



ГИДРОЛИЗ АКРИЛОНИТРИЛА

Латофат Махкамова

*PhD, Ташкентский государственный технический университет
имени Ислама Каримова, Узбекистан, Ташкент*

Саида Абдукаримова

*PhD, Ташкентский государственный технический университет
имени Ислама Каримова, Узбекистан, Ташкент*

Низомиддин Ёдгоров

*PhD, Ташкентский государственный технический университет
имени Ислама Каримова, Узбекистан, Ташкент*

Аннотация. Важнейшим нитрилом, используемым в промышленности, является акрилонитрил. В нефтехимических и нефтедобывающих отраслях активно применяются материалы, получаемые на его основе. В первую очередь - это полиакрилонитрильные волокна, акрилонитрил – бутадиен – стирольные смолы и другие пластические материалы, обладающие такими уникальными свойствами как высокие бензо-, масло-, морозостойкость и другими.

Ключевые слова: акриламид, гидролиз, полимеры, серная кислота.

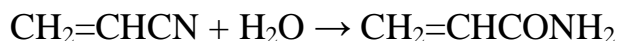
В работе проведен анализ путей снижения затрат при производстве поли[акрилонитрил (АН)–со–метилакрилат (МА)–со–2-акриламид-2-метилпропансульфокислота (АМПС)]. Рассмотрен процесс гомофазного свободно-радикального синтеза этих волокнообразующих сополимеров акрилонитрила в диметилформамиде (ДМФ). Для изучения динамики гомофазного синтеза поли[АН–со–МА–со–АМПС] создана пилотная стендовая установка, что позволило моделировать влияние различных факторов (параметров) на протекание этого процесса. Показано, что увеличение содержания воды в реакционной среде с 0,3 до 3,6% (мас.) не оказывает негативного влияния на динамику синтеза этих сополимеров, а также на физико-механические свойства волокон, полученных на их основе. Показано, что с целью снижения затрат на регенерацию растворителя содержание воды в регенерированном ДМФ может быть увеличено с 0,05 до 1,00% (мас.) [1].

В данной статье авторами рассмотрен один из новейших способов получения известного мономера – акриламида, обоснованы оптимальные

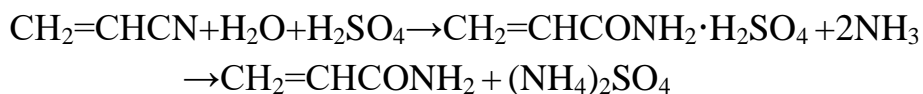


условия проведения реакции, применение акриламида в различных отраслях с соблюдением экологичности и многопроцентного выхода продукта дальнейшей полимеризации[2].

Наибольший интерес для синтеза акриламида является реакция гидролиза из акрилонитрила.



Ранее этот процесс осуществляли с 80-85% серной кислотой, что приводило к излишнему расходу реагентов и образованию отходов сульфата аммония по следующей схеме:



Кроме того протекает и побочная реакция с образованием небольшого количества акриловой кислоты:



Позднее было обнаружено, что эффективным катализатором является металлическая медь. Синтез осуществляют в водном растворе при 70-120⁰С; из реакционной массы отфильтровывают медь и отгоняют непревращенный акрилонитрил, рециркулируя их в реактор. Водный раствор акриламида упаривают до концентрации 30 – 50% или до получения кристаллического акриламида [3].

Акриламид легко полимеризуется в водорастворимый полиакриламид, который является ценным флокулянт, широко применяемым для разделения водных суспензий, при флотации, очистке сточных вод и др.

В данном разделе проведена реакция гидролиза акрилонитрила с 98%-ной серной кислотой в присутствии инициатора. В качестве инициатора использовали пероксид бензоила (ПБ). В присутствии серной кислоты и инициатора БП возможно одновременное участие АН в реакции гидролиза с образованием акриламида и полимеризация последнего в присутствии БП. После реакции гидролиза АН в реакционной смеси образуется акриламид (АА) и начинается совместная его полимеризация. Общую реакцию гидролиза и полимеризации можно описать следующей схемой:



Кинетические исследования процесса исследовались ампульным методом. В присутствии серной кислоты и инициатора ПБ реакция складывалась из гидролиза и полимеризации. В отсутствие инициатора измеряемые величины относились только к реакции гидролиза. При этом наблюдалось постепенное



уменьшение скорости реакции (V), обусловленное расходом акрилонитрила. В присутствии инициатора ПБ происходило увеличение скорости реакции, затем она начинала уменьшаться. Это явление может подтверждать об одновременном протекании реакций гидролиза и полимеризации. По-видимому реакция роста цепи протекает с более высокой скоростью, что и приводит к увеличению скорости полимеризации по мере протекания реакции, несмотря на расходование мономера.

Изучено влияние различных параметров на ход реакции: концентраций реагентов, температуры, продолжительности реакции на выход продукта.

Установлено, что с увеличением концентрации серной кислоты происходит увеличение скорости гидролиза АН с образованием АА, а уменьшение скорости реакции полимеризации (рис.3).

