

*На правах рукописи*

Сидорова Ольга Ивановна

**КАТАЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ АЦЕТОНИТРИЛА АММОНОЛИЗОМ  
УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ**

Специальность 02.00.04 – физическая химия

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Томск 2003

Работа выполнена в Томском государственном университете и Институте химии нефти СО РАН

Научные руководители:

доктор химических наук,  
профессор

Курина Лариса Николаевна

доктор химических наук

Головко Анатолий Кузьмич

Официальные оппоненты:

доктор химических наук

Новиков Александр Автономович,

кандидат химических наук

Рябов Юрий Васильевич

Ведущая организация: Институт органического синтеза Уральского отделения РАН, г. Екатеринбург.

Защита состоится «        » июня 2003 г. в 14.00 на заседании диссертационного совета Д 212.267.06

Адрес: 634050, г. Томск, просп. Ленина, 36, Томский государственный университет, факс: (8 3822) 426195, E-mail: [galanov@xf.tsu.tomsk.su](mailto:galanov@xf.tsu.tomsk.su)

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Томского государственного университета

Автореферат разослан «        » мая 2003 г.

Ученый секретарь диссертационного совета

Д 212.267.06, кандидат химических наук, доцент

Ю.Г. Слижов

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность проблемы.** Ацетонитрил широко используется в органических синтезах в качестве промежуточного реагента, растворителя, азеотропобразующего средства при разделении веществ. В промышленности ацетонитрил получается как побочный продукт синтеза акрилонитрила с выходом ~ 10 % мас. При возрастающей потребности в ацетонитриле в нефтехимических синтезах становятся перспективными процессы, направленные на его синтез. Разрабатываемые способы получения ацетонитрила из аммиака и спиртов, парафинов, олефинов характеризуются недостаточной селективностью, низкой производительностью процесса и образованием побочного продукта – синильной кислоты, что повышает класс опасности производства. Синтез ацетонитрила из аммиака и уксусной кислоты с использованием катализаторов кислотного типа является наиболее перспективным и важным не только в теоретическом, но и в практическом плане.

**Целью работы** являлось детальное изучение процесса синтеза ацетонитрила аммонолизом уксусной кислоты с использованием катализаторов на основе  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , а также характера взаимодействия реагентов и продуктов реакции с поверхностью катализатора.

В связи с этим в работе поставлены следующие задачи:

- определение оптимальных условий проведения процесса синтеза ацетонитрила (температура, соотношение реагентов);
- изучение влияния промотирования оксида алюминия на его каталитические свойства;
- исследование особенностей взаимодействия реагентов и продуктов реакции с поверхностью катализатора;
- влияние промоторов на характер поверхностного взаимодействия реагентов.

Работа выполнялась в соответствии с планами научных исследований Института химии нефти СО РАН и Томского госуниверситета по приоритетным направлениям в науке и технике “Разработка новых экологически чистых каталитических процессов синтеза углеводородов и утилизации газовых выбросов” (номер гос. регистрации 01.9.70 008911), в рамках ФЦНТП направление 04.03.02. “Принципы и методы создания технологий химических веществ и материалов”. А также в соответствии с Координационным планом научного совета РАН научно-исследовательских и опытно-промышленных работ по синтезу, исследованию и применению адсорбентов по теме «Адсорбционное изучение механизма каталитических процессов парциального окисления органических соединений» (секция М, шифр 2.15.4.).

**Научная новизна.** Показано, что эффект промотирования оксида алюминия

фосфорной кислотой позволяет максимально быстро достичь равновесия во второй стадии двухстадийной реакции образования ацетонитрила из ацетамида и снизить образование продуктов уплотнения (ПУ) на катализаторе.

Показано, что промотирование  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  фосфорной кислотой приводит к повышению концентрации кислотных центров средней силы при снижении количества сильнокислотных центров, ответственных за образование продуктов уплотнения.

Впервые установлено, что адсорбция уксусной кислоты и аммиака протекает на различных центрах поверхности  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , показана стадийность взаимодействия уксусной кислоты с аммиаком на поверхности катализаторов с образованием продуктов реакции и уплотнения.

Установлено, что эффект повышения выхода ацетонитрила при росте парциального давления аммиака связан с конкурентной адсорбцией аммиака и продуктов реакции воды и ацетонитрила.

**Практическая ценность работы.** В результате проведенных исследований разработан ряд рекомендаций для осуществления каталитического синтеза ацетонитрила из уксусной кислоты и аммиака в укрупненных масштабах с повышением среднечасовой производительности катализатора. Впервые показана возможность использования в процессе каталитического синтеза ацетонитрила  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , промотированного фосфорной кислотой, что позволяет повысить выход целевого продукта и снизить образование ПУ на поверхности катализатора.

**Защищаемые положения:**

- оптимальные условия ведения процесса синтеза ацетонитрила аммонолизом уксусной кислоты;
- влияние промотирования  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  фосфорной кислотой на каталитические свойства контакта;
- характер участия кислотных центров поверхности катализатора в процессе синтеза ацетонитрила;
- конкурентная адсорбция аммиака и продуктов реакции (вода, ацетонитрил) на поверхности катализаторов;
- стадийность взаимодействия уксусной кислоты и аммиака на поверхности катализаторов с образованием продуктов реакции и продуктов уплотнения.

