



УДК: 66.097.3+547.362

Рустам ЧОРИЕВ,

Доцент Ташкентский химико-технологический институт

E-mail: choriyevrustam01@gmail.com

Борийхон МУХИТДИНОВ,

Соискатель Ташкентский Государственный технический университет

E-mail: boriyhonmuxiddinov@mail.ru

Садриддин ТУРОБЖОНОВ,

Ректор Ташкентский Государственный технический университет

E-mail: tur_sad@mail.ru tkti.kodirov@mail.ru

Хасан КАДИРОВ

Профессор Ташкентский химико-технологический институт

E-mail: tkti.kodirov@mail.ru

Рецензент профессор М.Махкамов

THE SELECTION OF CATALYSTS FOR THE SYNTHESIS OF ACETONITRILE FROM ACETYLENE AND AMMONIA

Annotation

A single-stage, continuous catalytic method for the synthesis of acetonitrile based on acetylene and ammonia is proposed. For the first time mixed multifunctional catalysts were used in the synthesis of acetonitrile. New highly active, stable catalytic systems based on zinc, chromium, iron and aluminum compounds have been developed. Optimal process parameters were found. The dependence of the activity of the catalyst on its composition has been established. It is shown that by creating active centers on the surface and regulating the catalyst, it is possible to direct the reaction towards the formation of the target product.

Key words: Acetylene, ammonia, acetonitrile, paraffin phase, catalysis, catalyst, selectivity, conversion, regeneration, diffusion region

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОДБОРА КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ СИНТЕЗА АЦЕТОНИТРИЛА ИЗ АЦЕТИЛЕНА И АММИАКА

Аннотация

Предложен одностадийный, непрерывный каталитический метод синтеза ацетонитрила на основе ацетилена и аммиака. Впервые в синтезе ацетонитрила использованы смешанные полифункциональные катализаторы. Разработаны новые высокоактивные, стабильные каталитические системы на основе соединения цинка, хрома, железа и алюминия. Найден оптимальные параметры процесса. Установлена зависимость активности катализатора, от его состава. Показано, что созданием активных центров на поверхности и регулированием катализатора можно направить реакцию в сторону образования целевого продукта.

Ключевые слова: Ацетилен, аммиак, ацетонитрил, парафазная фаза, катализ, катализатор, селективность, конверсия, регенерация, диффузионная область

ATSETILEN VA AMMIK ASOSIDA ATSETONITRIL SINTEZI UCHUN KATALIZATORLAR TANLASHNING NAZARIY ASOSLARI

Annotatsiya

Atsetilen va ammiak asosida atsetonitril sintez qilishning bir bosqichli, uzluksiz katalitik usuli tavsiya qilingan. Ilk bor atsetonitril sintezida aralash polifunksional katalizatorlardan foydalanilgan. Rux, xrom, temir va alyuminiy birikmalari asosida barqaror, yuqorisamarali katalitik sistemalar taribi tavsiya etilib, atsetonitril sintez qilishning mabql sharoitlari aniqlangan. Katalizator faoligi va tarkib orasidagi bog'liqlik aniqlanib, katalizator ta'sir yuzasida faol markazlarning hosil qilinishi bilan reaksiyani masadli qo'natirish mumkinlii asoslangan.

Klyucheviye slova: Atsetilen, ammiak, atsetonitril, bug' faza, kataliz, katalizator, selektivlik, konversiya, regeneratsiya, diffuzion soha,

Разработка безотходной, ресурсосберегающей технологии переработки местного сырья и промышленных отходов, с целью получения импортозамещаемых, продуктов является одной из актуальных задач науки и техники.

Ацетилен является ценным сырьём для получения многих практически важных соединений. На его основе выпускаются сотни видов важнейших продуктов и полупродуктов тонкого и основного органического синтеза.

В АО «Навоизот» существуют пиролизные установки, которые на базе природного газа позволяют вырабатывать до 30 тысяч тонн ацетилена в год.

С вводом в действие Шуртанского газо-химического комплекса появляется возможность получить дополнительно до 2,5 тысяч тонн ацетилена, который образуется в качестве побочного продукта в производстве этилена.

В связи с этим, весьма целесообразным является поиск новых технологий переработки ацетилена. Одной из перспективных направлений переработки ацетилена является получение на его основе ацетонитрила.

