

ПОЛУЧЕНИЕ МОЧЕВИНЫ ОКИСЛИТЕЛЬНЫМ КАРБЕНИЛИРОВАНИЕМ АММИАКА

А. Эльман и В. Смирнов

ООО "Ростхим", Москва 111123, Россия

Аннотация. Разработан эффективный одностадийный способ получения мочевины в жидкой фазе методом каталитического окислительного карбенилирования аммиака. В сравнительно мягких условиях ($P_{\text{общ.}} \sim 30$ атм., 45 °С) способ позволяет получать мочевины с производительностью ~ 530 г/(л•ч). Процесс характеризуется высокой селективностью (близкой к 100 %) и не требует отделения побочных продуктов. В ходе реакции происходит практически полное поглощение исходного СО, что существенно снижает затраты на очистку отходящих газов и повышает экологические характеристики процесса; единственным побочным продуктом является вода.

Ключевые слова: мочевины, окислительное карбенилирование аммиака, селен.

1. Введение

Известно более пятидесяти препаративных методов получения мочевины [1]. Однако далеко не все из них пригодны для получения небольших количеств препарата, например, для синтеза мочевины с изотопами углерода или азота. Так, в традиционном промышленном процессе получения мочевины на базе СО₂ и NH₃ используются весьма жесткие условия ($180-230$ °С и $120-250$ атм.) [2], при этом равновесный выход продукта невысок (53 % при 185 °С), что требует рецикла промежуточного карбамата аммония. Так называемые «цианидные» методы получения меченой мочевины [3] связаны с применением весьма токсичных соединений и, кроме того – многостадийны, что приводит к значительным потерям изотопной метки.

Одним из удобных способов получения мочевины является одностадийный процесс взаимодействия СО и аммиака, протекающий в присутствии элементарной серы [4] (1). Если использовать стехиометрические количества серы, реакция протекает при температуре $100-105$ °С и давлении $20-30$ атм. с выходом мочевины 91 %.



Если серу заменить на селен, процесс идет в значительно более мягких условиях: при комнатной температуре и атмосферном давлении в тетрагидрофуране выход мочевины за $5,5$ часов составляет 94 % [5]. Образующийся в результате восстановленный Se⁻² не способен к повторному проведению реакции при добавлении исходных реагентов (СО и NH₃). В присутствии SeO₂ добавление кислорода обеспечивает каталитическое протекание реакции [6], однако активность катализатора невысока – $52,7$ ч⁻¹ (30 °С, 40 атм.).

Целью настоящей работы являлось изучение реакции каталитического синтеза мочевины из CO и NH₃ в присутствии металлического селена, а также повышение эффективности процесса с учетом влияния теплового эффекта реакции.

2. Материалы и методы

Тетрагидрофуран очищали от перекисей кипячением над Cu₂Cl₂ с последующей перегонкой по методике [7]. Остальные реактивы использовали без дополнительной очистки.

Реакцию проводили в стеклянном реакторе, помещенном в стальной термостатируемый автоклав из немагнитной нержавеющей стали. Автоклав снабжен магнитной мешалкой, дозатором для подачи жидкого аммиака и калиброванными емкостями для подачи монооксида углерода и кислорода (рис. 1).