**Апробация работы.** Основные результаты работы докладывались на IV Международной конференции «Химия нефти и газа» (Томск, 2000), Всероссийской конференции молодых ученых «Материаловедение, технология и экология на рубеже веков» (Томск, 2000), 5-th, 6-th Korea-Russia International Symposium on Science and Technology – KORUS (Tomsk (2001), Novosibirsk (2002)), Третьей регио-

нальной молодежной научно-практической конференции «Получение и свойства новых неорганических веществ и материалов, диагностика, технологический менеджмент» (Томск, 2002), Научно-практической конференции «Проблемы и пути эффективного освоения и использования ресурсов природного и нефтяного газа» (Томск, 2002), II Всероссийской научной конференции «Химия и химическая технология на рубеже тысячелетия» (Томск, 2002)

**Публикации.** Основное содержание работы изложено в 9 научных публикациях.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, 5 глав, выводов и списка используемой литературы. Во введении обоснована актуальность темы и поставлены задачи исследования. В первой главе приведен литературный обзор, в котором критически рассмотрены различные способы получения ацетонитрила и используемые при этом катализаторы. Во второй главе описаны объекты и методы исследования, использованные в работе. В третьей главе приведены результаты изучения факторов, влияющих на процесс синтеза ацетонитрила аммонолизом уксусной кислоты на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . В четвертой главе приведены результаты изучения влияния промотирования фосфорной кислотой на каталитические и кислотные свойства  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . В пятой главе представлены результаты исследования особенностей взаимодействия исходных веществ и продуктов реакции с поверхностью контактов. Работа изложена на 145 страницах машинописного текста, содержит 30 таблиц, 55 рисунков и списка цитируемой литературы из 84 наименований.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

### *Объекты и методы исследования*

В работе использованы катализаторы:  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (А-64, изготовленный ОАО «Тюменская нефтяная компания» ЗАО «Промышленные катализаторы») и  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , промотированный фосфорной кислотой в количестве 2 и 6 мас. %. Каталитические свойства образцов исследованы на проточной каталитической установке, использовался реактор с восходящим потоком реагентов при предварительном прогреве реакционной смеси до температуры реакции. Анализ продуктов – хроматографический. Температура реактора варьировалась в диапазоне 300-450°C, соотношение  $\text{NH}_3:\text{CH}_3\text{COOH}$  изменялось от 1 до 6, объемная скорость подачи уксусной кислоты и ацетамида 0.48 – 1.5 ч<sup>-1</sup>. Исследования зауглероженных катализаторов проводили на дериватографе Q-1500D в интервале 20-1000 °C (со скоростью нагрева 10 град·мин<sup>-1</sup>). Процент продуктов уплотнения (% ПУ) определяли как отношение образующихся продуктов уплотнения к массе катализатора на 1 см<sup>3</sup> пропущенной че-

рез катализатор уксусной кислоты. Кислотные свойства поверхности катализаторов изучены методом адсорбции индикаторов из неводных растворов с последующим титрованием бензиламином.

Для изучения характера поверхностного взаимодействия реагентов и продуктов реакции использованы методы термопрограммированной десорбции (ТПД) и термопрограммированной реакции (ТПР), с хроматографическим анализом продуктов реакции. Эксперименты проводились в интервале температур 100-600 °С, скорость линейного подъема температуры – 15 град/мин, объемная скорость газа элюента (гелия) составляла 30 мл/мин. Перед проведением опытов ТПД и ТПР образцы катализаторов тренировались в токе гелия при 600 °С в течении 1 часа.

### **Факторы, влияющие на процесс синтеза ацетонитрила из уксусной кислоты и аммиака на катализаторе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$**

Реакция синтеза ацетонитрила из уксусной кислоты и аммиака протекает как равновесная двухстадийная с образованием промежуточного продукта ацетамида:



Согласно проведенным термодинамическим расчетам, реакция образования ацетонитрила аммонолизом уксусной кислоты сильно эндотермична:  $\Delta H_{\text{ср}}=82.06$  кДж/моль в интервале температур 200-450 °С, энергия Гиббса реакции принимает отрицательное значение при температуре выше 300 °С (рис.1а),

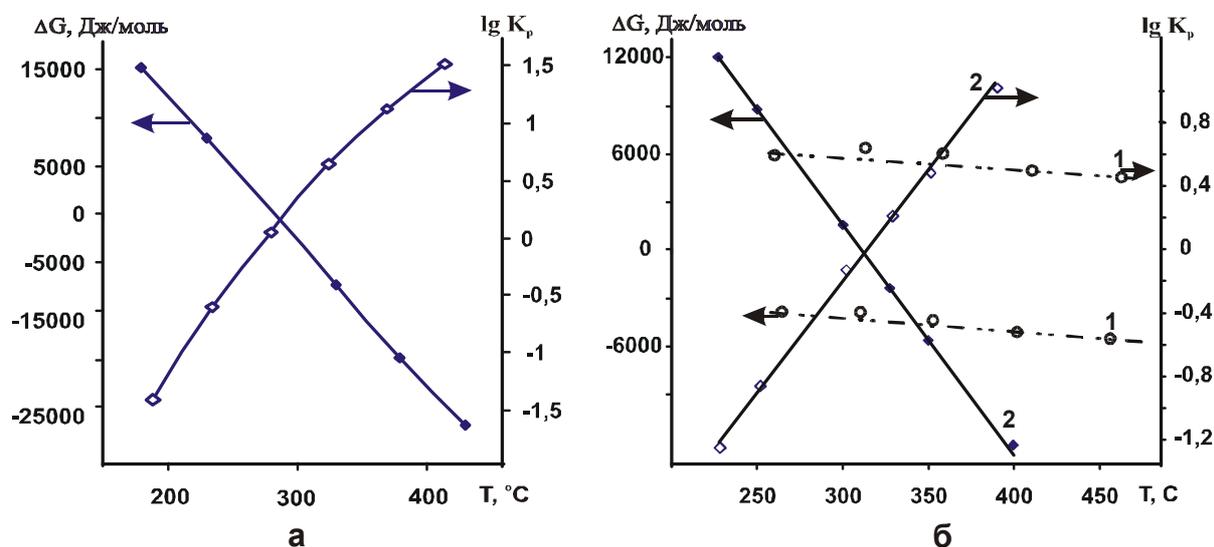


Рис. 1 – Температурная зависимость энергии Гиббса и константы равновесия: а - аммонолиз уксусной кислоты до ацетонитрила; б – 1) образование ацетамида из уксусной кислоты и аммиака, 2) образование ацетонитрила из ацетамида