Ацетонитрил это, обычно используемый полярный апротонный растворитель для органических реакций и производства фармацевтических препаратов, пестицидов и парфюмерии; используется как подвижная фаза в ВЭЖХ; доступны в различных классах реагентов [1-3].

Широкое промышленное применение ацетонитрила задерживается из-за отсутствия дешевых и удобных методов его получения. Поэтому создание новых методов синтеза ацетонитрила из более доступных соединений и подбор активных катализаторов, обладающих высокой селективностью и производительностью, является актуальной задачей.

Целью настоящего исследования является изучение механизма и некоторых закономерностей образования ацетонитрила на основе ацетилена в присутствии гетерогенных катализаторов.

Первые синтезы ацетонитрила из ацетилена и аммиака приведены в работах известных химиков [4-6], которые, пропуская смесь ацетилена с аммиаком или синильной кислоты без катализатора в раскаленную трубку, получили ацетонитрил, смесь азотсодержащих оснований и др.

Изучением реакции конденсации ацетилена с аммиаком занимались в начале XX века известные русские химики - органики Чичибабин А.Е. и Мошкин П.А., которые, пропуская смесь ацетилена с аммиаком над катализаторами, содержащими оксиды алюминия, хрома, железа, выделяли ацетонитрил, смесь пиридиновых оснований, этиламины, смолу и др. [7,8].

После исследований Чичибабина А.Е. появились несколько работ, в основном, патентного характера, посвященных изучению каталитической конденсации ацетилена с аммиаком. Основными продуктами реакции были либо ацетонитрил, либо смесь пиридиновых оснований. Газофазной конденсацией ацетилена с аммиаком в присутствии гетерогенных катализаторов усиленно занимались немецкие, японские и американские исследователи. Основное внимание было направлено на подбор катализаторов. Выделение продуктов реакции проводили дистилляцией, а идентификацию веществ - по температурам кипения низких фракций. В некоторых работах приводятся температуры кипения широких фракций, что не дает никаких представлений о составе строения и выходе индивидуальных соединений. Недостаточно изучено влияние различных факторов на ход процесса: температура, объемная скорость, соотношение исходных компонентов, состав катализатора и т.д. Исходя из вышеизложенного, указанные работы не вышли за рамки лабораторных исследований.

Изучив реакции ацетилена с аммиаком в присутствии солей меди, ртути, цинка, кадмия и железа на носителях при 290 – 400 °С, авторы работы [9] получили смесь ацетонитрила с пиридиновыми основаниями. При этом содержание ацетонитрила в катализате колебалось до 30%. Испробованы оксиды различных металлов в качестве катализаторов данного процесса. В присутствии оксидов кадмия и цинка на носителях получен катализат, содержащий от 10 до 90% пиридиновых оснований [10]. Однако состав и строение полученных продуктов не установлены, отсутствуют данные о сроке службы применяемых катализаторов. При использовании в качестве контакта для указанной реакции хлоридов цинка, кадмия, железа и меди [11] из 100 литров ацетилена и 100 литров аммиака получено 90-95 г катализата, состоящего из ацетонитрила, этил-, диэтил- и триэтиламинов, пиридиновых оснований, смол и др.

В присутствии оксида цинка на оксиде алюминия, промотированного небольшим количеством (0,2 %) оксида хрома, из уксусной кислоты и аммиака в качестве главного продукта получили ацетонитрил [12]. Замена оксида хрома на молибдат аммония в контактной массе приводит к сдвигу направления процесса в сторону образования гетероциклических либо ацетонитрил, либо смесь пиридиновых оснований. Газофазной конденсацией ацетилена с аммиаком в присутствии гетерогенных катализаторов усиленно занимались немецкие, японские и американские исследователи. Основное внимание было направлено на подбор катализаторов. Выделение продуктов реакции проводили дистилляцией, а идентификацию веществ - по температурам кипения низких фракций. В некоторых работах приводятся температуры кипения широких фракций, что не дает никаких представлений о составе строения и выходе индивидуальных соединений. Недостаточно изучено влияние различных факторов на ход процесса: температура, объемная скорость, соотношение исходных компонентов, состав катализатора и т.д. Исходя из вышеизложенного, указанные работы не вышли за рамки лабораторных исследований.