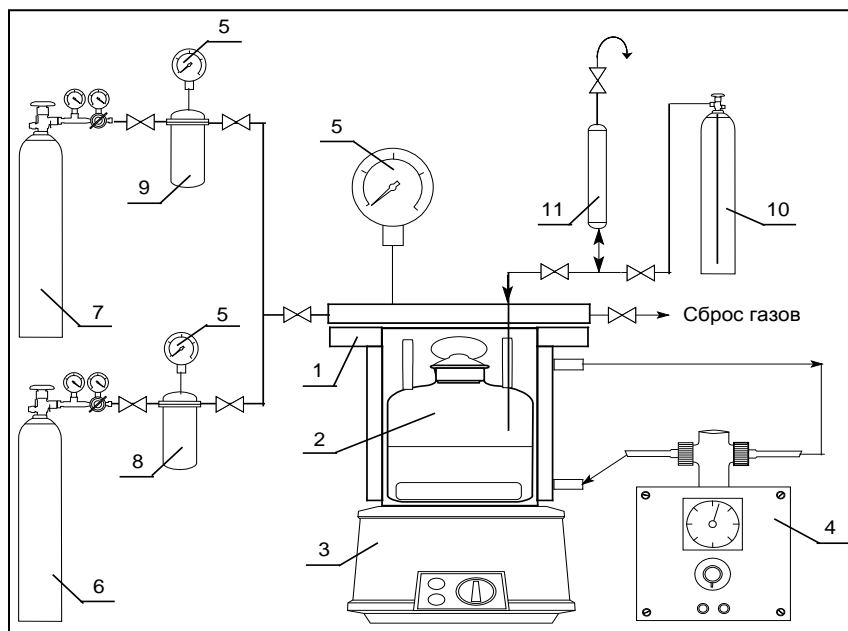


Рис. 1 Схема установки. 1 – Автоклав; 2 – стеклянный реактор; 3 – магнитная мешалка; 4 – термостат; 5 – манометры; 6, 7 – баллоны с CO и O₂; 8, 9 – калиброванные емкости; 10 – баллон с NH₃; 11 – дозатор NH₃.

Определенное количество порошка селена и растворителя загружали в реактор и помещали его в автоклав, который затем герметизировали, дважды продували азотом (по 5 атм.). Далее в реактор при перемешивании подавали необходимое количество аммиака, нагревали до требуемой температуры, подавали монооксид углерода и через 3 мин. добавляли кислород. За ходом реакции следили по падению давления в автоклаве.

По окончании реакции (прекращение падения давления) выключали перемешивание и обогрев, автоклав охлаждали и сбрасывали остаточное давление. При необходимости для растворения образовавшейся мочевины добавляли метанол. Раствор мочевины отделяли от соединений селена фильтрованием и дополнительно осветляли фильтрат, пропуская его че-

рез колонку с активированным углем (15×1,1 см, фракция 160 - 315 мкм), после чего растворитель отгоняли под вакуумом.

Выделенную мочевины анализировали методами ИК, ЯМР спектроскопии и ESI масс-спектрометрии (ESI-MS), а также по температуре плавления. ИК-Спектры записывали на ИК-Фурье спектрофотометре Nicolet 6700 (Thermo Scientific, США) прессовкой с KBr в диапазоне 400-4000 см⁻¹. Спектры ¹H ЯМР были получены на приборе Bruker AM-360 (Bruker, Германия) с рабочей частотой 300,16 МГц в ДМСО-d₆ (растворитель). Спектры ESI-MS получали на ВЭЖХ-МС хроматомасс-спектрометре Agilent 1100 MSD Ion trap DL (Agilent Technologies, Inc., США) в режиме положительных ионов; водный раствор мочевины вводили в колонку, заполненную сорбентом C₁₈ ODS (4,5×75 мм); элюентом служила дистиллированная вода. Температуру плавления определяли на приборе фирмы "Боэциус" (Германия) путем плавления образца под покровным стеклом на нагреваемом столике. Скорость нагрева составляла 2 град./мин.; фиксировали температуру появления жидкой фазы и исчезновения последних кристаллов мочевины.

Анализ газовой фазы процесса проводили методом газовой хроматографии (ГХ) на хроматографе "Кристаллюкс 4000М" (ООО НПФ "Мета-Хром", Россия), снабженном детектором по теплопроводности, с использованием насадочной колонки (3 м × 3 мм), заполненной активированным углем (фракция 60-80 меш, фирма Shimadzu Seisakusho Ltd.). Температуру колонки меняли по программе: 30 °С – выдержка 2 мин; нагрев со скоростью 45 град/мин до 150 °С далее – изотерма; температура катарометра – 150 °С, ток детектора – 70 мА, расход газа-носителя (гелий) – 60 мл/мин, объем пробы – 0,5 мл. Перед отбором пробы газ из реактора пропускали через 50 %-й раствор H₂SO₄ для поглощения аммиака и собирали в газовую бюретку, заполненную насыщенным водным раствором NaCl. Содержание CO и CO₂ в газовой пробе определяли методом абсолютной калибровки.