расчет  $\Delta H_{\text{ср}}$  и  $\Delta G$  для стадий I и II показал, что лимитирующей является эндотермическая стадия – дегидратация ацетамида:  $\Delta H_{\text{ср}}=84.37$  кДж/моль, а значение константы равновесия становится больше 1 при температуре выше 320 °С (рис.1б, № 2). В случае образования ацетамида (стадия I)  $\Delta G$  и  $K_p$  практически не изменяются в рассмотренном интервале температур.

Согласно термодинамическим данным полнота протекания реакции аммонолиза уксусной кислоты осуществляется: или повышением температуры реактора (ограничение – термическое разложение уксусной кислоты и продуктов реакции) или варьированием скорости подачи уксусной кислоты (нагрузки по уксусной кислоте) при определенной температуре, при которых достигается максимальная степень превращения кислоты и выход ацетонитрила.

Проведенные исследования показали, что увеличение температуры реактора выше 400 °С позволяет получить высокий выход ацетонитрила при больших нагрузках по уксусной кислоте, но при этом растет доля не целевых реакций декарбонирования уксусной кислоты до ацетона и  $\text{CO}_2$ , а также образование продуктов уплотнения на поверхности катализатора со снижением его активности. Так, после 5 часов 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) и продлить срок работы катализатора. 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 г/см<sup>3</sup>·ч селективность образования ацетона 0.6%, а при 1.02 г/см<sup>3</sup>·ч и температурах 350 –380°С ацетон в продуктах реакции не обнаружен. Для катализатора  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  определены: оптимальная нагрузка по уксусной кислоте (0.8-1.02 г/см<sup>3</sup>·ч) и температура (350-380 °С), при которых минимальна доля побочных реакций при высоком выходе ацетонитрила.

Стехиометрически реакция образования ацетонитрила из уксусной кислоты и аммиака протекает при мольном соотношении аммиак/кислота – 1:1, но при исследовании влияния соотношения реагентов при одинаковых нагрузках в интервале температур 350-380 °С показано, что увеличение содержания аммиака в смеси приводит к росту выхода ацетонитрила несмотря на уменьшение приведенного времени контакта (табл. 1). Повышение парциального давления аммиака сдвигает равновесие в сторону образования ацетамида (реакция I, схема 1) с последующим образованием ацетонитрила (реакция II). При температуре реактора выше 400 °С уве-

личение парциального давления аммиака мало влияет на селективность и выход ацетонитрила.

Таблица 1 - Влияние температуры и соотношения реагентов на каталитические параметры реакции (катализатор  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ )

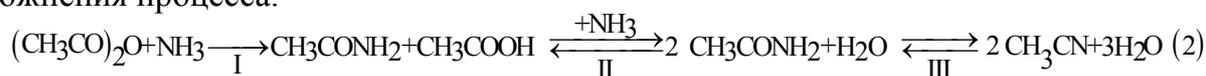
T, °C	Отношение $\text{NH}_3:\text{CH}_3\text{COOH}$	$\tau$ , с	K, %	$S_{\text{CH}_3\text{CN}}$ , %	$S_{\text{CH}_3\text{CONH}_2}$ , %	$V_{\text{CH}_3\text{CN}}$ , %	$V_{\text{CH}_3\text{CONH}_2}$ , %
350	1.5	1.75	92.3	45.5	54.5	42.0	50.3
	2.0	1.50	94.3	59.9	40.1	56.5	37.8
	3.0	1.10	93.7	75.9	24.1	71.1	22.6
	4.0	0.89	93.7	80.7	19.3	75.6	18.1
360	1.5	1.75	90.9	76.6	23.4	69.7	21.3
	2.0	1.50	91.6	80.0	20.0	73.3	18.3
	3.0	1.10	94.1	87.8	12.2	82.6	11.5
	4.0	0.89	100	92.6	7.4	92.6	7.4
370	1.5	1.75	94.2	89.6	10.4	84.3	9.8
	2.0	1.50	100	95.6	4.4	95.6	4.4
	3.0	1.10	100	98.3	1.7	98.3	1.7
	4.0	0.89	100	100	-	100	-
380	1.5	1.75	95.4	95.6	4.4	91.2	4.2
	2.0	1.50	95.7	95.5	4.5	91.4	4.3
	3.0	1.10	100	100	-	100	-
	4.0	0.89	100	100	-	100	-

*K* – конверсия уксусной кислоты, мол. %

$S_{\text{CH}_3\text{CN}}$ ,  $S_{\text{CH}_3\text{CONH}_2}$  – селективность по ацетонитрилу и ацетамиду, соответственно, %

$V_{\text{CH}_3\text{CN}}$ ,  $V_{\text{CH}_3\text{CONH}_2}$  – выход ацетонитрила и ацетамида, соответственно, мол. %

Изучено влияние веществ, которые могли бы участвовать в образовании целевого продукта и изменять скорость процесса образования продуктов уплотнения: ацетамид, этилацетат, уксусный ангидрид. Исследования по влиянию добавки 5 мас.% вышеперечисленных соединений показали, что добавка ацетамида не оказывает влияния, добавка этилацетата повышает, а уксусного ангидрида снижает скорость образования продуктов уплотнения. Использование смеси уксусной кислоты с 5мас.% уксусного ангидрида позволяет снизить образование продуктов уплотнения с 0.04 до 0.02 % при некотором уменьшении выхода ацетонитрила за счет усложнения процесса.



