

Висновки. Отже, аналізуючи одержані експериментальні дані, бачимо, що забруднювальні речовини найбільше зосереджені у осаді після проведеного нами розділення шляхом нейтралізації та освітлення, що дає змогу говорити про те, що вже досягнутий певний ступінь очищення стічних вод. Освітлена вода йде на подальшу стадію доочищення. Одержаний осад може бути поданий на утилізацію з подальшим його використанням.

1. *Захист довкілля від антропогенних чинників: проблеми попередження забруднення та мінімізація відходів виробництва / Семінар. 20–21 лютого 1997 року. – Львів, 1997. – 97 с.* 2. Кошель М., Шматко Т. та ін. *Ефективне очищення стічних вод // Харчова і переробна промисловість. – 1998. – № 6. – С. 27.* 3. Рашевська Т. *Переробка органічних відходів // Харчова і переробна промисловість. – 1998. – № 5. – С. 20.* 4. Созанський С. *Двоступеневе очищення стічних вод // Харчова і переробна промисловість. – 1998. – № 2. – С. 23–24.* 5. *Биологические мембраны. Методы / Под. ред. Дж. Финдлея, У. Эванза; Пер. с англ. – М.: Мир, 1990. – 423 с.* 6. Койфман Т.М., Волотовская С.Н. и др. *Изучение фракционного состава фосфолипидов льных семян и масла // Труды ВНИИЖа, 1974. – №2. – С. 86–90.*

УДК 541.398.1:66.061.5

Н.Ю. Хомко, О.Я. Голодовська

Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра екології та охорони навколишнього середовища

ГІДРАТАЦІЯ НІТРИЛІВ У ПРИСУТНОСТІ МІДНОГО СКЕЛЕТНОГО КАТАЛІЗАТОРА

© Хомко Н.Ю., Голодовська О.Я., 2009

Одержано активний та селективний скелетний мідний каталізатор (мідь за Ренеєм) для гетерогенно-каталітичної гідратації нітрилів акрилової та оцтової кислоти до амідів.

Aktive and selective leached copper catalyst (Raney copper catalyst) of heterogeneous – catalytic of the acrylic and acefik acids nitriles is obtained.

Постановка проблеми. На заводських установках України для гідратації нітрилів до амідів, що дуже широко застосовуються у різних галузях народного господарства, як каталізатор використовують сірчану кислоту. Сірчаноокислотний метод гідратації характеризується порівняно низькими виходами амідів (нижче 95 %) і супроводжується великою кількістю відходів, що призводить до значного забруднення довкілля. Перспективнішими є гетерогенно-каталітичні методи, які дають змогу знизити собівартість амідів за практичної відсутності відходів виробництва.

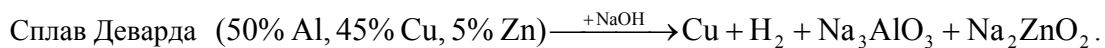
Аналіз досліджень та публікацій. У [1–3] як каталізатори гідратації нітрилів пропонують використовувати скелетні мідні, нікелеві, кобальтові каталізатори. На активність та селективність мідних скелетних каталізаторів, їх хімічний склад значною мірою впливає режим вилуговування: концентрація луку, час і температура реакції, а також порядок внесення реагентів, метод здійснення процесу. Внесення сплаву у луг приводить до отримання неоднорідних за активністю каталізаторів.

Вилуговування здійснюється в атмосфері азоту чи гелію, щоб запобігти утворенню вибухової суміші водню з киснем. Оскільки реакція вилуговування екзотермічна, то використовують обладнання для охолодження. Для лугування використовують 0–25 %-й розчин лугу за мольного співвідношення NaOH : Al як 1,1-2:1. Окрім гідроксидів лужних металів, як лугуючі агенти застосовують гідроксид амонію, алкіл- та алканоламіни (метиламін).