3. Результаты и обсуждение

3.1 Влияние условий проведения процесса

Согласно представлениям о механизме процесса, при взаимодействии CO и NH₃ в присутствии Se происходит его восстановление с образованием COSe, H₂Se и других соединений Se⁻² [8, 9]. В предварительных экспериментах [10, 11] было показано, что конечные формы селена не способны к дальнейшему проведению реакции: добавление новых порций CO и аммиака не приводило к поглощению газа. Для обеспечения каталитического режима протекания процесса и реокисления Se⁻² в Se⁰ или более высоковалентные формы в реактор добавляли кислород. Для этого после заметного торможения процесса газы из автоклава сбрасывали до P=1 атм. и периодически добавляли новые порции NH₃, CO и O₂ (рис. 2).

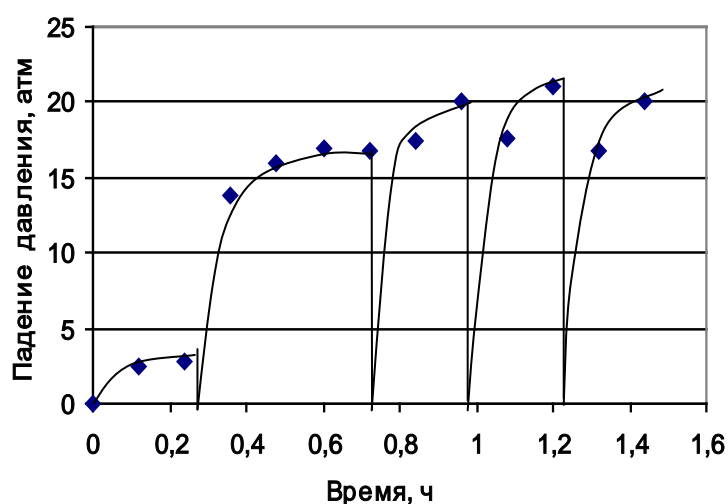


Рис. 2 Поглощение смеси газов во времени при их периодической подаче в процессе получения мочевины. Условия: Se – 0,76 мг-ат.; ТГФ – 20 мл; после каждого сброса давления загружали NH_3 – по 0,18 моль; CO – по 14 атм.; O_2 – по 7,5 атм.; $t=25^\circ\text{C}$.

Рис. 2 показывает, что в условиях многократной подачи реагентов (NH_3 и CO) и кислорода селен полностью восстанавливает активность после каждого добавления газов. Таким способом за 5 циклов подачи газов было получено ~20 г мочевины (25°C $P_{\text{CO}}=14$ атм.); при этом общее число оборотов катализатора составило $\text{TON}=443$, а его средняя активность (отношение TON к общему времени проведения процесса) $\text{TOF}=307\text{ ч}^{-1}$. Эти результаты показали возможность проведения процесса в каталитическом режиме.

Поскольку в тетрагидрофуране мочеви́на нерастворима, в ходе реакции она выпадает в осадок, что тормозит процесс при образовании больших количеств продукта. Поэтому в дальнейших экспериментах использовали смешанный растворитель: ТГФ-метанол, обеспечивающий гомогенность реакционной массы (включая растворение соединений селена). Для проверки материального баланса процесс проводили при однократной загрузке всех компонентов в реактор (см. раздел 2). Результаты приведены в таблице 1.

Таблица 1 Проверка материального баланса реакции окислительного карбонилирования аммиака.

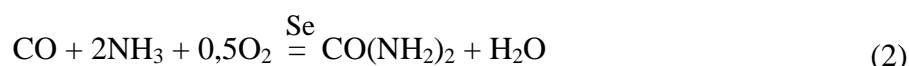
№ опыта	Темп., $^\circ\text{C}$	$P_{\text{общ.}}$, атм.	Загрузки, моль				Получ. моч., моль	Выход моч. *, %	TON	TOF, ч^{-1}
			Se	NH_3	CO	O_2				
1. ₁₄₇	45,0	28,5	$6,40 \cdot 10^{-4}$	0,295	0,079	0,036	0,078	99,10	122,4	419,5
2. ₁₈₅	45,0	29,0	$6,52 \cdot 10^{-4}$	0,598	0,079	0,040	0,080	101,21	122,5	459,5
3. ** ₁₆₉	45,0	30,5	$7,05 \cdot 10^{-4}$	0,330	0,077	0,038	0,077	99,30	108,6	635,5
4. ₄₂	23,0	21,0	0,10	0,208	0,097	0	0,091	94,64	0,9	4,1

* Выход мочевины в расчете на загруженный CO .

** Реакция проведена в автоклаве без использования стеклянного реактора.

TON: число оборотов катализатора (моль моч./моль Se). TOF: средняя частота оборотов катализатора ($\text{TON}/\text{время проведения реакции}$).