Экспериментальная часть. Катализаторы готовили методом «горячей пропитки». Для получения носителя гидроксид алюминия (ППП - 78 %) и (ППП - 33 %) пептизировали, добавляя раствор азотной кислоты с массовой долей 54 - 56 % или растворы соляной, плавиковой или уксусной кислоты (3 - 5 %-ные растворы). Интенсивно перемешивали до образования однородной пасты. Приготовленную пасту формовали под давлением около 0,2 МПа, продавливая ее через фильеры диаметром 3 мм. Полученные цилиндры провяливали на воздухе в течение 16 - 24 часов, измельчали до размера 2,5 × 2 мм или 4 × 5 мм, просушивали при температуре 120 °С восемь часов, прокаливали при 450 °С в течение четырех часов.

Для получения катализатора горячей пропиткой носитель - Al_2O_3 нагревали до температуры 300-350 °С и быстро засыпали в раствор активных компонентов. При этом происходит бурное выделение оксидов азота. Катализатор положили в муфельную печь и при перемешивании продолжали нагревание до полного исчезновения оксидов азота. Катализатор прокаливали при температуре 360 - 450 °С в течение 3 часов, выдерживая при 450 °С 2 часа. Готовый катализатор отсеивали от пыли.

Обсуждение результатов. Реакция конденсации ацетилена с аммиаком и другими органическими соединениями является сложным последовательно - параллельным многостадийным процессом, включающим несколько стадий, главными из которых являются: подвод реагентов к поверхности катализатора; ориентация молекул в поле поверхности; адсорбция, активация реагентов; химическое превращение активировано адсорбированными молекулами; десорбция; отвод продуктов реакции от поверхности в объем.

Очевидно, что для такого процесса катализатор должен иметь систему разных каталитически активных центров или, при небольшом наборе компонентов, сочетать различные каталитические свойства, обладать способностью вступать в одну и ту же реакцию многократно, саморегенерируясь, малыми контактами изменять большое количество реагентов.

При **выборе** катализатора также следует учитывать, что ацетилен реагирует с комплексообразователем по типу донорно-акцепторного взаимодействия, т.е. активация ацетилена характеризуется, с одной стороны, его деформацией вследствие частичного смещения пары sp -электронов ацетилена на свободные s -орбиты иона, и с другой стороны,

образованием так называемой дативной или донорной π -связи, заключающейся в переходе электронов с d-орбиты иона металла на разрыхляющую орбиту ацетилена.

При этом катализатор должен быть способен к активации не только ацетилена, но и присоединяемой к нему молекулы аммиака.

Активация ацетилена в отношении присоединяемого к нему нуклеофила (NH_3) при повышенных температурах может быть обеспечена апротонными кислотными центрами Al_2O_3 , AlF_3 и соединениями Zn (II), Cd (II), Cr (III), Ni (II), Fe (II, III). Соединения этих металлов увеличивают свои электронно-акцепторные свойства именно с повышением температуры. Основными центрами катализатора, способствующими отщеплению протона от аммиака и образованию нуклеофила (NH_2^-), связанного с металлом, могут служить атомы кислорода оксидов, поверхностные группы и галогенид-ионы (F^-). Протонные кислотные центры поверхности вряд ли могут участвовать в активации ацетилена из-за большого различия в основности аммиака и ацетилена.