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

***Изучение процесса синтеза ацетонитрила на  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, промотированном фосфорной кислотой***

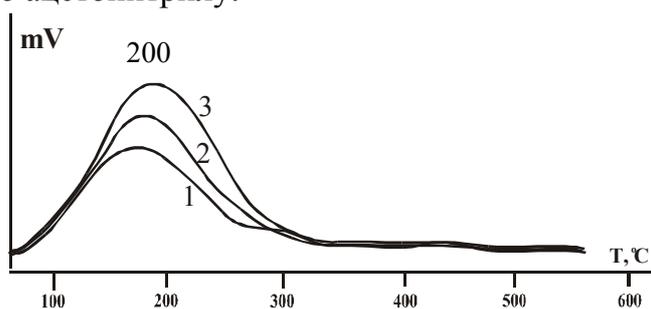
При изучении влияния промотирующих добавок основной - Ca(OH)<sub>2</sub> и кислотной - H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> природы на каталитические свойства  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> показано, что увеличение основности поверхности ингибирует стадию II (схема 1) в реакции аммонолиза уксусной кислоты, основной продукт реакции при этом – ацетамид. Промотирование  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> фосфорной кислотой позволяет значительно увеличить селективность и выход ацетонитрила (табл. 2).

Таблица 2 – Влияние промотирующей добавки и соотношения реагентов на характеристики реакции (Треактора=360 °С)

Катализатор, (% мас.)	Отношение NH <sub>3</sub> :CH <sub>3</sub> COOH	$\tau_{прив}$ , с	К, %	S <sub>CH<sub>3</sub>CN</sub> , %	V <sub>CH<sub>3</sub>CN</sub> , %
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.0	1.50	92.1	59.9	56.5
	3.0	1.10	92.1	75.9	71.1
	4.0	0.89	92.2	80.7	75.6
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2%Н <sub>3</sub> РO <sub>4</sub> )	2.0	1.50	92.9	74.6	66.7
	3.0	1.10	93.1	86.1	79.2
	4.0	0.89	93.8	89.2	82.2
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (6%Н <sub>3</sub> РO <sub>4</sub> )	2.0	1.50	95.9	93.2	89.4
	3.0	1.10	98.1	95.7	93.9
	4.0	0.89	98.6	96.3	95.0
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Ca(OH) <sub>2</sub> )	2.0	1.50	94.6	26.2	24.7

Из таблицы 2 видно, что эффект влияния количества вводимого промотора на конверсию и селективность различны. Так, при введении 2% фосфорной кислоты наблюдается рост селективности по целевому продукту при одинаковой конверсии уксусной кислоты в сравнении с непромотированным  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, что связано с более быстрым достижением равновесия в стадии II (схема 1). Повышение содержания фосфорной кислоты до 6 мас.% способствует увеличению числа активных центров дегидратации ацетамида и как следствие ускорению достижения равнове-

сия реакции, что способствует росту конверсии при максимальной селективности по ацетонитрилу.



№	Катализатор	$E_{\text{акт}}$ десорбции, кДж/моль	Концентрация кислотных центров мкмоль аммиака/ $\Gamma_{\text{кат}}$
1	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	49.1	220.6
2	2 мас % $\text{H}_3\text{PO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	49.7	305.9
3	6 мас % $\text{H}_3\text{PO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	50.2	355.7

Рис. 2 – Спектры ТПД аммиака

Данное явление очевидно вызвано изменением кислотных свойств поверхности катализаторов. Использование метода термодесорбции аммиака не позволило дифференцировать кислотные центры по силе (рис. 2), энергия активации десорбции составила для всех образцов  $\sim 50$  кДж/моль, но наблюдается увеличение общей кислотности катализаторов при промотировании  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  фосфорной кислотой

Метод неводного индикаторного титрования показал изменение концентрации кислотных центров в зависимости от  $N_o$  адсорбируемого индикатора (табл. 3).

Таблица 3 – Кислотные свойства катализаторов

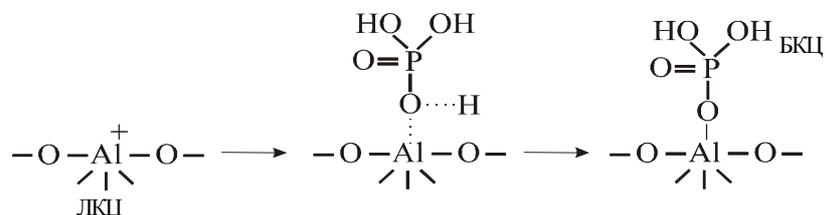
	Катализатор	Концентрация кислотных центров, мкмоль бензиламина/г катализатора					$\Sigma$
		$4.8 \geq N_o > 3.3$	$3.3 \geq N_o > 2.0$	$2.0 \geq N_o > 1.3$	$1.3 \geq N_o > 0.8$	$0.8 \geq N_o$	
I	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	81.0	12.7	57.2	0.7	4.2	155.8
	2 мас.% $\text{H}_3\text{PO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	88.5	52.0	22.0	0.5	4.5	167.5
	6 мас.% $\text{H}_3\text{PO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	58.0	99.0	16.0	-	3.0	176.0
II	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	14.0	5.0	12.0	-	-	31.0
	2 мас.% $\text{H}_3\text{PO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	34.0	13.0	14.0	-	-	61.0
	6 мас.% $\text{H}_3\text{PO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	51.0	16.5	17.5	-	-	85.0

I – свежие образцы, II – обработанные ( $t=10$  час.,  $T=350\text{-}380$  °C, соотношение  $\text{NH}_3:\text{CH}_3\text{COOH}=(1\text{-}4):1$ ),

$N_o$  – функция кислотности Гаммета

Согласно табл. 3 наблюдается увеличение общей кислотности контактов при нанесении фосфорной кислоты, при этом происходит перераспределение кислотных центров по силе: наблюдается рост концентрации центров с силой  $3.3 \geq N_o > 2.0$  (бренстедовские кислотные центры (БКЦ)) и снижение количества центров с силой  $2.0 \geq N_o$  (вероятно льюисовские кислотные центры (ЛКЦ)), на которых, как можно предположить, происходит образование продуктов уплотнения.

