

А. Ф. ПЛАТЭ и М. Е. ВОЛЬПИН

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ОЛЕФИНОВ С АММИАКОМ
НАД ОКИСНЫМ АЛЮМОМОЛИБДЕНОВЫМ КАТАЛИЗАТОРОМ
С ОБРАЗОВАНИЕМ АЦЕТОНИТРИЛА**

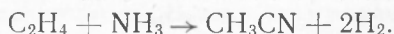
(Представлено академиком Б. А. Казанским 5 I 1953)

Реакция олефинов с аммиаком, приводящая к образованию нитрилов, несомненно представляет большой теоретический интерес. Однако в литературе до настоящего времени отсутствуют работы по изучению этой реакции, если не считать весьма скудных данных некоторых патентов, появившихся за последние годы (1). В этих патентах указывается на образование нитрилов, главным образом ацетонитрила, при взаимодействии некоторых олефинов (чаще всего пропилена и этилена) с аммиаком в присутствии окисных катализаторов.

В настоящей работе изучалось взаимодействие ряда олефинов — этилена, пропилена, изобутилена и 2-метилбутена-2 — с аммиаком на окисном алюмомолибденовом катализаторе, содержащем 15% MoO₃ и 85% Al₂O₃. Реакция проводилась в проточной системе при атмосферном давлении. Олефины пропускались вместе с пятикратным избытком аммиака над 38 мл катализатора со скоростью 0,07 г-мол. олефина в час. Перед каждым опытом катализатор восстанавливался в течение 3 час. при 500° в токе водорода. После опыта катализатор регенерировался, для чего в токе сухого воздуха при 500° выжигался образовавшийся на катализаторе кокс.

Независимо от природы исходного олефина, жидкий катализат содержал, главным образом, ацетонитрил (см. табл. 1) и лишь очень небольшие количества веществ аминного характера, а в случае взаимодействия пропилена с аммиаком — также следы пропионитрила. Одновременно происходило образование цианистого аммония, кокса и газообразных продуктов реакции — водорода, азота, предельных углеводородов и окиси углерода (последняя — за счет дополнительного восстановления окислов молибдена в ходе реакции).

В случае взаимодействия этилена с аммиаком образование ацетонитрила происходит по уравнению



Реакция начинается при температуре выше 450° и наибольший выход достигается, как видно из кривой I на рис. 1, при температуре около 500°. С дальнейшим повышением температуры выход ацетонитрила быстро падает.

Таблица 1

Образование ацетонитрила
из олефинов и аммиака
(температура 484°)

Олефины	Выход CH ₃ CN, мол. %
CH ₂ =CH ₂	16,7
CH ₃ -CH=CH ₂	33,5
(CH ₃) ₂ C=CH ₂	29,9
(CH ₃) ₂ C=CH·CH ₃	41,6

В случае взаимодействия с аммиаком гомологов этилена образование ацетонитрила связано с разрывом углерод-углеродных связей и укорочением углеродной цепи исходного углеводорода. Так, при взаимодействии пропилена с аммиаком состав продуктов реакции указывает на образование ацетонитрила преимущественно по схемам (1) и (2):



Расчет свободных энергий и констант равновесия показывает, что реакция по схеме (1) возможна при температурах выше 100° , по схеме (2) — при температурах выше 300° . В присутствии молибденового катализатора образование ацетонитрила из пропилена и аммиака начинается при температуре около 420° . Как видно из кривой II на рис. 1, с повышением температуры до 485° выход ацетонитрила быстро возрастает, достигает максимальной величины, а затем довольно быстро падает. При температуре выше 600° в продуктах реакции ацетонитрил уже отсутствует. Таким образом, при взаимодействии как этилена, так и пропилена с аммиаком температурные пределы образования ацетонитрила не превышают 200° , а наибольший выход ацетонитрила достигается лишь в интервале нескольких градусов.

