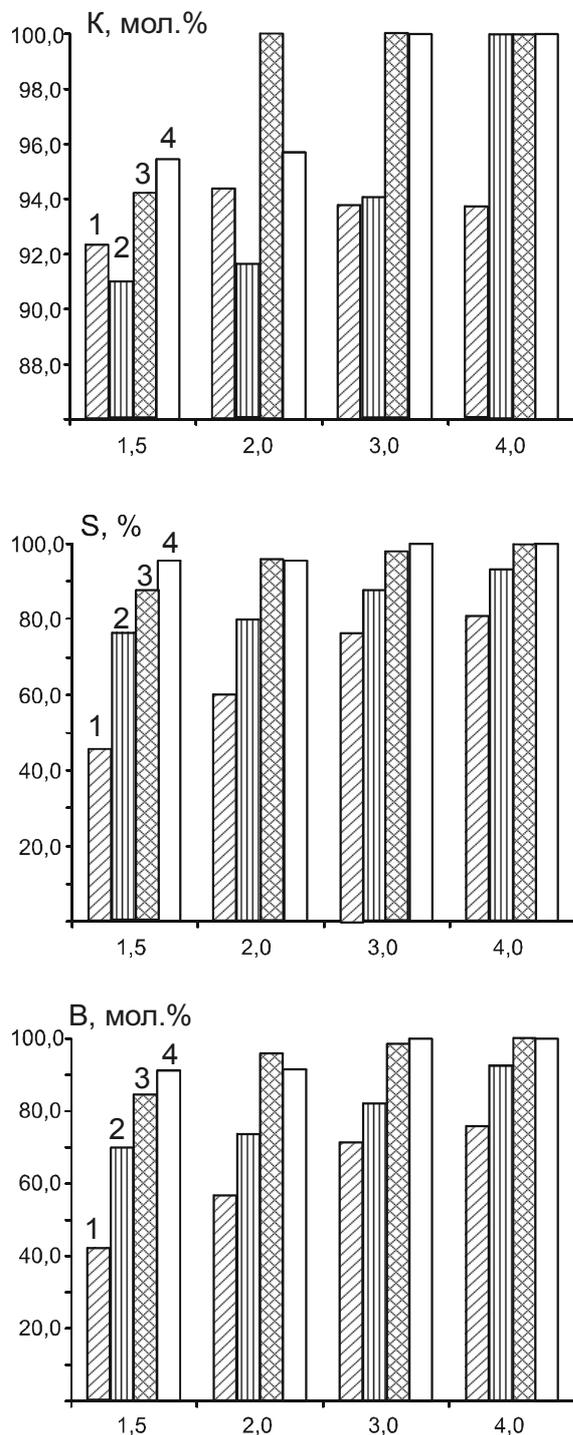


Рис. 1. Конверсии уксусной кислоты (K , мол. %), селективность по ацетонитрилу (S , %) и его выход (B , мол. %) в зависимости от соотношения аммиак/уксусная кислота и от температуры: 1) 350; 2) 360; 3) 370; 4) 380 °C

Стехиометрически реакция образования ацетонитрила из уксусной кислоты и аммиака протекает при мольном соотношении аммиак/кислота – 1:1,

но в интервале температур 350...380 °C показано, что увеличение содержания аммиака в смеси приводит к росту конверсии уксусной кислоты и селективности по ацетонитрилу и как следствие наблюдается увеличение выхода ацетонитрила несмотря на уменьшение приведенного времени контакта (рис. 1).

Это, вероятно, связано с тем, что повышение парциального давления аммиака сдвигает равновесие в направлении образования ацетамида (реакция I, схема 1) с последующим образованием ацетонитрила (реакция II). При температуре реактора выше 400 °C увеличение парциального давления аммиака мало влияет на селективность и выход ацетонитрила.

Таким образом, можно заметить, что при оптимальной нагрузке по уксусной кислоте (0,8...1,02 г/см³·ч) и температурах (350...380 °C) увеличение парциального давления аммиака (или скорости подачи аммиака) способствует увеличению конверсии уксусной кислоты и выхода целевого продукта – ацетонитрила несмотря на уменьшение времени контакта с 1,75 с при соотношении аммиак/кислота – 1,5:1 до 0,89 с при соотношении аммиак/кислота – 4:1.

в) Влияние промотирования катализатора

Другим способом снижения образования продуктов уплотнения и интенсификации процесса может являться промотирование оксида алюминия. Промотирование γ -Al₂O₃ 2 мас. % фосфорной кислотой, практически не изменяя конверсию уксусной кислоты, увеличивает селективность и выход ацетонитрила. Дальнейшее увеличение количества промотирующей добавки – фосфорной кислоты (до 6 мас. %) позволяет увеличить селективность и выход ацетонитрила за счет увеличения степени превращения уксусной кислоты. Из рис. 2 видно, что на образце γ -Al₂O₃ при 380 °C наблюдается селективность по ацетонитрилу ~90 % (выход 87,3 %), а для промотированного 6 мас. % фосфорной кислоты γ -Al₂O₃ уже при 350 °C селективность составляет 93 % (выход 90,8 %).