Таблица 1 показывает, что количество образующейся мочевины полностью соответствует количеству загруженного СО. В специальных опытах установлено также, что СО и кислород расходуются практически полностью: их остаточная доля, определенная методом ГХ после предварительного поглощения NH_3 (см. раздел 2), не превышает 0,2 % общего начального объема СО и O_2 . Анализ конечной реакционной смеси методом масс-спектрометрии с электрораспылением (ESI-MS) показал, что доля побочных продуктов (олигомеры мочевины) не превышает 1 %. Содержание CO_2 в газовой фазе после окончания процесса находится на уровне 0,6 %. Таким образом, уравнение каталитической реакции можно представить в виде:



Для выяснения влияния условий проведения процесса на его показатели были проведены серии экспериментов с изменением исходного количества селена, соотношения СО/ O_2 и состава растворителя. Все опыты проводили примерно в 4-кратном мольном избытке аммиака по отношению к стехиометрически необходимому количеству.

На рис. 3 приведены зависимости числа молей образующейся мочевины и числа оборотов катализатора от количества используемого селена.

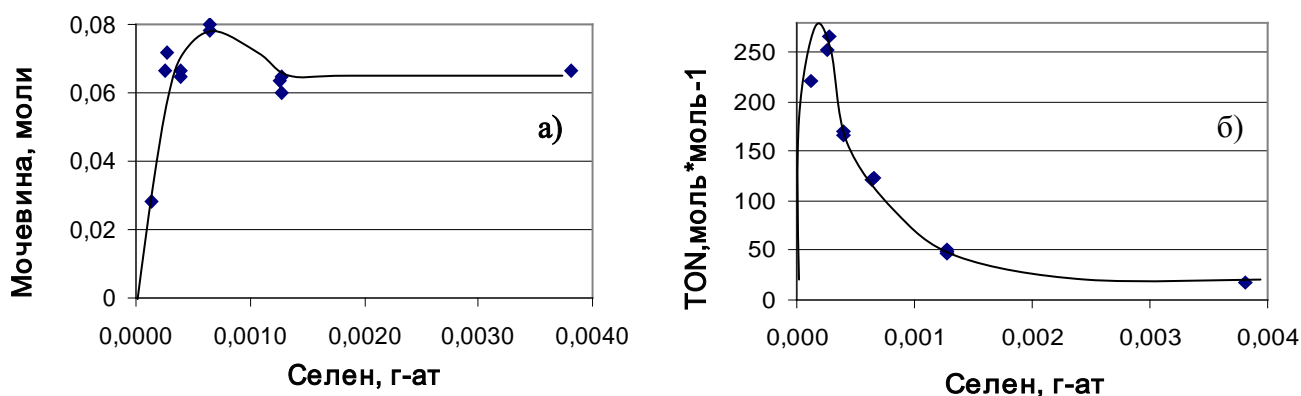


Рис. 3 Влияние исходного количества селена на выход (моли) мочевины (а) и число оборотов катализатора (б). Условия: NH_3 – 0,64 моль; СО – 15 атм. (0,08 моль); O_2 – 8 атм. (0,04 моль); $t=45$ °С; отношение Se:СО менялось от 1:603 до 1:19.

Эти зависимости показывают, что даже незначительные количества селена обеспечивают полное превращение СО в мочевину (0,08 моль продукта на 0,08 моль СО), при этом в выбранных условиях максимальное число оборотов катализатора (TON) составляет около 270, а частота оборотов (TOF) достигает 600 ч^{-1} .

Рис. 4 показывает влияние соотношения кислорода и СО в исходном газе на выход мочевины и скорость процесса.