Рис. 1. Образование ацетонитрила при взаимодействии этилена (I) и пропилена (II) с аммиаком. III — количество образовавшегося NH_4CN при взаимодействии пропилена с аммиаком (скорость пропускания олефина 27 мл/мин, аммиака 135 мл/мин)

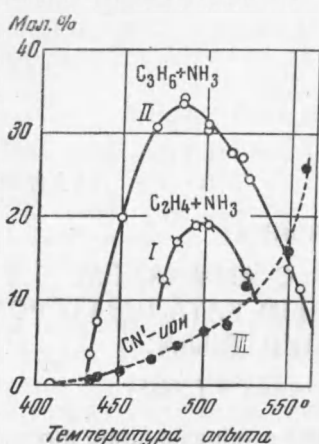
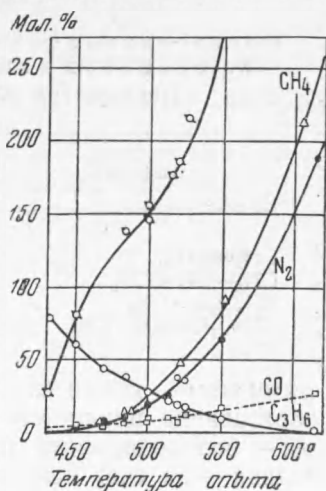
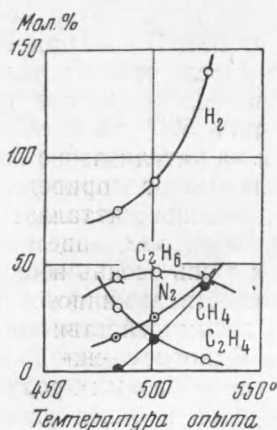


Рис. 2. Состав отходящих газов при взаимодействии с аммиаком: а — пропилена (в мол. % к C_3H_6); б — этилена (в мол. % к C_2H_4)



а



б

Рис. 2. Состав отходящих газов при взаимодействии с аммиаком: а — пропилена (в мол. % к C_3H_6); б — этилена (в мол. % к C_2H_4)

Причиной падения выхода ацетонитрила при температурах выше 500° является быстрое возрастание скорости ряда конкурирующих побочных реакций. Так, в случае взаимодействия пропилена с аммиаком, с повышением температуры возрастает количество образовавшегося цианистого

аммония (кривая III на рис. 4), а в отходящих газах — количество водорода, азота, метана (рис. 2а). Количество пропана в отходящих газах (кривая C_3H_8 (б) на рис. 3), достигнув максимума при 500° , с дальнейшим повышением температуры начинает падать. С повышением температуры падает количество непрореагировавшего пропилена (рис. 2а).

Образование азота и значительных количеств водорода при взаимодействии пропилена с аммиаком связано с

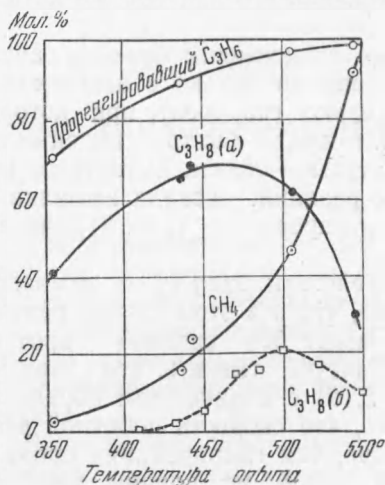


Рис. 3. Взаимодействие пропилена с водородом на окисном алюмомолибденовом катализаторе. Кривые CH_4 и C_3H_8 (а) — продукты реакции в мол. % к пропущенному C_3H_6 ; кривая C_3H_8 (б) — количество пропана, образовавшегося при взаимодействии пропилена с аммиаком

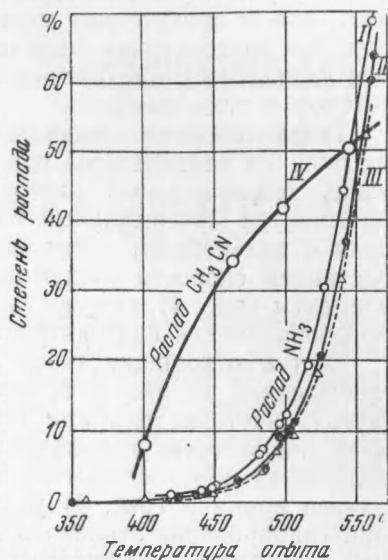


Рис. 4. Распад аммиака и ацетонитрила на окисном алюмомолибденовом катализаторе. Скорость пропускания аммиака: I — 80 мл/мин, II — 135 мл/мин, III — 200 мл/мин. Объемная скорость пропускания ацетонитрила — 0,24 л/л кат/час (кривая IV)

