

УДК 541.128:547.239:661.18:661.717.3

Т. С. ӘБІЛДИН

## СТЕАРОНИТРИЛДІ АҒЫНДЫ ЖҮЙЕДЕ ГИДРОГЕНДЕУ

(ҚР ҰҒА академигі К. А. Жұбановтан ұсынылған)

Колонна типті қондырғыда стеаронитрилдің үздіксіз гидрлену үрдісі зерттелді. Құрамында 96%-ға дейін біріншілік амині бар өнім алынатындығы көрсетілді.

Ресейдегі Долгопрудныйлық химиялық нәзік органикалық синтездеу зауытында (ДХНОСЗ) «флотаминнің» жылдық өнімі 1000 тоннаға жуық болғандықтан және біздің зертханалық ұлғайтыл-ған қондырғылар мен өндірістік жағдайларда үздіктеп алу (қайталану) тәсілін қолданып, стеарин қышқылының нитрилін (стеаронитрилді) гидрлеуде қол жеткізген нәтижелерді ескеріп [1], ДХНОС зауытындағы колонна типтес пилоттық қондырғыда

ағынды жүйеде стеаронитрилдің гидрлену реакциясын А-3 (Ni-Ti), Н-5 (Ni-Nb) катализаторларының қатысында жүргізу жұмыс-тары алған қойылды.

1-кестеде өндірістік автоклавта қайталану тәсілімен қаңқалы Ni-катализаторында стеаронитрилді гидрлеудегі кейбір мәліметтер мен қаңқалы Ni-Ti катализаторын өндірістік сынақтан өткізудегі нәтижелер келтірілген.

1-кестеден келіп шығатыны, стеаронитрилді Ni-

1-кесте. Стеаронитрилді 1,7-2,0 МПа және 373-412 К гидрлеу

№	Бастапқы нитрилдің мөлшері, дм <sup>3</sup>	Бастапқы нитрилдің қату температурасы		Бастапқы нитрилдің қышқылдық саны	Гидрлену ұзақтығы, сағ.	Соңғы өнімнің орташа мол-лық сағ.
		°С	К			
Ni-Ti катализаторы						
1	1300	25	298	0,49	4	272,1-274,9
2	1300	25	298	0,64	4	267,0
3	1300	25	298	0,49	4	272,8-273,9
4	1400	23,5	296,5	0,95	4,25	265,1-268,5
5	1200	25	298	0,68	3	276,3
6	1200	22,5	295,5	0,55	3,25	273,1-275,1
Ni-қаңқасы						
1	1300	25,4	298,4	0,59	5	285,6
2	1300	23,5	296,5	0,72	7	280,0
3	1400	24,0	297	0,95	8	305,2
4	1000	23	296	0,62	3,50	278

Ti катализаторының қатысында гидрлеу нитрилдің сапасына және мөлшеріне байланысты 3-4,5 сағат жүреді, ал қаңқалы Ni-катализаторында салыстырмалы жағдайларда нитрилді гидрлеу үрдісі 5-8 сағатта өтеді. Өндірістік автоклавта гидрлеудің бір операциясынан флотаминнің шығымы 978 кг, стеаронитрилге есептегенде бұл теория бойынша 98 %-ға сәйкес.

Осы нәтижелердің негізінде ДХНОСЗ химия зауыты ұсыныс беріп және «флотаминді» Ni-Ti катализаторының қатысында өндірісте өндіруге шешім қабылдады. Статистикалық мәлім алу үшін стеаронитрилді гидрлеуде 50 тәжірибелік-өндірістік

операциялар өткізілді.

Стеаронитрилді Ni-Ti катализаторын қолданып өндірісте гидрлеуде өткізілген 50 өндірістік-тәжірибелік операцияның 44 операциядағы алынған барлық октадециламиндер дайын өнім «флотамин» ретінде қабылданды. Өнімнің сапасы бұл операцияларға вакуумдық айдаудың қажет еместігін көрсетті. Базалық Ni-Реней қолданып «флотаминді» өндіруде стеаронитрилді гидрлеудегі 50 операцияның 27 операциясындағы өнім-дердің сапасы оларды екінші рет қайталап вакуумдық айдаудан өткізуді талап етеді, демек «флотаминді» базалық әдіспен өндірудегі әрбір екінші операциядағы өнім

қайталанып вакуумдық айдауға түседі [2] («флота-мин» өндіру регламенті [ДХЗТОС – 4-114-83]).

