

Висновки. Використання запропонованого способу оптимізації режиму пресування ДСП дає змогу розробляти такі діаграми пресування, які зменшать ймовірність появи розриву клейових швів внаслідок плавного, поступового зменшення тиску пресу, що усуне стрибкоподібне зростання тиску пари в приповерхневих шарах, а це своєю чергою призведе до покращання якості продукції.

1. Соколовський Я.І., Петрів О.М. Чисельне моделювання нестационарних полів тепло-масоперенесення в процесі пресування деревностружкових плит // *Наук. вісник УкрДЛТУ: Зб. наук.-техн. праць.* – Львів: УкрДЛТУ. – 2004. – Вип. 14.4. – С. 57–59. 2. Соколовський Я.І., Петрів О.М. Визначення впливу технологічних факторів на тепломасоперенесення в процесі пресування деревностружкових плит // *Наук. вісник УкрДЛТУ: Зб. наук.-техн. праць.* – Львів: УкрДЛТУ. – 2004. – Вип.14.7. – С. 76–83. 3. Соколовський Я.І., Петрів О.М. Дослідження напружено-деформованого стану деревностружкової плити під час гарячого пресування // *Фіз.-хім. механіка матеріалів.* – 2007. – № 1. – С. 43–49. 4. М.И. Соснин, М.И. Климова *Физические основы прессования древесностружечных плит.* – Новосибирск: Наука, 1981. – 190 с. 5. Обливин А.Н., Пожиток А.И., Терпугов М.А. Расчет степени отвержения карбидоформальдегидной смолы КФ-МТ при прессовании древесностружечных плит // *В сб. научн. тр. МЛТИ.* – М.: МЛТИ. – 1984. – Вып. 159. – С. 47-50. 6. Отлев И.А. Интенсификация производства древесностружечных плит. – М.: Лесн. пром-сть, 1989. – 192 с. 7. Тулейко В.В. Оптимизация режима горячего прессования древесностружечных плит увеличенной толщины // *Деревообрабатывающая пром-сть.* – 2000, № 6. – С. 15–17. 9. Сагаль С.З. Исследование гидродинамических характеристик древесно-стружечного пакета/ Автореф. дис. ... канд. техн. наук. – М.: МЛТИ. – 1981. – С. 4–21.

УДК 541.398.1:66.061.5

Н.Ю. Хомко, О.Г. Чайка

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

ВПЛИВ ВОДНЕВОГО ПОКАЗНИКА ТА ДОБАВОК КИСЛОТ НА ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛІТИЧНУ ГІДРАТАЦІЮ НІТРИЛІВ

© Хомко Н.Ю., Чайка О.Г., 2007

Вивчений вплив невеликих добавок кислот та рН середовища на активність мідного каталізатора під час гетерогенно-каталітичної гідратації нітрилів.

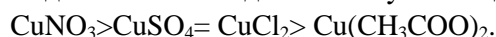
The investigations of the small additions influence of the acids and the pH effect on the activity of copper catalyst in the process of heterogeneous-catalytic hydration of nitriles are studied.

Постановка проблеми. Синтез амідів аліфатичних карбонових кислот методом гідратації щораз більше поширений у промисловості. Гідратацією відповідних нітрилів одержують акриламід та метакриламід – важливі продукти для одержання поліакриламідних полімерів та співполімерів. На черзі промислове виробництво ацетаміду за допомогою того ж методу. Відомі два промислові методи гідратації нітрилів. Перший – сірчаноокислотний вимагає для проведення реакції на 1 моль нітрилу 1 моль сірчаної кислоти, яка повністю втрачається під час виділення аміду з реакційної маси. У другому – гетерогенно-каталітичному методі – каталізаторами є металічні мідні та мідьвмісні. За гетерогенно-каталітичного методу виникають завдання, пов’язані із підвищенням селективності мідних каталізаторів. З літературних та патентних відомостей не має однозначної відповіді на ці питання.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Згідно з патентом [1] у реакційну суміш як активатори мідного каталізатора додають солі міді (I), (II). Зокрема, нітрати, галогеніди, сульфати, ацетати. Автори пропонують застосовувати для гідратації нітрилів каталітичну систему із мідного