побочной реакцией распада аммиака на элементы в присутствии окисного алюмомолибденового катализатора:



На рис. 4 показана зависимость скорости этого распада от температуры при различных скоростях пропускания аммиака над катализатором. Кажущаяся энергия активации этой реакции равна 33000—33600 кал/моль, в то время как в присутствии металлического молибдена энергия активации распада аммиака обычно равна 42000—45000 кал/моль (2).

Существенной побочной реакцией в условиях взаимодействия пропилена с аммиаком является крекинг исходного пропилена и его гидрирование до пропана. Как видно из рис. 3, при пропускании над молибденовым катализатором пропилена в смеси с эквивалентным количеством водорода почти весь пропилен вступает в реакцию, причем при температуре ниже 500° преобладает реакция гидрирования пропилена до пропана, а при более высокой температуре — крекинг с образованием заметных количеств метана. Аналогичные процессы протекают в качестве побочных и при взаимодействии пропилена с аммиаком, на что указывает одинаковый характер соответствующих кривых C_3H_8 (а) и (б) на рис. 3 и кривых CH_4 на рис. 2, а и 3.

Наконец, оказалось, что и сам образующийся ацетонитрил подвергается распаду в присутствии молибденового катализатора. Как видно из кривой распада ацетонитрила на рис. 4, этот распад начинается при температуре

около 400° и скорость его быстро возрастает с повышением температуры. Продукты распада состоят из синильной кислоты, метана, этана, аммиака, водорода, окиси углерода и значительных количеств углерода (кокса). При 498° из каждых 100 распавшихся молекул ацетонитрила образуется 86 атомов углерода. Сравнение полученных нами данных по каталитическому распаду ацетонитрила с результатами его пиролиза⁽³⁾ показывает, что в присутствии молибденового катализатора температура разложения ацетонитрила снижается более, чем на 300°. Аналогичным образом распадается ацетонитрил и при пропускании его над тем же катализатором в токе аммиака.

Таким образом, необычный характер зависимости выхода ацетонитрила от температуры при взаимодействии пропилена с аммиаком — узкий температурный интервал (в несколько градусов), при котором достигается максимальный выход ацетонитрила, и быстрое падение выхода с дальнейшим повышением температуры — связан с быстрым возрастанием скорости следующих побочных реакций: распада аммиака на элементы (рис. 4), гидрирования и крекинга пропилена (рис. 3), распада образовавшегося ацетонитрила (рис. 4).

Состав отходящих газов при взаимодействии этилена с аммиаком, приведенный на рис. 2, б, указывает на то, что и в этом случае падение выхода ацетонитрила при температурах выше 500° связано с протеканием аналогичных побочных процессов. Следует отметить, что сравнение количества образовавшегося этана (рис. 2, б) с количеством образовавшегося пропана (рис. 3) указывает на то, что скорость побочной реакции гидрирования этилена в 2 раза больше, чем гидрирования пропилена. Последнее обстоятельство является одной из причин меньшего выхода ацетонитрила из этилена по сравнению с пропиленом. Дальнейшее замещение водородных атомов этилена на метильные группы снижает скорость побочной реакции гидрирования олефина и тем самым способствует повышению выхода продукта непосредственного взаимодействия олефина с аммиаком — ацетонитрила (см. табл. 1).

Лаборатория органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
30 XII 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ См. обзор патентов А. С. Stevenson, Ind. Eng. Chem., 41, 1973 (1949); 42, 1664 (1950). ² М. Темкин, С. Киперман, ЖФХ, 20, 369 (1946); М. Темкин, ЖФХ, 21, 94 (1947). ³ В. S. Rabinovitch, C. A. Winckler, Can. J. Res., 20 B, 69 (1942).