

УДК 541.398.1: 66.061.5

Н.Ю. Хомко

Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра екологічної безпеки та природоохоронної діяльності

ТЕХНОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ ОДЕРЖАННЯ АКРИЛАМІДУ ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛІТИЧНОЮ ГІДРАТАЦІЄЮ АКРИЛОНІТРИЛУ

© Хомко Н.Ю., 2014

Одержання акриламід у сірчанокислотною гідратацією акрилонітрилу має багато недоліків, серед яких велика витрата сірчаної кислоти на процес утворення неутілізованого сульфату кальцію, що привело до того, що розроблено новий процес одержання акриламід гетерогенно-каталітичною гідратацією акрилонітрилу. Досліджено вплив окремих чинників на процес гетерогенно-каталітичної гідратації акрилонітрилу.

Ключові слова: акриламід, акрилонітрил, гетерогенно-каталітична гідратація.

At the present time, the principal method of producing acrylamide on an industrial scale is the acid-catalyzed hydration of acrylonitrile. The great disadvantage of this acid process is the accompanying sulfate pollution and large amount of sulfuric acid wasted. The problems of syntheses of acrylamide by heterogeneous-catalytic hydration of acrylonitrile are investigated in this paper.

Key words: acrylamide, acrylonitrile, heterogeneous-catalytic hydration.

Вступ. Поліакриламід і співполімери акриламід використовуються як флокулюючі агенти для прискорення відстоювання виробничих суспензій та зменшення втрат із відпрацьованими водами виробництв у гірничій, хімічній, целюлозопаперовій, текстильній та інших галузях

промисловості. Органічні флокулянти ефективніші від традиційних неорганічних солей, наприклад, сульфату та хлориду алюмінію, гідроксиду кальцію.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Перший промисловий метод одержання акриламід у ґрунтується на гідратації нітрилу акрилової кислоти у присутності сірчаної кислоти і називається сірчано-кислотним. Цей метод має багато недоліків, до яких належать: велика витрата сірчаної кислоти на процес, низький вихід аміду (92–93 %), значна кількість відходів виробництва, зокрема, неутилізованого сульфату кальцію, корозія апаратури.

За сірчано-кислотного методу гідратація проходить з утворенням сульфату акриламід. Подальша нейтралізація і розділення продуктів реакції створюють значні труднощі, якщо потрібно одержати акриламід високої чистоти. Під час виробництва поліакриламід відфільтрований розчин направляють на полімеризацію без проміжного виділення акриламід. Полімеризацію здійснюють в окислювально-відновному середовищі за допомогою ініціаторів вільно-радикальної полімеризації–персульфату калію та гідросульфиту натрію.

За гетерогенно-каталітичного методу вихід акриламід також високий і за дотримання певних умов виготовлення каталізатора та проведення реакції можна досягти майже 100 % селективності за акриламідом [1]. Найбільші труднощі виникають через попередню полімеризацію акриламід під час його виробництва, зберігання та транспортування [2].

Мета роботи. Враховуючи ті проблеми, які виникають під час одержання акриламід, що описані вище, метою роботи є дослідження впливу різних чинників на гетерогенно-каталітичну гідратацію акрилонітрилу.

Виклад основного матеріалу. Стадії гетерогенно-каталітичної гідратації акрилонітрилу на дрібнодисперсному мідному каталізаторі у реакторі з перемішуванням показано на рисунку.

Оптимальна температура гідратації (4) знаходиться у межах 70–120 °С. Після відфільтровування каталізатора (5) відганяють непрореагований нітрil (6) і одержують водний розчин акриламід, концентрацію якого регулюють за допомогою води (8).

Каталізатор після фільтрації знову повертають у процес і він використовується багаторазово протягом довгого часу, що усуває утворення стічних вод. Побічних продуктів утворюється дуже мало, тому товарним продуктом може бути одержаний водний розчин акриламід.