Рассмотрим подробнее известную информацию о применении различных катализаторов в рассматриваемой реакции и о некоторых их свойствах. Наиболее распространенными среди высокотемпературных катализаторов, применяющихся в различных реакциях, является $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, который проявляет умеренную активность и в синтезе ацетонитрила из ацетилена и аммиака. При относительно низких температурах 350–400 °C, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализирует реакцию аммонолиза ацетилена в направлении образования сложной смеси азотсодержащих гетероциклов. Повышение температуры до 500–550 °C направляет реакцию в сторону образования ацетонитрила. При относительно низких температурах преобладает, по-видимому, реакция дегидроциклизации образовавшегося промежуточного виниламина или его изомера - этилиденимина до пиридиновых оснований, повышение же температуры способствует протеканию реакции дегидрирования виниламина или этилиденимина до ацетонитрила. Оксид алюминия может катализировать реакцию присоединения аммиака к ацетилену в интервале 350–550 °C. В чистом виде оксид алюминия, как катализатор реакции получения ацетонитрила, уступает известным катализаторам. Синтез ацетонитрила улучшается в результате промотирования оксида алюминия небольшими количествами щелочи. Но и в этом случае наблюдаются полимеризация и крекинг ацетилена, вследствие чего на катализаторе образуются кокс и смола, приводящие к снижению длительности его работы. Обработка оксида алюминия минеральными и органическими кислотами увеличивает кислотность катализатора, конверсию исходных веществ и уменьшает удельную поверхность: обработка оксида алюминия 2,8–6,0 % - ным раствором фтористоводородной кислоты приводит к уменьшению удельной поверхности от 240 до 170 м²/г, возрастанию кислотности от 0,53 до 0,8 мл 0,1 н - бутиламина на 1 г катализатора и увеличению степени конверсии в 5–6 раз.

Усиление каталитических свойств оксида алюминия при обработке фтористоводородной кислотой может быть с появлением более сильных апротонных центров типа $\text{Al}(\text{OH})_2\text{F}$, способных активировать и ацетилен, и аммиак, а также более сильных основных центров (OH^- , F^-), обеспечивающих отрыв протона от аммиака.

Относительно большую каталитическую активность во многих реакциях проявляют d-металлов побочной подгруппы VI группы периодической системы. В литературе мало данных по использованию соединений подгруппы хрома в качестве контактов в реакции ацетиленовых соединений с аммиаком. Юсуповым Д. и др. показано, что соединения хрома, в особенности - оксид хрома (III), проявляют большую активность в данной реакции на катализаторе $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$. Из ацетилена и аммиака получен ацетонитрил с 46 %-ным выходом. Причиной образования ацетонитрила на хромовом катализаторе является то, что оксид хрома обладает хорошими дегидрирующими свойствами. Промежуточное соединение, образующееся из ацетилена и аммиака, быстро дегидрируется в ацетонитрил.

В ходе исследования промотирования соединений кадмия и цинка фторидами и свойств других полифункциональных каталитических систем рентгенографическим анализом было установлено, что фториды цинка, кадмия, железа, алюминия и других металлов во время приготовления частично гидролизуются и образуют гидроксифториды состава: $\text{Cd}(\text{OH})\text{F}$, $\text{Zn}(\text{OH})\text{F}$, $\text{Al}(\text{OH})_2\text{F}$ и др., которые создают на поверхности катализаторов активные центры и, судя по всему ответственны за высокую каталитическую активность получаемых катализаторов.

Экспериментально установлено, что при наличии оксидов цинка и хрома (железа) в составе катализатора 3–5% масс, наряду с гидроксифторидами цинка и кадмия, катализаторы проявляют достаточную активность и селективность в синтезе гетероциклических соединений из ацетилена и аммиака. Оксиды цинка и хрома на носителях проявляют достаточно высокую активность в синтезе ацетонитрила из ацетилена и аммиака.

В ходе исследования изучали влияние температуры, объемного соотношения аммиака к ацетилену, объемной скорости и др. на выход ацетонитрила. Анализ катализат показал, что в присутствии алюмохромового катализатора из ацетилена и аммиака образуется в основном ацетонитрил. При этом температура процесса снижается до 60–140 °C по сравнению с известными катализаторами, например, оксида цинка или оксида алюминия. Катализатор, не снижая свою первоначальную активность, работает в течение 18 часов, после чего требуется его регенерация.

С целью определения ресурса работы катализатора и установления основных параметров процесса выполнена серия экспериментов на одном образце катализатора КФА - 1. Опыты проводили на лабораторной установке в реакторе из нержавеющей стали со 100 см насыпного объема катализатора с общей объемной скоростью 180–200 л/л-кат-час (табл.1).