Титрование зауглероженных после реакции образцов подтверждает это предположение: при снижении общей кислотности не обнаружены сильнокислотные центры. Фосфорная кислота при нанесении взаимодействует с катионами алюминия (ЛКЦ) по схеме:



и блокирует центры ответственные за образование продуктов уплотнения, что позволяет снизить %ПУ образцов в сопоставимых условиях с 0.04 (для  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) до 0.017 % (для 6 мас.%  $\text{H}_3\text{PO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ). При этом повышение концентрации БКЦ способствует ускорению реакции дегидратации ацетамида.

Для подтверждения предположения о влиянии промотирования  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  фосфорной кислотой на стадию II (схема 1) синтеза ацетонитрила проведено изучение реакции дегидратации ацетамида.

Синтез ацетонитрила из ацетамида на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  сопровождается процессами гидратации и разложения ацетамида с образованием ацетата аммония и метиламина (табл. 4).

Таблица 4 – Влияние аммиака и промотирования катализатора на показатели реакции синтеза ацетонитрила из ацетамида

Катализатор	Исходные реагенты	T, °C	Объемная скорость подачи ацетамида, ч <sup>-1</sup>	K, %	S <sub>СН<sub>3</sub>СN</sub> , %	V <sub>СН<sub>3</sub>СN</sub> , %	S <sub>СН<sub>3</sub>СООНН<sub>3</sub></sub> , %	S <sub>СН<sub>3</sub>NH<sub>2</sub></sub> , %
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	ацетамид	360	0.58	90.7	89.0	80.7	8.0	3.0
		380		98.8	94.4	1.3	4.4	1.2
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	ацетамид/аммиак =1:1.5	360	0.58	98.9	98.9	97.9	-	-
		380		99.2	99.1	98.3	-	-
6 мас % $\text{H}_3\text{PO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	ацетамид/аммиак =1:1.5	360	1.05	100	99.5	99.5	-	-
			0.82	100	99.7	99.7	-	-
			0.58	100	99.9	99.9	-	-
		380	1.05	100	99.4	99.4	-	-
			0.82	100	99.8	99.8	-	-
			0.58	100	99.9	99.9	-	-

S<sub>СН<sub>3</sub>СООНН<sub>3</sub></sub>, S<sub>СН<sub>3</sub>NH<sub>2</sub></sub> - селективности по ацетату аммония и метиламину, соответственно, %

Из таблицы 4 видно, что введение в реакционную смесь аммиака полностью подавляет побочные реакции, следовательно, положительное влияние аммиака на процесс заключается не только в смещении равновесия в реакции 1 (схема 1). Промотирование оксида алюминия фосфорной кислотой способствует увеличению конверсии ацетамида и выхода ацетонитрила до 99.9 % даже при увеличении нагрузки по ацетамиду в  $\approx 2$  раза (табл. 4). Это доказывает, что нанесение фосфорной кислоты на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , увеличивая брэнстедовскую кислотность катализатора, позволяет увеличить скорость превращения ацетамида в ацетонитрил или максимально быстро достичь равновесия в реакции II (схема 1).

Таким образом, увеличение брэнстедовской кислотности катализаторов путем промотирования  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  фосфорной кислотой позволяет ускорить или максимально быстро достичь равновесия в реакции II (схема 1) аммонолиза уксусной кислоты, что приводит к росту конверсии, селективности и выхода ацетонитрила, при этом в процессе промотирования блокируются центры образования продуктов уплотнения, снижая степень зауглероживаемости образцов.

### ***Изучение механизма поверхностного взаимодействия реагентов в процессе синтеза ацетонитрила***

Для выяснения характера взаимодействия исходных реагентов и продуктов реакции аммонолиза с поверхностью катализатора и детализации механизма поверхностных реакций проведены исследования с применением методов термопрограммированной десорбции (ТПД) и термопрограммированной реакции (ТПР).

Из рис. 3 видно, что десорбция аммиака и продуктов реакции (воды и ацетонитрила) происходит в одном температурном интервале с близкими энергиями активации десорбции (табл. 5). В спектре ТПД ацетонитрила также наблюдается высокотемпературный пик с энергией активации десорбции 110 кДж/моль (табл. 5), связанный с разложением ацетонитрила, что показано хроматографически.

Характер спектров ТПД совместной адсорбции аммиака и воды аналогичен спектрам индивидуальных соединений, что позволяет предположить наличие конкурентной адсорбции на поверхности катализатора аммиака и продуктов реакции (в первую очередь воды). В этом случае повышение парциального давления аммиака будет способствовать быстрой десорбции воды и ацетонитрила с поверхности катализатора и смещению равновесия реакции, что подтверждается каталитическими экспериментами.

Десорбция ацетамида происходит в высокотемпературной области практически без разложения, хроматографический анализ позволил обнаружить следы ацето-

нитрила и воды. Уксусная кислота необратимо адсорбируется на поверхности оксида алюминия.