Сонымен тәжірибелік өндірістік операциялардың нәтижелері көрсеткендей, Ni-Ti (А-3) катализаторын қолдану октадециламиннің сапасын едәуір арттырады, бұл қайталанып айдаудан өтпегендіктен дайын өнімнің шығынын және «флотаминнің» алыну уақытын азайтады, оның шығымы өсіп, әртүрлі энергия көздері үнемделеді.

Ni-Al-Ti (2,2-2,8 % Ti) «В» маркасы (өндірістік қалдық, ТУ– 59-83-75) құймасынан дайындалған катализатор қолданып октадециламинді «флотаминді» үздіктеп синтездеу тәсілін Долгопрудныйлық химиялық нәзік органикалық синтездеу зауыты (ДХНОСЗ) өндірістік қолданысқа өндірді.

Ертеректе ағындық әдіспен стеаронитрилді үздіксіз гидрлеудің қолайлы жағдайларын анықтаудағы зерттеу жұмыстарын ДХНОС зауытының орталық зертханасының қызметкері В. В. Суднеко стационарлық С-9 (бес компонентті) катализаторында жүргізіп және гидрлеудің осы тәсілі өндірістік қолданысқа ұсынылған [3].

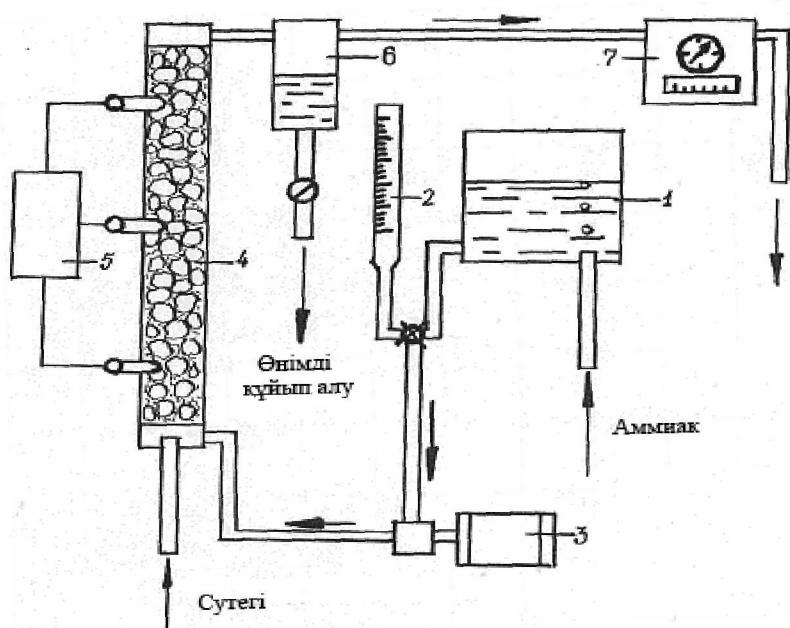
Сыйымдылығы 1500 см<sup>3</sup> колонна типті темір түтікке 2 кг жуық катализатор құймасының 5-7 мм-мк түйірлері салынып, (сурет), оны 10 %-дық натр сілтісімен құймадан 10 % алюминий кеткенше шаймалаймыз да, дистилденген сумен және метанолмен бейтараптық реакцияға дейін жуамыз. Керекті сутегі қысымын реакциялық жүйеге және жұмсауға арналған ыдысқа аммиак қысымын береміз. Аммиакпен қаныққан нитрилдің 50 %-дық метанолдың