скелетного каталізатора (мідь по Ренею), мідь по Ульману, відновленого оксиду міді і промотора. Сумісне існування Cu та Cu^{2+} дає рівновагу:

$\text{Cu} + \text{Cu}^{2+} = 2 \text{Cu}^+$, яка в умовах реакції зміщується у бік Cu^+ , тому можна додавати солі одно- та двовалентної міді. За активуючою здатністю солі розмістили у ряд:



При концентрації CuNO_3 , яка становить 2% за масою каталізатор практично втрачає активність. При додаванні CuNO_3 – 10 чм конверсія НАК протягом трьох днів становить 71% при селективності 100%, тоді як без додавання солі лише 24%.

Водневий показник реакційної суміші має становити $\text{pH}=5-9$, що сповільнює утворення 3-оксипропіонітрилу, акрилової кислоти і поліакриламід у під час одержання акриламід. Проте, pH середовища самовільно знаходиться у цих межах і без додавання буферної суміші для контролювання pH середовища.

У патенті [2] пропонується як активатор мідного каталізатора $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, який є ефективнішим промотором, ніж CuNO_3 . Оптимальна концентрація солі алюмінію становить 3–200 чм (масове відношення нітрат-іона до загальної маси розчину).

У реакційну суміш як активатори вводять також аніони солей лужних та лужноземельних металів [93], зокрема хлорид-, бромід-, нітрат- та нітрит- іони.

Іони міді, які є інгібіторами полімеризації акриламід і знаходяться у розчині після гідратації усувають додаванням гідро- та дигідрофосфату натрію [3]. Фосфат-іон не впливає на полімеризацію акриламід. Очистку від іонів міді проводять, також пропускаючи реакційну суміш через катіонообмінну смолу.

Мета. Дослідити вплив невеликих добавок оцтової, пропіонової та акрилової кислот та pH середовища на вихід відповідних амідів.

Експериментальна частина. Дослідження гідратації нітрилів оцтової (НОК), пропіонової (НПК) та акрилової (НАК) кислот здійснювали у скляному термостатованому реакторі закритого типу. Розмір частинок каталізатора 0,05–0,1 мм, питома поверхня каталізатора – 15 м²/г. У реактор вносили мідний порошковий каталізатор та водні розчини нітрилів. Реактор герметично закривали пришліфованим корком або термометром. Реакційну суміш і каталізатор перемішували магнітною мішалкою (25 об/с). Реакція відбувалась в кінетичній області. У кожух реактора подавали гарячу воду із термостата і після встановлення заданої температури починали перемішування. Через певні проміжки часу мішалку зупиняли, у кожух реактора подавали холодну воду і після охолодження реакційної маси відбирали пробу на аналіз. Аналіз реакційної маси здійснювали на хроматографі “Вирухром-2” з детектором по теплопровідності. Умови хроматографування: колонка – 3000•4 мм; тверда фаза – “Полісорб-1”; розмір частинок – 0,1–0,25 мм; температура колонки – 413–493 К; температура випарника – 523 К. Швидкість програмування температури – 20 К/хв. Струм детектора 100 мА. Швидкість газу носія (гелію) – 67 см³/хв. Кожну пробу аналізували не менше двох разів. Для розшифрування хроматограм використовували метод нормування з поправними коефіцієнтами. Водневий показник вимірювали pH -метром

Внаслідок можливого гідролізу амідів до кислот, у реакційній суміші може знаходитись невелика їх кількість. У табл. 1 показано вплив добавок оцтової, пропіонової, акрилової кислот на вихід амідів і на зміну pH середовища. Концентрації добавок виражали у моль-еквівалентах щодо одного грама каталізатора (моль-екв./г). Мінімальний вихід амідів спостерігається при концентрації кислот (0,75–1,5) 10⁻⁴ моль-екв/г, а максимальний – при 3 10⁻⁴ моль-екв/г . Отримано таку саму залежність як під час додавання солей [4]. Це можна пояснити тим, що на активність мідного каталізатора впливають не самі кислоти, а солі міді, які утворюються під час взаємодії доданих кислот з поверхневими координаційно-ненасиченими атомами міді.