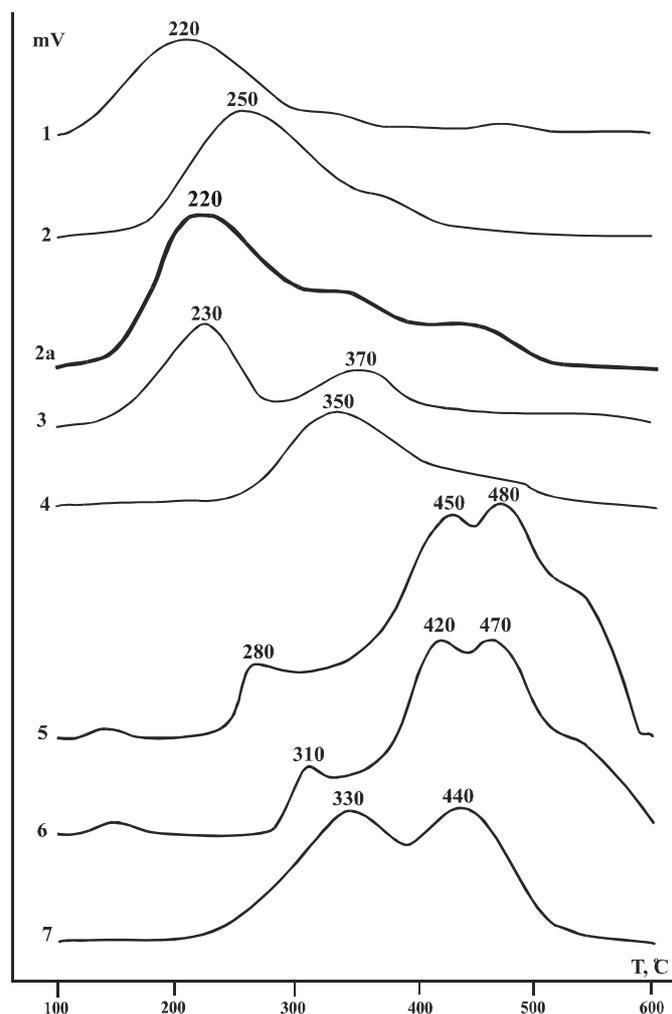


Рис. 3 - Спектры ТПД (1- аммиак, 2 - вода, 2а – при совместной адсорбции воды и аммиака, 3 - ацетонитрил, 4 - ацетамид, 5 – уксусная кислота, 6 - уксусный ангидрид, 7 - ацетон).  $T_{адс} = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$

Сложный характер спектра ТПР с тремя температурами максимума выделения продуктов деструкции кислоты ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ;  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ;  $\text{H}_2\text{O}$ ) позволяет сделать предположение о протекании нескольких последовательных реакций на поверхности катализатора, приводящих к разложению уксусной кислоты и образованию продуктов уплотнения. Взаимодействие ацетона с поверхностью катализатора в режиме ТПР также приводит к его разложению в условиях реакции частично при температуре максимума десорбции  $330\text{ }^{\circ}\text{C}$ , и нацело в высокотемпературной области газовой выделения с  $T_{\text{макс}} = 440\text{ }^{\circ}\text{C}$ , где анализом фиксировалось  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Анализ ТПР спектров показал, что основным источником образования продуктов уплотнения на поверхности контактов может быть уксусная кислота и продукт ее декарбоксилирования – ацетон. Это косвенно подтверждается данными каталитических экспериментов – зауглероживание катализатора макси-

Сложный характер спектра ТПР с тремя температурами максимума выделения продуктов деструкции кислоты ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ;  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ;  $\text{H}_2\text{O}$ ) позволяет сделать предположение о протекании нескольких последовательных реакций на поверхности катализатора, приводящих к разложению уксусной кислоты и образованию продуктов уплотнения.

Спектр ТПР уксусного ангидрида по характеру и энергетическим характеристикам аналогичен спектру уксусной кислоты, что может свидетельствовать о первичном образовании из уксусной кислоты ангидрида и его последующем взаимодействии с поверхностью или связано с аналогичным характером взаимодействия с поверхностью катализатора кислоты и ее ангидрида.

мально на начальном участке слоя катализатора по ходу реакционной смеси, когда концентрация уксусной кислоты максимальна.

Таблица 5 – Кинетические характеристики ТПД соединений с поверхности  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Соединение	Пик	T <sub>макс</sub> , °C	Порядок реакции	E <sub>акт</sub> десорбции, кДж/моль
Аммиак	I	220	1.3	49±3
Вода	I	250	1.5	49±4
Ацетонитрил	I	230	1.1	45±3
	II	370	2.0	106±16
Ацетамид	I	350	1.0	80±6
Уксусная кислота	I	280	1.0	53±6
	II	450	2.0	116±14
	III	480	2.1	131±11
Уксусный ангидрид	I	310	1.1	76±5
	II	420	2.0	111±10
	III	470	2.1	131±14
Ацетон	I	330	1.8	82±5
	II	440	2.1	115±14

Как уже отмечалось выше, промотирование оксида алюминия способствует росту числа центров адсорбции аммиака, аналогичное увеличение адсорбционной емкости катализатора наблюдается для продуктов реакции – воды и ацетонитрила (табл. 6).