ерітіндісі жұмсауға арналған ыдыстан белгілі бір жылдамдықпен бөліктеп беретін насос арқылы колоннаға өтеді де, белгілі бір аралықтағы уақыттан кейін катализаттан сынама алынады. Өнімдегі біріншілік, екіншілік және үшіншілік аминдердің, амидтердің және нитрилдердің мөлшерін анықтау үшін катализаттан алынған сынамаға талдау жасалынады. Біздер ДХНОС зауытының қызметкерлерімен бірге отырып С-9 стационарлық катализаторына қатысты табылған оңтайлы параметрлерде стеаронитрилді ағынды жүйеде үздіксіз гидрлеу үрдісін А-3 (Ni-Ti), Н- 5 (Ni-Nb) катализаторларында жүзеге асырдық.

Суретте стеаронитрилдің колонна типті пилоттық қондырғыда үздіксіз гидрлену сызбанұсқасы көрсетілген.

Үздіксіз режимде өткізілген ұлғайтылған сынақтардың нәтижелері 2-кестеде келтірілген, бұл кестеде, салыстыру үшін, С-9 катализаторларында Суденко алған мәліметтер де келтірілген. Стеаронитрилді үздіксіз гидрогендеу колонна типті қондырғыда ағынды жүйеде келесі жағдайларда жүргізілді: РН<sub>2</sub> = 1,0-1,5 МПа; Т=373±5 К; РNH<sub>3</sub> = 0,2-0,22 МПа; нитрилдің аммиакпен қаныққан 50 %-дық метанолдың ерітіндісінің берілу жылдамдығы (нитрилдің: аммиак = 1,6:1-1,8:1) = 0,25-0,27 сағ.<sup>-1</sup>.

2-кестедегі мәліметтерді салыстыра келіп, мына тұжырымға келеміз, катализатор Н-5 400 сағат бойына гидрлеуде стеаронитрилдің түгелдерлік



Стеаронитрилді колоннада Сутегі үздіксіз гидрлеу сызбанұсқасы:  
 1 – шикізат ыдысы; 2 – бюретка;  
 3 – бөліктеп беру насосы;  
 4 – колонна және катализатор;  
 5 – потенциометр; 6 – жинағыш;  
 7 – газ есептеуіш

2-кесте. Колоннада стеаронитрилді үздіксіз гидрогендеу

Катализатордың жұмыс істеу уақыты, сағ.	Гидрогенизатты талдау, %					
	С-9		А-3		Н-5	
	Біріншілік аминдер	Нитрилдер	Біріншілік аминдер	Нитрилдер	Біріншілік аминдер	Нитрилдер
3	95,5	жоқ	96,0	жоқ	97,0	жоқ
10	95,0	жоқ	96,0	жоқ	96,5	жоқ
15	94,8	жоқ	96,0	жоқ	96,5	жоқ
20	94,5	байқалады	95,9	жоқ	96,4	жоқ
40	94,4	0,10	95,8	жоқ	96,4	жоқ
50	94,2	0,10	95,7	байқалады	96,3	жоқ
100	94,1	0,10	95,5	байқалады	96,3	жоқ
150	94,0	0,11	95,0	байқалады	96,3	жоқ
200	94,0	0,12	94,5	байқалады	96,0	жоқ
250	93,9	0,12	94,0	0,10	96,0	жоқ
300	93,8	0,13	93,8	0,10	95,8	байқалады
350	93,7	0,13	93,7	0,10	95,7	байқалады
400	93,6	0,13	93,5	0,11	95,6	байқалады

мөлшерін біріншілік аминге (октадециламинге) айналдырады, яғни нитрилдердің бірдей тереңдік конверсиясында үрдістің талғамдығы А-3 және С-9 катализаторларының қатысындағыға қарағанда Н-5 катализаторында жоғары.