Аналогічно впливають на вихід амідів мінеральні кислоти (табл. 2). У табл. 2 показано, що під час додавання сірчаної кислоти та сульфату міді з поверхні каталізатора у реакційну суміш переходять іони міді, концентрацію яких визначали фотоколориметричним методом на фотоелектричному концентраційному колориметрі КФК-2.

Таблиця 1

Вплив концентрації добавок оцтової, пропіонової, акрилової кислот на вихід АОК (амід оцтової кислоти), АПК (амід пропіонової кислоти), ААК (амід акрилової кислоти) та на рН середовища (каталізатор – мідний порошок, $C_{\text{кат}} = 16,7\% \text{ мас.}; \tau_{\text{реакції}} = 1800 \text{ с, } T = 353 \text{ К}$)

C 10 ⁴ , моль-екв/г	НОК-оцтова кислота			НПК-пропіонова кислота			НАК – акрилова кислота		
	Вихід, %	рН до реакції	рН після реакції	Вихід, %	рН до реакції	рН після реакції	Вихід, %	рН до реакції	рН після реакції
-	14,25	6,67	10,32	11,16	6,41	10,14	63,32	6,75	10,22
0,37	12,14	3,96	9,25	8,55	4,01	9,85	77,28	3,75	9,14
0,75	8,55	3,55	8,95	5,23	3,64	9,05	54,37	3,41	8,52
1,50	9,03	3,22	8,07	6,32	3,45	8,23	14,55	3,14	7,89
3,00	27,91	3,12	7,15	25,33	3,27	7,13	37,46	2,91	7,03
4,50	22,16	3,10	6,05	18,02	3,16	6,19	38,91	2,89	5,96
6,00	12,64	2,95	5,28	7,04	3,05	5,67	17,23	2,84	5,21

Із отриманих результатів видно, що концентрація іонів міді в розчині зростає із збільшенням концентрації H₂SO₄ або CuSO₄, тобто кореляції поміж концентрацією солей міді у розчині та виходом амідів не спостерігається. Відсутня також кореляція між зміною рН середовища і виходом амідів.

Експериментальні дані показали, що рН середовища, яке встановлюється у реакційній масі під час додавання солей, кислот плавно зменшується тоді, коли вихід амідів залежно від концентрації добавки має мінімуми та максимуми.

Додавання буферних сумішей (аміак – хлористий амоній, оцтова кислота – ацетат натрію) показало, що на вихід амідів впливають окремі їх компоненти, а не рН середовища.

Таблиця 2

Залежність концентрації (C₁) іонів міді у реакційній масі під час гідратації НОК від зміни концентрації (C) сірчаної кислоти та сульфату міді (каталізатор – мідний порошок, $C_{\text{кат}} = 16,7\% \text{ мас.}; \tau_{\text{реакції}} = 3600 \text{ с, } T = 353 \text{ К}$)

Добавка	C 10 ⁴ , моль-екв/г	Вихід АОК, %	C ₁ 10 ⁴ , моль-екв/г
Без добавки	-	27,16	0,17
H ₂ SO ₄	0,18	23,70	0,18
	0,37	21,36	0,34
	0,75	10,00	0,41
	1,50	11,80	0,46
	3,00	82,90	1,76
	6,00	64,50	4,23
CuSO ₄	0,18	25,50	0,32
	0,37	22,50	0,37
	0,75	12,50	0,49
	1,50	13,20	0,51
	3,00	85,00	1,82
	6,00	67,50	4,50

Висновки. Досліджено вплив органічних кислот (оцтової, пропіонової, акрилової), які можуть утворюватись під час гідратації (як побічні продукти внаслідок повного гідролізу нітрilів) на активність мідного каталізатора. Встановлено, що навіть незначні кількості кислот (0,75–3 10⁴ моль-екв/г) значно впливають на активність мідного каталізатора. Аналогічно впливають і

неорганічні кислоти при цих самих концентраціях. Показано, що головною причиною зміни активності і селективності процесу під час додавання кислот і буферних сумішей є не зміна водного показника, а вплив продуктів, які утворюються під час їх додавання.