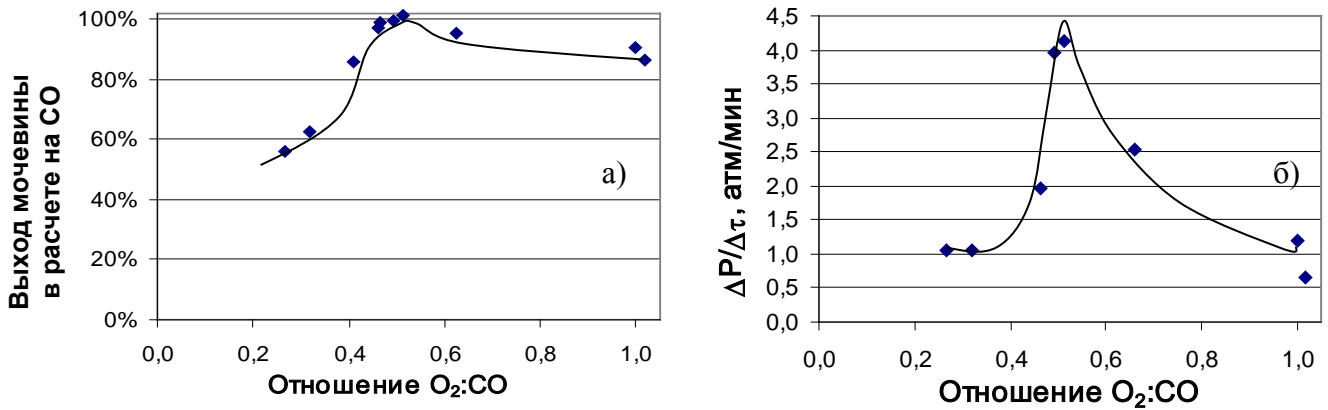


Рис. 4 Влияние соотношения $O_2:CO$ на выход мочевины (а) и скорость суммарного поглощения газов (б). Условия: NH_3 – 0,64 моль; CO – 15 атм. (0,08 моль); Se – 0,65 мг-ат.; $t=45$ °С.

Обе зависимости (рис. 4) имеют экстремальный характер с максимумом при соотношении $O_2:CO=1:2$, что соответствует стехиометрии уравнения (2). Уменьшение выхода мочевины при других соотношениях CO и кислорода объясняется либо невозможностью обеспечить максимально возможное число оборотов селена в выбранных условиях (при недостатке кислорода), либо переводом части селена в неактивные формы с высокой степенью окисления (при избытке кислорода). Важно отметить, что при стехиометрическом соотношении $O_2:CO=1:2$ выход мочевины в расчете на загруженный CO близок к 100 % (рис. 4а).

Для предотвращения образования осадка мочевины (как уже упоминалось) в процессе окислительного карбонилирования аммиака в присутствии селена использовали смешанный растворитель ТГФ-метанол. Изменение состава растворителя (рис. 5) оказывает незначительное влияние на протекание процесса. Максимальный выход продукта (около 100 %) в выбранных условиях обеспечивается при объемном соотношении ТГФ:метанол 1:1, а при увеличении содержания метанола снижается до 71,2 %.

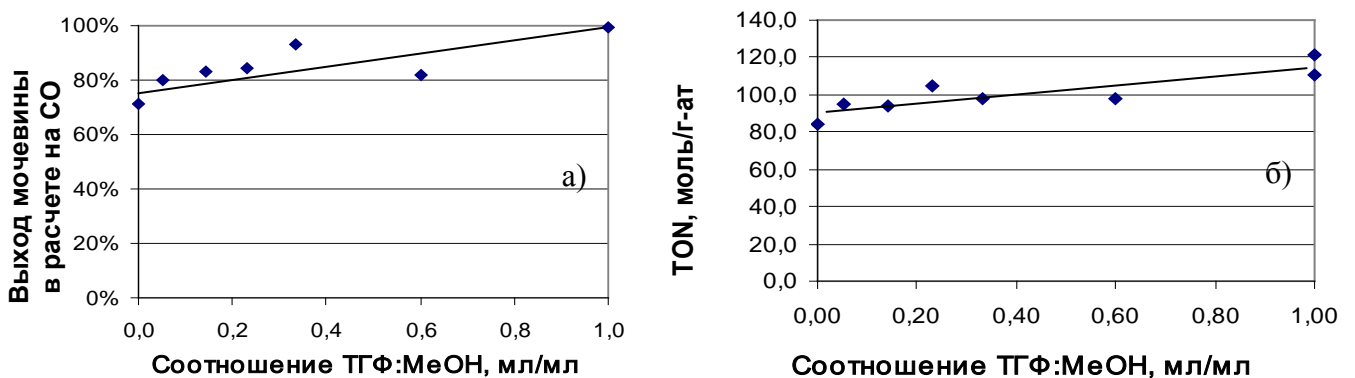


Рис. 5 Влияние объемного соотношения ТГФ:метанол на выход мочевины (а) и число оборотов катализатора (б). Условия: NH_3 – 0,70 моль; CO – 15 атм. (0,08 моль); O_2 – 8,5 атм. (0,04 моль); Se – 0,65 мг-ат.; $t=45$ °С.