Катализаторларды өндірісте қолдануда айтарлықтай маңызы бар факторлар, олардың жұмыс істеу тұрақтылығы мен белсенділігі. Біз зерттеген катализаторлардың үздіксіз режимде 400 сағат жұмыс үстеудегі тұрақтылығы мен белсенділігі жөніндегі мәліметтер көрсеткендей, түрленген Н-5 катализаторының ұзақ қолданыстағы пәрменділігі А-3 және С-9 катализаторларымен салыстырғанда көтеріңкі. 2-кестеден катализаторлардың 400 сағаттан кейінгі біріншілік аминдер шығымдары мөлшерлерінің төмендеуі бойынша салыстырсақ, А-3 катализаторында біріншілік аминдерінің шығымы 2,5 %-ға (96,0 %-дан 93,5 %-ға дейін), С-9 катализаторында 1,9 %-ға (95,5 %-дан 93,6 %-ға дейін) төмендесе, ал Н-5 катализаторында тек 1,4 %-ға (97,0 %-дан 95,6 % дейін) өзгереді.

Барлық қаңқалы никель катализаторлары үшін, ағынды ағынды жүйеде стационарлық катализатордың беті нитрилге қарағанда сутегімен тез қанығуы мүмкін [3], жүйеде сутегі мөлшері біршама артық болуы салдарынан және де диффузиялық қиыншылықтар сутегі молекулалары үшін толықтайын жойылуы ықтимал, ол кезде катализаторды қоршаған сұйықтық қабыршығынан сутегінің өтуіне қиыншылық тумады [4].

Сонымен, егер біздің зерттеу жұмыстарымызда

Қазақстан ғалымдары Бижанов қызметкерлерімен жасап жетілдірген майлы қышқылдарының нитрилдерге [5] және үздіксіз өту тәсілдерін ескерсек, бізбен жүргізілген зерттеулер октадециламинді «флотаминді» керекті мөлшерде өндіруге болатындығын көрсетеді [6]. Жалпы айтар болсақ, үздіксіз гидрлену тәсілін қолдану кезінде жұмыстың өнімі бірден артады, уақыт және энергия көздері үнемделіп, катализаторлық металдар аз шығындалады, сонымен қатар, өндірісте өрт қаупі төменделіп, бізді қоршаған орта көп ластанбайды [7].

#### ӘДЕБИЕТ

1. *Абильдин Т.С.* Каталитический синтез некоторых алифатических аминов: Дис. ... канд. хим. наук. Алма-Ата, 1990. 165 с.
2. Технологический регламент производства флотаминна (октадециламина) / № ДХЗТОС-4-114-83. Долгопрудный. Моск. обл.
3. *Суднеко В.В.* Каталитическое гидрирование некоторых алифатических нитрилов: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Алма-Ата, 1985. 22 с.
4. *Hochard F., Jobic H., Massardier J., Renouprez // Gas phase hydrogenation of acetonitrile on Reney nicel catalysis reactive hydrogen // J. of Molecular Catalysis A: Chemical 95-1995. P. 165-172.*
5. *Аязбаев Е.Х., Балакирев И.А., Мукатаев Ж.* Разработка каталитического способа синтеза нитрилов стеариновой кислоты и синтетических жирных кислот / Каталитические и адсорбционные свойства металлов VIII группы. Алма-Ата: Наука, 1980. Т. 200. С. 113-115.
6. *Әблдин Т.С.* Өндірістік-қажетті алифаттық және ароматтық біріншілік аминдерді каталикалық синтездеу. Материалы междунар. науч. конф. «Состояние и перспективы развития органической химии и химии природных со-

единений в Республике Казахстан» // Химический журнал Казахстана. 2007. Спец. вып. (16). С. 298-301.

7. *Конуспаев С.Р.* Стереоселективное гидрирование алкилфенолов на металлических катализаторах: Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. Алматы, 1995. 54 с.

#### Резюме

Проведены исследования процесса по непрерывному гидрированию стеаронитрила на установке колонного типа. Показана возможность получения продукта с содержанием первичного амина до 96 %.

#### Summary

Done researches of continuous stearonitril hydronization process with use of a column type devise. Confirmed possibility of an extracting a product containing up to 96 % of primary amine.

*Әл-Фараби атындағы*

*Қазақ Ұлттық университеті,*

*Алматы қ.*

*Түскен күні 2.10.07ж.*