Таким образом, использование промотированных фосфорной кислотой катализаторов позволяет снизить температуру проведения процесса, что в свою очередь приводит к снижению степени зауглероживания поверхности катализатора, тем самым способствует увеличению межрегенерационного времени работы катализатора: так, для катализаторов H₃PO₄/ γ -Al₂O₃ при температуре эксплуатации 350...380 °C % ПУ составил 0,020...0,019, а для непромотированного γ -Al₂O₃ % ПУ=0,040. Это связано с тем, что промотирование γ -Al₂O₃ фосфорной кислотой увеличивает общую кислотность контактов, при этом происходит перераспределение кислотных центров по силе: наблюдается рост концентрации центров с силой $3,3 \geq H_0 > 2,0$ (бренстедовские кислотные центры) и снижение количества

центров с силой $2,0 \geq H_0$ (вероятно, льюисовские кислотные центры), на которых, происходит образование продуктов уплотнения [8]. Обработка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ фосфорной кислоты способствует увеличению числа активных центров дегидратации ацетамида, и как следствие, ускорению достижения равновесия реакции, что приводит к увеличению селективности по ацетонитрилу и производительности по целевому продукту до $0,71 \text{ кг/дм}^3 \cdot \text{ч}$ при 370°C .

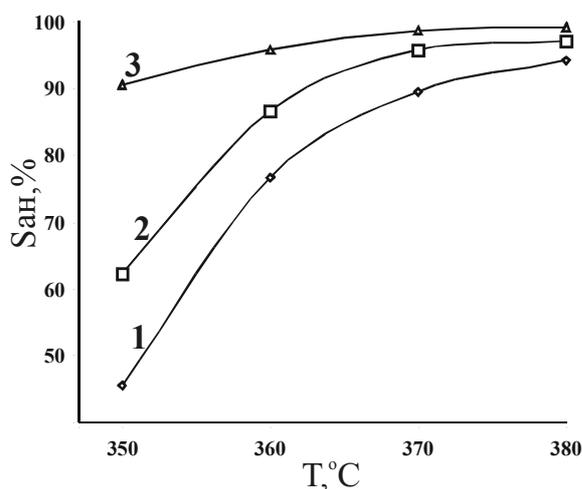


Рис. 2. Зависимость селективности по ацетонитрилу от температуры реактора на катализаторах: 1) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 2) 2 мас. % $\text{H}_3\text{PO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 3) 6 мас. % $\text{H}_3\text{PO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Заключение

При использовании промотированных фосфорной кислотой катализаторов А-64 и соотношений $\text{NH}_3:\text{CH}_3\text{COOH}=(3...4):1$ в процессе аммонолиза кислоты можно достичь производительности по ацетонитрилу $0,7...0,8 \text{ кг/дм}^3 \cdot \text{ч}$, минимизировав образование побочных продуктов до $0,1\%$ на прореагировавшую кислоту. Оптимальный температурный интервал проведения реакции – $350...400^\circ\text{C}$ (при температурах свыше 400°C возрастает вклад реакций пиролиза и декарбоксилирования уксусной кислоты). В связи с высокой эндотермичностью реакции ранее предлагалось использовать трубчатые реактора сложной конструкции. Использование однослойного адиабатического реактора не представляется возможным из-за ограничений при перегреве реакционной смеси свыше 400°C , т. к. побочные реакции могут протекать гомогенно на стенках теплообменников с образованием смол и углерода. Применение многослойного реактора с послойной подачей разогретого до $400...410^\circ\text{C}$ аммиака, позволяет обойти это ограничение. В случае трехслойного аппарата схема может выглядеть следующим образом: на первый слой катализатора подается кислота в соотношении с аммиаком $1:1,5$, на последующий слой подается разогретый аммиак в отношении $1,0...1,5$ к подаваемой изначально в реактор уксусной кислоте, и так далее, до достижения общего суммарного соотношения $\text{NH}_3:\text{CH}_3\text{COOH} (4,0...4,5):1$, что соответствует определенному нами оптимуму.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Современное естествознание: Энциклопедия: в 10-ти томах / Под ред. В.Н. Сойфера. – М.: Магистр-Пресс, 2000. – Т. 1: Физическая химия. – 328 с.
2. Hashimoto K., Morimoto K., Dodson S. Acetonitrile // Environ. Health Criteria. – 1993. – № 154. – P. 1–110.
3. Будушев Л.Г., Куреня А.Г., Окотруб А.В., Пажетнов Е.М. Химические формы азота, инкорпорированного в CN_x нанотрубы // Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология: Труды V Междунар. конф. – М., 2006. – С. 62.
4. Крылов О.В. Гетерогенный катализ. – М.: Академкнига, 2004. – 679 с.
5. Пэрэушану В., Коробя М., Муска Г. Производство и использование углеводородов / Пер. с рум. под ред. В.Г. Липовича и Г.Л. Авреха. – М.: Химия, 1987. – 288 с.
6. Хчяян Х.Е., Шаталова А.Н., Никитин А.К. Синтез ацетонитрила // Совершенствование технологий процессов основного органического синтеза: Сб. научных трудов ВНИИОС. – М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1984. – С. 24–31.
7. Галанов С.И., Сидорова О.И., Курина Л.Н. Головки А.К. Каталитический синтез ацетонитрила // Катализ в промышленности. – 2004. – Спец. выпуск. – С. 27–32.
8. Сидорова О.И. Каталитический синтез ацетонитрила аммонолизом уксусной кислоты: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Томск, 2003. – 18 с.

Поступила 31.03.2006 г.