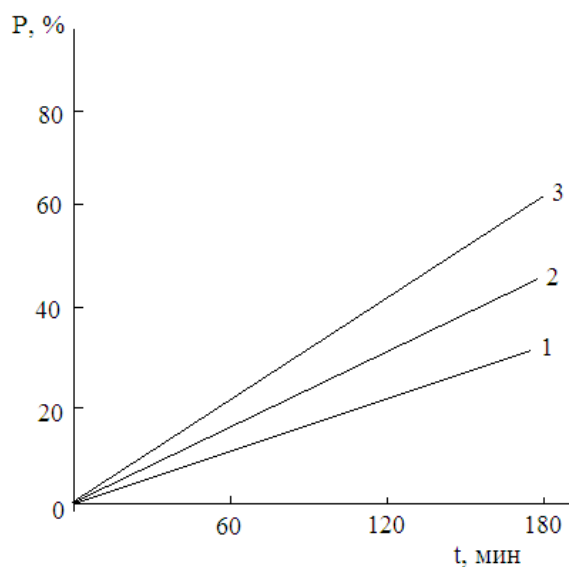


Рис.3 Зависимость выхода получения АА от концентрации серной кислоты, %: 1- 75; 2-78; 3-80. $[АН]=1$ моль/л, $[ПБ]=1$ %, 60 °С.

Эксперименты показали, что концентрация водных растворов H_2SO_4 влияет также на растворимость образующегося продукта. Установлено, что существует довольно узкая область концентраций кислоты, когда полимер обладает водорастворимостью. Ширина этого диапазона зависит от начальной концентрации АН и сужается при её увеличении.

Установлено, что при увеличении концентрации серной кислоты до 98% образуется не растворимый твердый осадок. Оптимальное соотношение между скоростями гидролиза и полимеризации может быть достигнуто не только за счет изменения концентрации серной кислоты, но и инициатора- пероксида



бензоила. Его влияние на скорость процесса оказалось довольно слабым (порядок реакции по скорости иницирования равен 0,30). Обнаруженные отклонения от идеальной кинетики обусловлены одновременным протеканием полимеризации и гидролиза акрилонитрила, в результате которого образуется более полимеризационно способный мономер – акриламид. Изучено влияние концентрации инициатора на водорастворимость полиакриламида. Обнаружено, что с увеличением концентрации инициатора улучшается водорастворимость полиакриламида (рис.4).

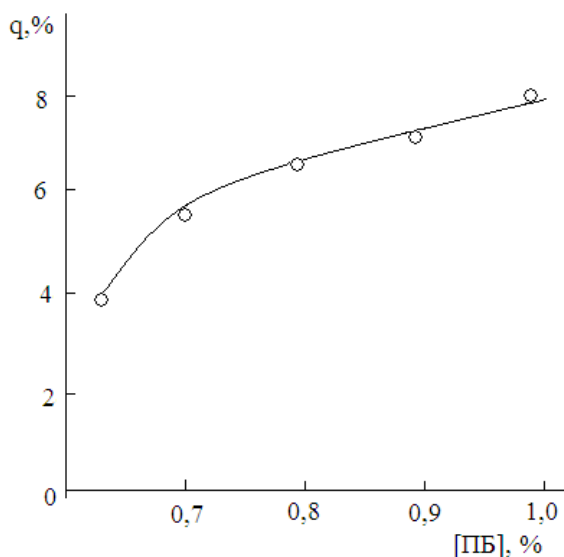


Рис.4. Зависимость скорости полимеризации от концентрации инициатора ПБ. $[АН]=0,5$ моль/л, концентрация $H_2SO_4 = 75 \%$, $60^\circ C$.

В исследованном процессе, содержится относительно небольшое количество полимера. Для выяснения возможности увеличения его содержания в продукте было исследовано влияние начальной концентрации АН на кинетику синтеза и свойства полиакриламида. По мере увеличения концентрации исходного мономера происходит увеличение скорости реакции и выхода полимера (рис.5).

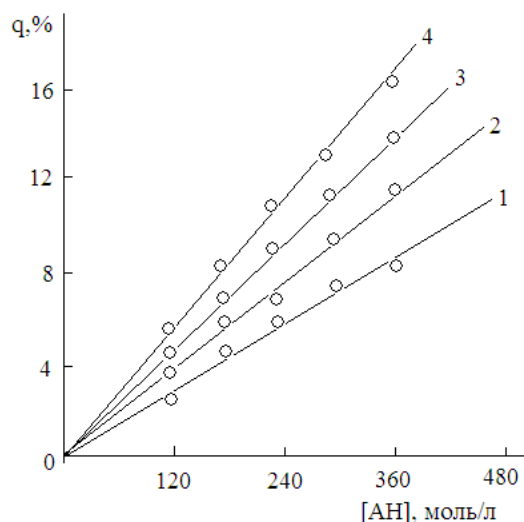


Рис.5. Зависимость скорости реакции полимеризации от концентрации АН, моль/л: 1-0,5; 2-1,0; 3-1,25; 4-1,5. $H_2SO_4=75\%$, ПБ= 1,0%, $60^\circ C$.