Таким образом, в выбранных условиях при соотношении $O_2:CO=1:2$ в смеси ТГФ:метанол 1:1 стехиометрия процесса окислительного карбонилирования аммиака, катализируемого селеном, подчиняется стехиометрии уравнения (2), и выход мочевины в расчете на загруженный СО близок к 100 %.

После выделения (см. раздел 2) готовый продукт обладает следующими показателями: т.пл. $132,7\text{ }^{\circ}\text{C}$ (лит.: $131\text{--}133\text{ }^{\circ}\text{C}$ [1, 2]); ИК спектр (ν , см^{-1}): 3443 о.с., 3347 о.с., 2804 сл., 1678 о.с., 1624 о.с., 1464 с., 1153 ср., 1002 ср., 788 сл., 574 с., 558 с., что соответствует литературным данным [12] и спектру стандартного образца мочевины; содержание примесей (по данным спектроскопии ^1H ЯМР в растворе ДМСО- d_6) – около 0,1 %.

3.2 Тепловой эффект реакции

В специальных опытах был обнаружен значительный экзотермический тепловой эффект реакции образования мочевины. Опыты проводили в стеклянном реакторе, помещенном в автоклав с рубашкой, как в режиме термостатирования автоклава (температура теплоносителя $45\text{ }^{\circ}\text{C}$), так и без термостатирования (автоклав находился при температуре окружающей среды $\sim 25\text{ }^{\circ}\text{C}$). Измерение температуры реакционной массы проводили с помощью цифрового термометра (термопара в корпусе из нержавеющей стали с цифровым показывающим прибором); непрерывную видеозапись значений температуры осуществляли цифровой фотокамерой Canon SX-110 IS.

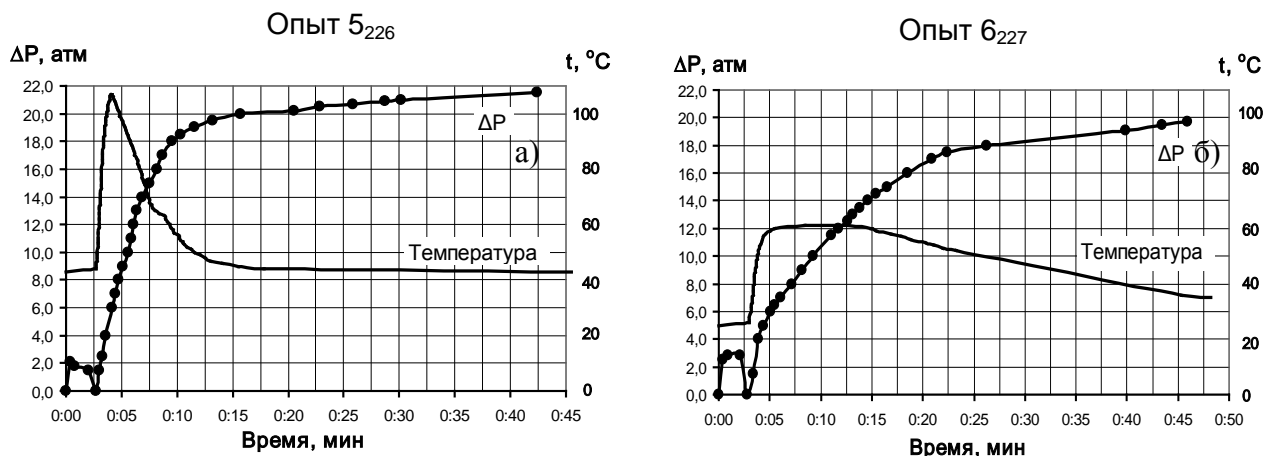


Рис. 6 Изменение давления и температуры в реакции окислительного карбонилирования аммиака в присутствии Se-катализатора при термостатировании реактора, $t=45\text{ }^{\circ}\text{C}$ (а) и без обогрева (б). Условия: СО – 15 атм. (0,08 моль); O_2 – 8,5 атм. (0,04 моль); Se – 0,66 мг-ат.