Таблица 6 – Адсорбционная емкость катализаторов

Катализатор	Количество десорбированного вещества, мкмоль/Г <sub>кат</sub>		
	H <sub>2</sub> O	NH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> CN
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	666.2	220.6	610.7
2 мас % H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> / $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	695.5	305.9	759.7
6 мас % H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> / $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	742.5	355.7	904.1

Продукты реакции – ацетонитрил и вода адсорбируются на поверхности катализатора в большем количестве, чем аммиак, что связано с большим дипольным моментом молекулы ацетонитрила. Вода может вступать во взаимодействие с последующей гидратацией поверхности контакта, об этом свидетельствует дробный по-

рядок десорбции (табл. 5). Температуры максимумов газовой выделения на фосфорсодержащих контактах воды и ацетонитрила сдвигаются в низкотемпературную область, в спектре термодесорбции ацетонитрила исчезает высокотемпературный пик разложения ацетонитрила. Адсорбционная емкость образцов при внесении фосфорной кислоты увеличивается непропорционально: если для аммиака и ацетонитрила адсорбция в случае промотированного 6 мас.% фосфорной кислоты по сравнению с непромотированным оксидом алюминия увеличивается в 1.6-1.5 раза, то для воды в 1.1 (табл. 6).

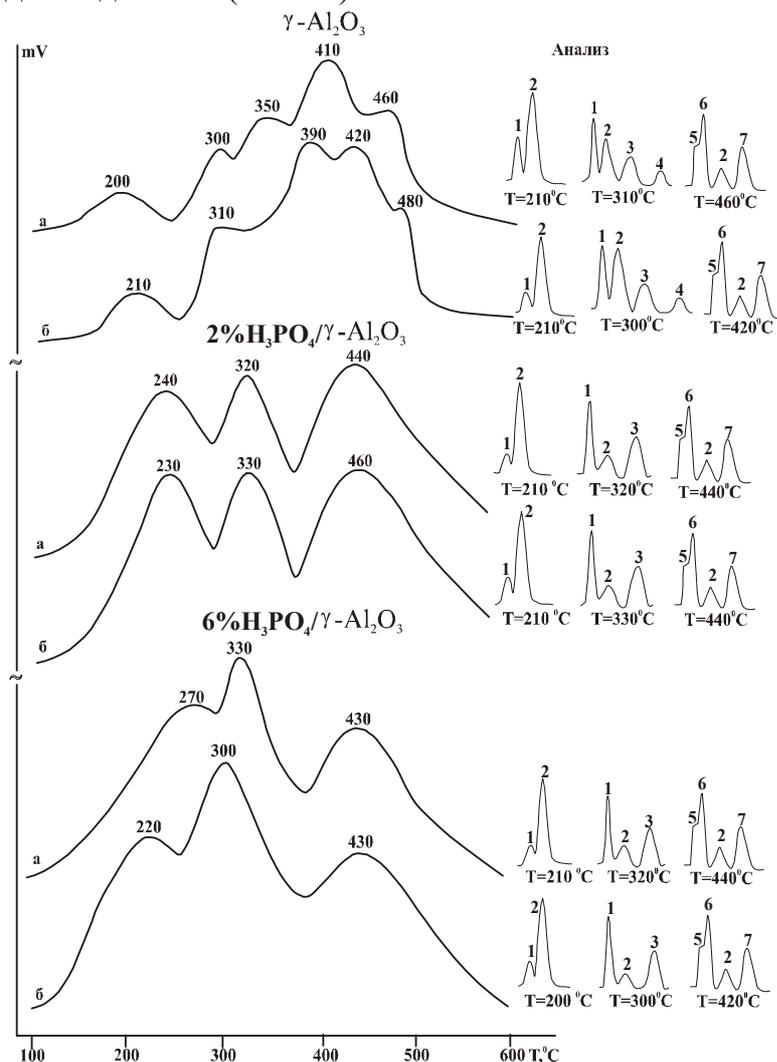


Рис. 4 – Спектры ТПР (а - с преадсорбцией уксусной кислоты, б – с преадсорбцией аммиака).  $T_{\text{адс}} = 100^\circ\text{C}$ . Анализ: 1-аммиак, 2-вода, 3-ацетонитрил, 4-ацетат аммония, 5-угарный газ, 6-углекислый газ, 7-ацетон.

ся на различных центрах поверхности или происходит адсорбция с одновременной реакцией. Хроматографический анализ продуктов низкотемпературного газовойделения показал, что в основном это вода с небольшим количеством десорбирующего

Исследование характера протекания термопрограммированной реакции (ТПР) при совместной адсорбции аммиака и уксусной кислоты на оксиде алюминия и промотированных фосфорной кислотой катализаторах показало, что вид спектров ТПР и распределение продуктов реакции мало изменяются в зависимости от порядка адсорбции реагентов (рис.4), но наблюдаются существенные отличия при использовании образцов обработанных фосфорной кислотой.

Независимость характера спектров ТПР от порядка адсорбции реагентов может свидетельствовать о том, что аммиак и уксусная кислота адсорбируются

аммиака. Вероятно, в области температур 150-250 °С для всех образцов происходит реакция образования ацетамида с выделением воды, образующийся ацетамид в связи с высокой энергией активации десорбции в газовую фазу не выделяется.

Дальнейшее повышение температуры увеличивает скорость реакции дегидратации ацетамида и десорбции не вступившего во взаимодействие с уксусной кислотой аммиака, в продуктах десорбции зафиксированы аммиак, вода и ацетонитрил (рис. 4). В области температур 400-480 °С наблюдаются процессы декарбоксилирования уксусной кислоты до углекислого газа и ацетона и образования продуктов уплотнения. Эти три стадии достаточно хорошо разделены в случае проведения термопрограммированной реакции на образцах промотированных фосфорной кислотой. На непромотированном оксиде алюминия реакции декарбоксилирования уксусной кислоты и гидратации ацетамида до ацетата аммония начинается при более низких температурах, чем и обусловлен сложный характер спектра ТПР. Таким образом, можно выделить три температурных интервала, в которых преобладают следующие реакции: 1)  $T = 150 - 250$  °С – образование ацетамида с десорбцией, преимущественно, воды; 2)  $T = 280 - 380$  °С – образование ацетонитрила; 3)  $T = 400 - 500$  °С процесс декарбоксилирования непрореагировавшей уксусной кислоты с образованием ацетона и ПУ.