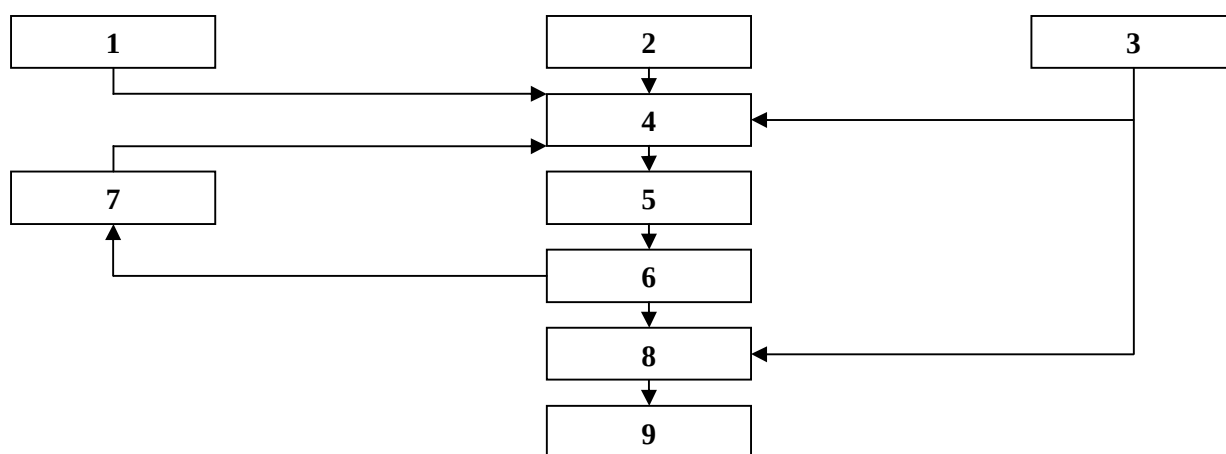


Рис. 1. Схема гетерогенно-каталітичної гідратації акрилонітрилу (НАК):
1 – НАК; 2 – каталізатор; 3 – вода; 4 – гідратація; 5 – фільтрація; 6 – випаровування;
7 – конденсація; 8 – регулювання концентрації акриламід; 9 – водний розчин акриламід

За необхідності можна одержати концентрований розчин амідів або кристалічний продукт під час випаровування води. Переважно він виготовляється у вигляді 30–50 % розчину, тому що твердий акриламід має схильність до утворення порошків, що є токсичними при вдиханні.

Під час полімеризації акриламідів за збільшення молекулярної маси полімеру акриламідів зростає його флокулююча здатність і зменшується витрата полімеру під час застосування [3]. Різні домішки, що знаходяться в акрилонітрилі, або продукти їх перетворення, можуть перейти в одержаний акриламід і за полімеризації знизити молекулярну масу полімеру поліакриламідів. Тому нітрил перед проведенням гідратації потрібно очистити від шкідливих речовин [4]. Високоєфективного очищення акрилонітрилу від домішок, які перешкоджають утворенню полімеру з високою молекулярною масою, досягають під час його пропускання через активний оксид алюмінію. Деякі домішки можуть мати протилежні властивості і сприяти передчасній полімеризації амідів під час його синтезу, зберігання і транспортування. До таких речовин належить оксазол, що міститься у технічному нітрилі у кількості 100–300 ч/млн. Дослідження показують [4], що після звільнення акрилонітрилу від оксазолу амід проявляє підвищену стабільність до передчасної полімеризації.

Також відомо, що гідратацію потрібно проводити за відсутності кисню. Найчастіше кисень повітря з реагентів відганяється барботуванням інертного газу – азоту. У [5, 6] наведено вплив кисню на дезактивацію мідних каталізаторів через оксидацию їх поверхні.

Реакційне середовище під час проведення гідратації повинно бути нейтральним, слабкокислим або слаболужним [7]. Під час проведення гідратації на мідних каталізаторах рН-середовище самовільно встановлюється у межах 5–9 без додавання будь-яких речовин.

На процес гідратації значний вплив має співвідношення реагентів. Гідратацію бажано проводити за такого співвідношення реагентів, коли забезпечується повна взаємна розчинність вихідних речовин. Акрилонітрil у воді обмежено розчинний.