Рис. 6 показывает, что в присутствии каталитических количеств селена в начальный период (до добавления кислорода, когда в растворителе только аммиак, СО и селен) температура реакционной массы равна температуре теплоносителя и во времени не меняется. Однако при подаче кислорода наблюдается резкий рост температуры реакционной массы в те-

чение 1,5-2,0 минут одновременно с падением давления в автоклаве. Достигнув максимума (107°C), при термостатировании автоклава (рис. 6а) температура в реакторе снижается и по завершении 15-17 минут проведения опыта принимает исходное значение (45°C). К этому моменту реакция практически завершается: суммарное падение давления составляет $\sim 95\%$ конечного значения.

С другой стороны, в отсутствие термостатирования автоклава внешним теплоносителем (рис. 6б) температура реакционной смеси после достижения максимума длительное время не меняется. Это происходит, очевидно, вследствие установления равенства скоростей подвода тепла за счет реакции и теплоотвода в окружающую среду, который существенно меньше, чем в случае циркуляции теплоносителя.

Тепловой эффект некаталитической реакции (стехиометрические количества Se, кислорода нет, температура теплоносителя 45°C) значительно меньше, чем в случае катализа. На рис. 7 представлены результаты двух опытов (на воспроизводимость).

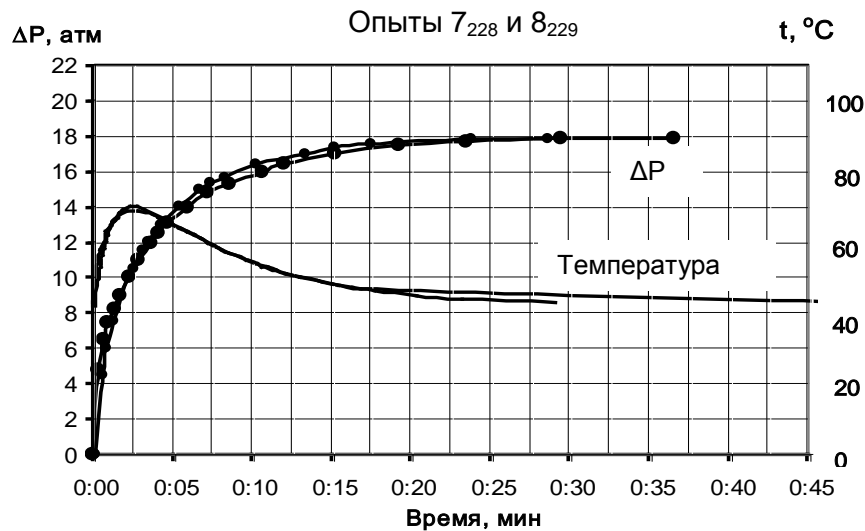


Рис. 7 Тепловой эффект некаталитической реакции карбонилирования аммиака в присутствии стехиометрических количеств Se. Условия: NH_3 – 0,77 моль; CO – 15 атм. (0,08 моль); Se – 0,08 г-ат.; $t=45^{\circ}\text{C}$.

Для расчета тепловых эффектов каталитической (4) и некаталитической (5) реакций карбонилирования аммиака в присутствии селена были рассчитаны значения мольной теплоты ΔH_p этих реакций по уравнению (3) закона Гесса (использованные значения теплоты образования реагентов и продуктов [13] приведены в таблице 2):

$$\Delta H_p = \sum \Delta H_{\text{ОБР. ПРОД.}} - \sum \Delta H_{\text{ОБР. ИСХ.}} \quad (3)$$

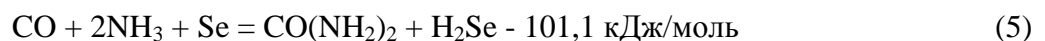
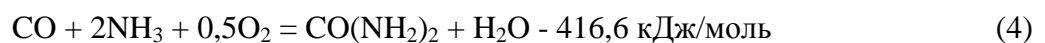


Таблица 2 Теплоты образования исходных веществ и продуктов для расчета ΔH_p

Вещество	Мочевина	Вода (ж.)	СО	Аммиак	H ₂ Se
$\Delta H_{\text{ОБР.}}$, кДж/моль	-333,1	-285,8	-110,5	-45,9	29,7

С учетом количества мочевины, образовавшегося в рассматриваемых экспериментах к концу реакции, полный тепловой эффект, рассчитанный по уравнению (6), для каталитического процесса составил -31,9 кДж, а для некаталитического – -7,2 кДж.

$$\Delta Q_p = \Delta H_p \cdot \mu_M, \quad (6)$$

где μ_M – число молей мочевины, образовавшееся в результате реакции (0,077 моль для каталитической реакции и 0,071 моль для некаталитической).