Таблица 1

Основные показатели работы КФА-1 катализатора

Время от начала опыта, час	Температура, °C	Конверсия ацетилена %	Состав жидких продуктов, % масс			
			Ацетонитрил	2-метилпиридин	4-метилпиридин	Высшие пиридины
8	260	42,0	72,0	15,0	8,0	3,0
16	270	54,0	66,0	18,0	10,0	5,0
26	280	65,0	53,0	26,0	14,0	6,0
43	292	74,0	52,0	34,0	12,0	1,0
48	304	78,0	46,0	36,0	13,0	3,0
60	310	83,0	56,0	26,0	14,0	2,0
72	320	84,0	54,0	28,0	13,0	4,0
86	360	86,0	48,0	34,0	12,0	5,0

Как видно из данных таблицы, конверсия ацетилена при 260–280 °C составляет 42–65 %. С повышением температуры конверсия ацетилена доходит до 86 %. Селективность образования ацетонитрила с истечением времени избирательности процесса образования 2- и 4-метилпиридинов.

Установлено, что КФА катализатор после первого цикла работы стабилизируется и при этом выход ацетонитрила снижается до минимума и составляет от 5,0 до 10,0 %. Основными продуктами реакции являются смеси пиридиновых оснований, среди которых преобладают 2- и 4-метилпиридины.

Влияние температуры изучали в интервалах 300 - 420 °C (рис. 1).

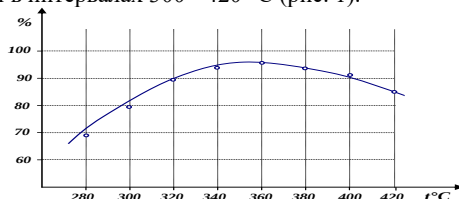


Рис.1. Зависимость выхода ацетонитрила от температуры (в %, на пропущенный ацетилен)

Как видно из данных рис.1, повышение температуры до 360 °C способствует образованию ацетонитрила. Дальнейший рост температуры приводит к уменьшению выхода ацетонитрила за счет побочных продуктов (образование метилпиридинов, разложение ацетилена и др.).

Выводы. На основании проведенных исследований можно сделать вывод, что реакция ацетилена с аммиаком имеет сложный характер. Независимо от характера используемых катализаторов реакцию можно направить в сторону образования ацетонитрила. Среди исследованных цинк-хром-кадмий-алюминиевые катализаторы, промотированные карбонатом натрия контактные массы, обладают достаточно высокой активностью, избирательностью и стабильностью и они могут быть рекомендованы для использования в промышленных масштабах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Armarego W. L. F., Chai C. L. L. Purification of Laboratory Chemicals. - 6th Ed. - Elsevier, 2009. - С. 91-92. - ISBN 978-1-85617-567-8.
2. Mhamdi M., Khadar-Zine S., Ghorbel A. and etc. Kinetics and mechanisms in ethylene ammoxidation over Co^{2+} modified ZSM-5 catalysts. // 4th World congress on oxidation catalysis, Berlin / Potsdam, 2001. - P.255-258.
3. Восмеригова Л.Н. Конверсия пропан-бутановой фракции на модифицированных пентасилах: Автореф. дисс. канд.хим.наук, Томск, 2001, 24 с.
4. Devar T., Beso arche on the Picoline and Chinoline Bases. Proc. Roy.Soc. Long.
5. Петров А.Д., Химия ацетилена. М.: ИЛ., 1984. С.205-206.
6. Meier R, Wasche H. Pyrosene Acetylene Kodencation. Ber., 1977, Bd. 50, P. 423-441.
7. Чичибабин А.Е. Синтезы с помощью ацетилена. / ЖРФХО, 1915. Т.47. С.703-713.
8. Чичибабин А.Е., Мошкин П.А. Конденсация ацетилена с аммиаком в присутствии окиси алюминия /ЖРФХО, 1924. Т.54. №3. С.611-624.
9. Пат.504238 (Германия). Derstellung organi seller Bases (Nicodemus C. Ch. Zentr. 1930, II, S. 2575
10. Пат. 503132 (Германия). Her stelling. Stechstof holtinges. Kondencations produchte ans Acetylene and Ammoniac /Schlect J., Botger H., 1930.
11. Runge F., Humnol H. Die Katalitische usaltaug von Acetylene mitt ammoniac. Chem. Tech. 1951, Bd. 3, 6, P. 163-168.
12. Сидорова О.И., Галанов С.И., Филимонов В.Д., Процесс каталитического синтеза ацетонитрила из уксусной кислоты и аммиака на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ // Известия Томского политехнического университета. 2007. Т.310. №1. С. 158-161.