## ВЫВОДЫ

1. Определены оптимальные условия проведения реакции синтеза ацетонитрила аммонолизом уксусной кислоты на катализаторе  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $T=370\text{-}380$  °С, соотношение  $\text{CH}_3\text{COOH}:\text{NH}_3=2\text{-}3$ , нагрузка по уксусной кислоте –  $1.01 \text{ ч}^{-1}$ ), позволяющие получать ацетонитрил с селективностью 98 % при 100 %-ной конверсии уксусной кислоты и минимизировать побочные реакции декарбоксилирования и крекинга уксусной кислоты, образования продуктов уплотнения.
2. Впервые показано, что введение в реакционную смесь уксусного ангидрида позволяет в 2 раза снизить образование продуктов уплотнения на поверхности катализатора.
3. Показано, что промотирование оксида алюминия фосфорной кислотой способствует увеличению количества кислотных центров поверхности катализатора и перераспределению их по силе. Это позволяет ускорить достижение равновесия в лимитирующей стадии процесса – дегидратации ацетамида и снизить количество образующихся продуктов уплотнения в два раза по сравнению с непромотированной  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

4. Методами термопрограммированной десорбции и реакции (ТПД и ТПР) изучено взаимодействие реагентов и продуктов реакции с поверхностью контактов. Показано, что уксусная кислота и аммиак сорбируются на различных центрах поверхности (уксусная кислота необратимо). Установлено, что основным источником образования продуктов уплотнения на поверхности катализатора является уксусная кислота и продукт ее декарбоксилирования – ацетон.
5. Методом термопрограммированной десорбции (ТПД) показано, что на поверхности катализаторов наблюдается конкурентная адсорбция между продуктами реакции (вода и ацетонитрил) и аммиаком. Выявлено, что обработка поверхности катализатора фосфорной кислотой позволяет значительно увеличить количество центров адсорбции.
6. Впервые в условиях термопрограммированной реакции установлены температурные интервалы, в которых реализуются основные реакции аммонолиза уксусной кислоты: образование ацетамида, дегидратация ацетамида с образованием ацетонитрила, декарбоксилирование и крекинг уксусной кислоты.

**Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:**

1. Галанов С.И., Сидорова О.И., Курина Л.Н., Головкин А.К. Изучение процесса синтеза ацетонитрила //Материалы IV Международной конференции «Химия нефти и газа», Томск, 2000, С.346-348.
2. Сидорова О.И., Рождественский Е.А Каталитический синтез ацетонитрила. //Материалы Всероссийской конференции молодых ученых «Материаловедение, технология и экология на рубеже веков», Томск, 2000, С.216-219.
3. S.I.Galanov, O.I.Sidorova, A.K.Golovko, V.D.Philimonov, L.N.Kurina Catalytic synthesis of acetonitrile by ammonolysis of acetic acid over  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. //Proceedings of 5-th Korea-Russia International Symposium on Science and Technology, Tomsk, 2001, V. 2, P.175-177.
4. S.I.Galanov, O.I.Sidorova, A.K.Golovko, V.D.Philimonov, L.N.Kurina, E.A.Rozhdestvenskiy Catalytic synthesis of acetonitrile by ammonolysis of acetic acid. //Eurasian Chemico-Technological Journal, 2001, V.3, № 3, P. 173-178.
5. S.I.Galanov, O.I.Sidorova, A.K.Golovko, L.N.Kurina The Study of Process for Preparing Acetonitrile over  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst. //Proceedings of 6-th Korea-Russia International Symposium on Science and Technology, Novosibirsk, 2002, V. 2, P. 302-304.
6. Сидорова О.И., Рождественский Е.А Влияние добавления фосфорной кислоты к  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на ее каталитические свойства в реакции аммонолиза уксусной ки-

слоты. //Материалы Третьей региональной молодежной научно-практической конференции *«Получение и свойства новых неорганических веществ и материалов, диагностика, технологический менеджмент»*, Томск, 2002, С.87-88.

7. Галанов С.И., Сидорова О.И., Головки А.К., Курина Л.Н. Двустадийный способ получения ацетонитрила с использованием в качестве сырья природного газа. //Материалы научно-практической конференции *«Проблемы и пути эффективного освоения и использования ресурсов природного и нефтяного газа»*, Томск, 2002, С.175-177.

8. Галанов С.И., Сидорова О.И., Курина Л.Н., Головки А.К. Каталитический синтез ацетонитрила на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  промотированной фосфорной кислотой. //Материалы II Всероссийской научной конференции *«Химия и химическая технология на рубеже тысячелетия»*, Томск, 2002, Т.1, С.211-214.

9. Галанов С.И., Сидорова О.И., Курина Л.Н., Головки А.К. Способ синтеза ацетонитрила. Решение о выдаче патента РФ от 12.03.2003. по заявке № 2000133017/04 (035053) с датой приоритета 28.12.2000.

Автор работы выражает глубокую благодарность зав. лаборатории каталитических исследований Галанову Сергею Ивановичу, без поддержки которого и всестороннего участия, как в планировании работы, так и в процессе обсуждения результатов данное издание и диссертационная работа не увидели бы свет. Кроме этого, хотелось бы поблагодарить за помощь д.х.н., профессора ТПУ Филимонова В.Д., к.х.н. Восмерикува А.В. и сотрудников ЛКИ: Смирнова М.Ю., Попова В.Н., Мутаса И.Н., которые на протяжении всего срока проведения работы помогали автору работы.