Рассчитанные значения ΔQ_p показывают, что тепловой эффект каталитической реакции окислительного карбонилирования аммиака более чем в 4 раза превышает тепловой эффект некаталитической реакции и при проведении процесса, особенно в больших объемах, его необходимо учитывать для предотвращения самопроизвольного разогрева реакционной массы и неконтролируемого повышения давления. В выбранных условиях, однако, тепловыделение в ходе реакции не приводило к заметному росту давления в автоклаве. Кроме того, разогрев реакционной массы может быть значительно снижен путем проведения процесса при более низких температурах за счет снижения скорости реакции (рис. 6).

4 Заключение

Полученные результаты позволили разработать эффективный одностадийный способ получения мочевины в жидкой фазе методом каталитического окислительного карбонилирования аммиака [14]. В сравнительно мягких условиях ($P_{\text{Общ}}$ около 30 атм, 45 °С) способ обеспечивает производительность (съем продукта с единицы реакционного объема) ~530 г/(л•ч). Процесс характеризуется высокой селективностью (близкой к 100 %), что обуславливает высокое качество целевой мочевины. Кроме того, обеспечивается практически полное поглощение исходного СО и в случае масштабирования не требуются большие затраты на очистку отходящих газов от СО. Важным преимуществом процесса с точки зрения промышленного использования являются его экологические характеристики, поскольку единственным побочным продуктом является вода.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Правительства Москвы.

Литература.

- [1] Химическая энциклопедия: в 5 т. Т. 3. Редкол. Кнунянц И. Л. и др. – М.: Большая Российская энцикл., 1992, С. 144.
- [2] Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. John Wiley & Sons, Inc., 2009.
- [3] A. Murray, D.L. Williams, Organic syntheses with isotopes. Part I. Interscience Pub., Inc. N.-Y., 1961.
- [4] R.A. Franz, F. Applegath, A new urea synthesis. I. The reaction of ammonia, carbon monoxide and sulfur, J. Org. Chem. 26 (1961) 3304-3305.
- [5] N. Sonoda, S. Tsutsumi, Manufacture of urea and derivatives thereof, GB Pat. 1,275,702 (1972).
- [6] J.-J. Herman, A. Lecloux, Catalytic synthesis of urea from carbon monoxide and amine compound, US Pat. 4,801,744 (1989).
- [7] А. Гордон, Р. Форд, Спутник химика, пер. с англ. под ред. Е.Л. Розенберга и С.И. Коппель, Москва, "Мир", 1976, С. 443.
- [8] N. Sonoda, Selenium assisted carbonylation with carbon monoxide, Pure & Appl. Chem. 65 (1993) 699-706.
- [9] T. Kihlberg, F. Karimi, B. Långström, [¹¹C]Carbon monoxide in selenium mediated synthesis of ¹¹C-carbonyl compounds, J. Org. Chem. 67 (2002) 3687-3692.
- [10] A.R. Elman, A.E. Batov, Urea obtaining by CO and ammonia interaction, in: Proceedings of 5th International Conference on Environmental Catalysis, Belfast, UK, 31 Aug.-3 Sept., 2008, p. 184.
- [11] A.R. Elman, A.E. Batov, V.I. Smirnov, ¹³C-Urea obtaining by oxidative carbonylation of ammonia, in: Proceedings of Conference ISOTOPEs 2009, Cluj-Napoca, Romania, 25-29 May, 2009.
- [12] A. Yamaguchi, T. Miyazawa, T. Shimanouchi, S. Mizushima, Spectrochim. Acta 10 (1957) 170-178.
- [13] "Standard Thermodynamic Properties of Chemical Substances", in CRC Handbook of Chemistry and Physics, 91st Edition (Internet Version 2011), W. M. Haynes, ed., CRC Press/Taylor and Francis, Boca Raton, FL.
- [14] A.R. Elman, A.E. Batov, V.I. Smirnov, The method of ¹³C-urea preparation, RU Pat. 2,393,141 (2010).