Оптимальна температура та час вилуговування – 303 – 333 К, 4 – 12 год відповідно. З підвищенням температури час лугування повинен бути довшим, щоб зменшити локальне перегрівання частинок катализатора. Лугування можна здійснювати непервинним методом, виводячи розчин лугу із зони реакції з об'ємною швидкістю, що дорівнює швидкості подачі вихідного розчину, і рециркулювати розчин основи. Після лугування катализатор промивають водою до рН 7-9 і зберігають у воді, щоб запобігти його окисленню. Застосовують вилужнений катализатор у реакторах неперервної та періодичної дії.

Мета роботи – одержати активні та селективні скелетні металічні катализатори для гідратації нітрilів до амідів.

Експериментальна частина. Скелетний мідний катализатор отримували із сплаву Деварда за методикою [4]. Луг (NaOH) у двократному надлишку по відношенню до алюмінію:

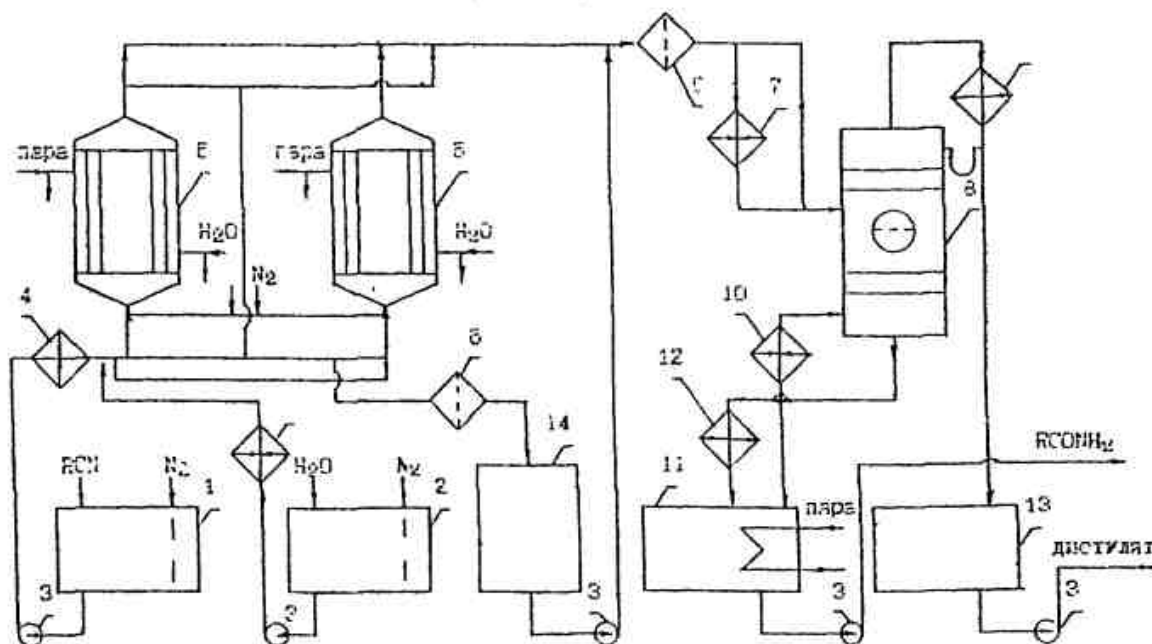


До 20 % розчину гідроксиду натрію протягом 30 хв порціями додавали необхідну кількість сплаву. Суміш перемішували мішалкою. Температуру екзотермічного лугування 321–325 К регулювали швидкістю додавання сплаву у лужний розчин. Після додавання сплаву суміш витримували 50 хв за температури 321 – 325 К. Відтак катализатор тричі промивали дистильованою водою. Після цього промивання продовжували в атмосфері інертного газу. Потім з осілого шламу злили воду і катализатор тричі промили при перемішуванні 5 %-м спиртом. Катализатор зберігали у воді у колбі з притертим корком.