1 Пат.3911009 США, МКИ С 07 с 103/133. Process for the production of acrylamide| Yoshimura Їр.Опубл.7.10.1975. 8с. 2. Пат.4169107 США, МКИ С07с 103/133. Process for manufacturing an amide compound using aluminum nitrate promotev| Asano Shiro/ Он.25.0.1979.НКИ 260–561 Т. – 8 с. 3. Пат. 3776957 США. МКИ С07 с 103/00. Metod for removing copper from aqueous solutions of acrylamide| І.Д. Newkirk (США); Nalco Chemical Co/ -№ 253073. Заяв. 15.05.72. Опубл. 4.12.73. НКИ 260-561Т. – 4 с. 4. Мопривський Т.М., Мокрий Є.М., Хомко Н.Ю., Гідратація алифатичних нітрилів на мідних катализаторах // ДНАН України. 1998. – №3. – С.146–149.

УДК 66.047

Д.М. Симак, Я.М. Ханик, О.В. Шуст
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної інженерії

ДОСЛІДЖЕННЯ ГІДРОДИНАМІКИ ПІД ЧАС СУШІННЯ ПІРИТНИХ НЕДОГАРКІВ У НЕРУХОМОМУ ШАРІ

© Симак Д.М., Ханик Я.М., Шуст О.В., 2007

Йдеться про необхідність пошуку методів сушіння піритних недогарків, що дають можливість інтенсивно обезводнювати матеріал при низьких питомих енергозатратах. На основі результатів проведених досліджень наводяться залежності, які дають змогу прогнозувати зміну перепаду тисків від зміни швидкості теплоносія.

The article deals with necessity of searching methods of drying iron oxide, which give possibility intensively to unwater material at little expenditures of energy. The obtained dependences based on the results of the carried experimental studies make it possible to prognosticate the overfall of the pressures depending on the change of the heatcarrier speed.

Вступ. Досліджувані нами піритні недогарки привертають до себе значний науковий інтерес. Це зумовлено їх широким використанням під час виробництва такого цінного будівельного матеріалу, як цемент. А наявність їх в останньому дозволяє істотно покращувати властивості готового продукту. Піритні недогарки – це композитний матеріал, що являє собою складну систему. Джерелом цього матеріалу слугують відходи виробництва чавуну. Отже, використання піритних недогарків не лише покращує якісні та кількісні характеристики цементу, а й одночасно забезпечує вирішення екологічної проблеми, пов'язаної із забрудненням навколишнього середовища відходами промисловості.

Однак, вологий матеріал неможливо дозувати та транспортувати в зону виготовлення цементу. А використання вказаних відходів можливе лише тоді, коли вони знаходяться у сухому стані.

Формулювання мети дослідження та результати проведених експериментів. Завданням нашого дослідження є пошук методів сушіння піритних недогарків для його інтенсивного обезводнення за низьких питомих енергозатрат.

Було проаналізовано різні методи сушіння. Як відомо, сушіння є складним теплофізичним технологічним процесом і часто лімітуючою стадією виробництва. Тільки в хімічній промисловості процесу сушіння підлягають більше 200000 різноманітних продуктів [1]. Щоб отримати сухий продукт високої якості, потрібний індивідуальний підхід до розроблення раціональних методів сушіння. Для цього необхідно глибоко вивчити механізм процесу з врахуванням природи матеріалу і створити агрегати, що характеризуються високою ефективністю.