Однако при этом во все большей степени затрудняется растворимость в воде (даже при увеличении концентрации инициатора), что препятствует дальнейшему увеличению содержания полимера.

Увеличение температуры от 60 до $80^\circ C$ привело к росту скорости реакции, уменьшению ее продолжительности и вязкости образующегося полимера.

Проведенные исследования показали, что изменение таких факторов, как температура и содержание мономера, примерно в равной степени влияет на скорость реакций гидролиза и полимеризации и не приводит к существенному изменению состава полимера, образующегося при одностадийном синтезе. Напротив, концентрация кислоты или инициатора преимущественно воздействует на одну из реакций, что, наряду с изменением вязкости, влияет на состав полимерных макромолекул.

Найдены оптимальные условия синтеза: $[АН]=1,0$ моль/л; $[H_2SO_4]=80\%$; $[ПБ]=1,0\%$; температура $60^\circ C$.

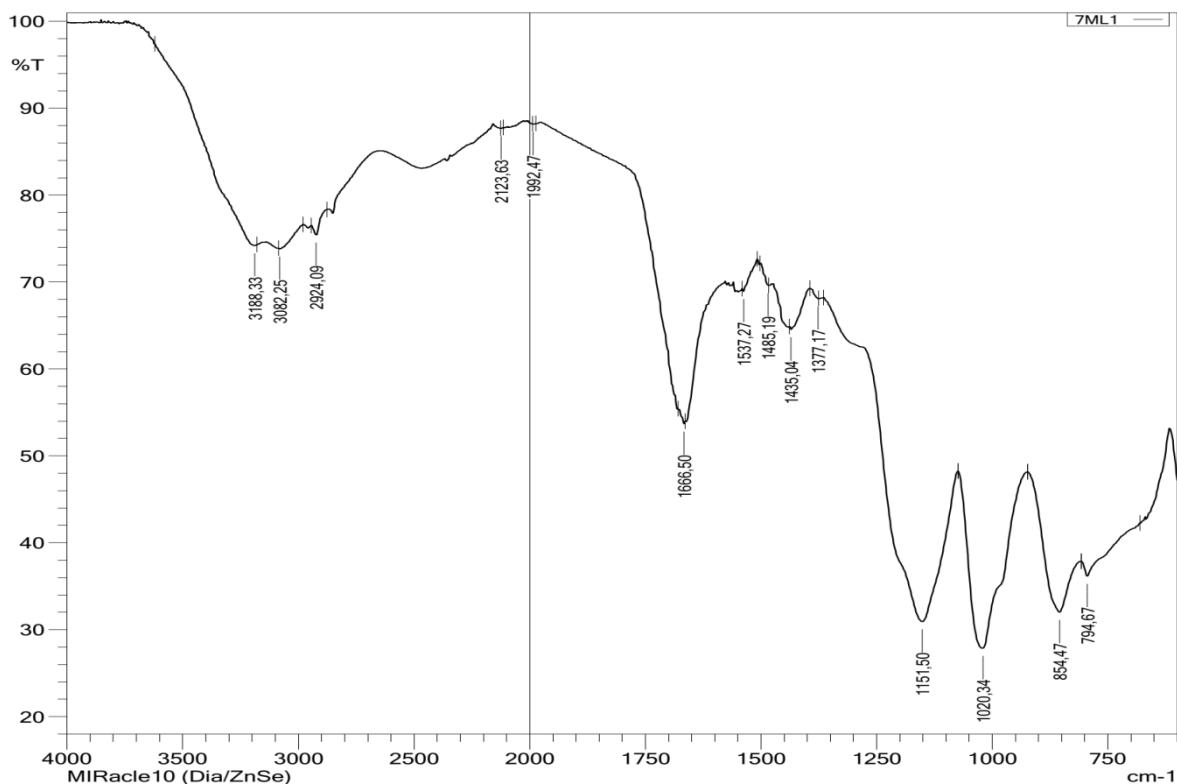


Рис.6. ИК-Спектроскопия полиакриламида

Одностадийным методом проведена реакция гидролиза акрилонитрила серной кислотой и полимеризация образующегося акриламида в присутствии пероксида бензоила. Изучено влияние концентрации серной кислоты, инициатора, акрилонитрила и найдено оптимальное условие процесса.

Литература

1. А. Г. Харитонович, Л. А. Щербина, О. Н. Осипенко, К. Ю. Устинов. Разработка ресурсосберегающей технологии получения волокнообразующих сополимеров акрилонитрила по диметилформамидному методу //Труды БГТУ. Химия, технология органических веществ и биотехнология, 2015. –№4. –С.147-153.
2. А. В. Березовчук, А. В. Шантроха.А. В. Новое решение синтеза акриламида/ — Текст : непосредственный // Молодой ученый. — 2011. — № 11 (34). — Т. 1. — С. 85-93. — URL: <https://moluch.ru/archive/34/3764/> (дата обращения: 01.02.2023).
3. Платэ Н.А., Сливинский Е.В. Основы химии и технологии мономеров. Учебное пособие. — М.: Наука: МАИК Наука/Интерпериодика, 2002. –696 с.