У скляний реактор діаметром 2,5 завантажили 50 см³ катализатора. Реактор вакуумували і заповнювали азотом. У реактор насосом подавали нітрil та воду із ємностей 2. Ємності, у яких знаходились НАК і вода, до і після заповнювання продували азотом. Після заповнення реактора реакційною сумішшю у сорочку подавали гарячу воду із термостата і за температури 353 К і встановленого часу контакту проводили процес неперервно. Реакційну масу збирали в окрему ємність. Тиск у реакторі регулювали підбором розміру капілярної трубки. Аналіз реакційної маси здійснювали на хроматографі «Вирухром-2». Кожну пробу аналізували не менше двох разів. Для розшифрування хроматограм використовували метод нормування з поправковими коефіцієнтами [5].

Скелетний мідний катализатор, одержаний із сплаву Деварда, є активним і селективним за гідратації НАК (нітрilу акрилової кислоти). Конверсія розчину НАК (7 % мас.) за 30, 60, 90, 120 хв за температури 353 К становила відповідно 49,7 73,1 86,3, 92,8 %, за селективності 99,5 %. Побічно утворюється до 0,5 % акрилової кислоти. Конверсія нітрilу оцтової кислоти (НОК) за концентрації НОК 7,0 моль/дм³ (31,2% мас., мольне співвідношення НОК: Н₂О як 1:5) за 60 хв становило 80,2 %. За концентрації НОК 11,5 моль/дм³ (54,3 % мас., мольне співвідношення НОК: Н₂О як 1:2) за 60 хв становило 69,3 %. Селективність за амідом оцтової кислоти (АОК) становить 100 %. Як бачимо, у технологічному процесі доцільно використовувати висококонцентровані розчини НОК.

На основі досліджень запропоновано принципову технологічну схему одержання амідів (рисунок).



Принципова технологічна схема одержання амідів

Нітрил із ємності 1 та вода з ємності 2 подаються на гідратацію у реактори 5, попередньо нагріваючись у теплообмінниках 4 до температури реакції 353 К. Реакційна маса через фільтр 6 поступає у колону 8 для відгонки непрореагованого нітрилу. За необхідності реакційна маса проходить через теплообмінник 7 для нагрівання до температури виводу суміші у колону. Дистилат конденсується у холодильнику 9 і зберігається у ємності 13, звідки направляється на регенерацію нітрилу. Водний розчин ААК (амід акрилової кислоти) або АОК (або розплав АОК) поступає у збірник 11. Розчин ААК із збірника 11 направляється на очищення від іонів металів змінної валентності (міді, заліза тощо) і поступає на полімеризацію. Розчин або розплав АОК очищають та випускають у вигляді чистого продукту. При одержанні ААК водний розчин із куба колони направляється у збірник 11 через холодильник 12. Водний розчин або розплав АОК із куба колони поступає безпосередньо у ємність 11. Для підтримання розплаву у малов'язкому стані збірник обладнаний змієвиком для підігрівання.

Висновок. Одержано активний та селективний мідний скелетний каталізатор для перетворення нітрилів до амідів. Запропоновано принципову технологічну схему одержання амідів.

1. Пат.4593123 США, МКИ⁴ C07C102/08. Process for the production of akrylamide and methacrylamide/Matsuda Fujio (Японія); Mitsui Toatsu Chemicals, Inc. – №675569. Опубл. 3.06.86. НКІ 564/127. – 16 с. 2. Onuoha N.I., Wainwright M.S., Hydrolysis of acrylonitrile over incompletely Leached Raney copper catalysts/ Applied catalysis. – 1985. – N 14. – P. 361–369. 3. Пат. 5041656 США, МКИ C07C231/06. Preparation process for (meth) akrylamide /Asano Shiro (Японія); Mitsui Toatsu Chemicals, Inc. – №565.900. Опубл. 20.08.91. НКІ 564/127. – 10 с. 4. Современные методы органического синтеза / Под ред. проф. Б.В. Иоффе. – Л.: Изд-во Ленинградского университета, 1974. – С. – 123 – 124. 5. Одабаян Г.В. Лабораторный практикум по химии и технологии основного органического и нефтехимического синтеза. – М.: Химия, 1982. – 240 с.