Водний розчин акриламідів, який одержують під час гідратації на мідних каталізаторах, містить метали змінної валентності, які є інгібіторами полімеризації. Тому перед полімеризацією необхідно очистити розчин амідів від цих іонів або додати такі речовини, що знешкодять їх інгібуючий вплив. Одним з найважливіших методів є очищення за допомогою іонообмінних смол [8].

Можливість полімеризації акрилатних мономерів, до яких належить акрилонітрil, акриламід та акрилова кислота у присутності мідних каталізаторів, незначна, тому що іони міді, які завжди присутні у реакційній масі під час застосування цих каталізаторів, є ефективними інгібіторами полімеризації акрилатних мономерів.

Очищення від іонів металів змінної валентності можна здійснювати за допомогою переведення їх у нерозчинні сполуки з подальшою фільтрацією, додаючи у водний розчин акриламідів (6–8 %) фосфорну кислоту або її солі – дигідрофосфат та гідрофосфат натрію. Фільтрацію розчину акриламідів від фосфатів можна не проводити і здійснювати полімеризацію у їх присутності. Вміст іонів міді визначали фотометричним методом на колориметрі КФК-2.

Таблиця 1

Очищення водного розчину акриламідів від іонів міді за допомогою фосфатів

Назва солі	Відношення сіль: Cu^{2+} , моль/екв	Концентрація Cu^{2+} , мг/л	
		до очищення	після очищення
Фосфат натрію	1:1	196	187
	2:1		170
	4:1		147
Гідрофосфат натрію	1:1	196	1
	2:1		3
	3:1		2
Дигідрофосфат натрію	1:1	196	2
	2:1		2
	4:1		2

Результати. Під час досліджень були отримані результати, які наведені у таблиці. Як бачимо, очистити розчин акриламід у від іонів міді можна за допомогою гідрофосфату та дигідрофосфату натрію.

Висновки. Під час полімеризації акриламід у за збільшення молекулярної маси полімеру акриламід у зростає його флокулююча здатність і зменшується витрата полімеру під час застосування. Різні домішки, що знаходяться в акрилонітрилі, або продукти їх перетворення можуть перейти в одержаний акриламід і за полімеризації знизити молекулярну масу полімеру поліакриламід у. Деякі домішки можуть мати протилежні властивості і сприяти передчасній полімеризації амід у під час його синтезу, зберігання і транспортування.

Аналізуючи отримані дані, зробимо висновок про те, що очищення водних розчинів акриламід у від металів змінної валентності, які є інгібіторами полімеризації, можна здійснити за допомогою солей фосфорної кислоти. При цьому утворюються нерозчинні солі міді, які можна виділити фільтрацією.

1. Мокривський Т.М., Мокрий Є.М., Хомко Н.Ю. Гідратація аліфатичних нітрилів на мідному каталізаторі //Доп. НАН України. – 1998. – №3. – С.146–149. 2. Matsuda P. Acrylamide production simplified. – Chem. Technol 1977. – 7, № 5. – P.306–308 3. Савицкая М.Н., Холодова Ю.Д. Полиакриламид. – К., 1969. – 186 с. 4. Мыцан О.П., Соколова Т.П., Мокривский Т.М. Очистка акрилонитрила // Вестник Львовского политехнического ин-та. – Львов, 1977. – №112. – С.69–71. 5. Пат. 3962333 (США). Process for the production of acrylamide and methacrylamide. Yoshimura Kiotaka. – Опубл. 1976. 6. Пат. 2329011 (ФРГ). Vtrfahren zur Kontinuierlichen Herstellung von Acrylamid.Barthell E. – Опубл. 1975. 7. Хомко Н.Ю, Чайка О.Г. Вплив водневого показника та добавок кислот на гетерогенно-каталітичну гідратацію нітрилів // Вісник Національного університету “Львівська політехніка” “Хімія, технологія речовин та їх застосування”. – 2007. – №590. – С.283–286. 8. Пат. 4302600 (США). Process for the purification of an aqueous acrylamide solution. Sayton Yun. – Опубл. 1981.