

УДК 661.743.3

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СТОКОВ ПРОИЗВОДСТВА КАПРОЛАКТАМА

Е.Л. Сивачёв, аспирант гр. ХННаз-151, III курс

А.И. Егоров, аспирант гр. ХННаз-141, IV курс

Научный руководитель: Т.Г. Черкасова, директор ИХНТ КузГТУ, д.х.н., профессор

Кузбасский государственный технический университет
 г. Кемерово

1. Совершенствование процесса переработки жидких отходов производства капролактама

Адипиновая кислота (АК) – белое кристаллическое твёрдое вещество с температурой плавления 153 °С, без запаха [1].

Основные методы выделения АК (разделения дикарбоновых кислот), как правило, основаны на различной растворимости кислот в воде, водных растворах азотной кислоты или органических растворителях, различии давления паров эфиров кислот и других отличиях в их физико-химических свойствах [4].

Таким образом, для решения практической задачи - выделение АК из водно-кислого стока в настоящее время можно рассматривать использование следующих способов:

- кристаллизация АК из воды, основанная на низкой растворимости АК в воде [5];
- экстракция АК различными органическими растворителями [6, 7];
- упаривание водно-кислого стока практически до полного удаления воды и ряда летучих соединений (муравьиной, уксусной кислот, циклогексана, циклогексанола и т.д.) [8-10];

2. Выделение адипиновой кислоты

Вещества определяли методом жидкостной хроматографии. Результаты лабораторных анализов представлены в табл. 1.

Таблица 1.

Состав водно-кислого стока

Состав стока	Содержание, %
уксусная и муравьиная кислоты	0,3
капроновая, каприловая и каприновая кислоты	0,5
валериановая кислота	0,1

пропионовая и изомасляная кислоты	0,3
щавелевая кислота	2,8
малоновая кислота	0,8
янтарная кислота	2,1
глутаровая кислота	6,2
адипиновая кислота	8,2
вода	78,7
Итого	100

Выделение адипиновой кислоты проводили изогидрической кристаллизацией.

В результате эксперимента получено увеличение на порядок (от 8,2 до 99,5%) содержание адипиновой кислоты, что делает возможным её извлечение из водно-кислого слоя с целью дальнейшего использования в качестве сырья.

3. Определение температуры кристаллизации щелочного концентрата

На КАО «Азот» из щелочного стока производят щелочной концентрат (ЩКПК). ЩКПК представляет собой упаренный, в цехе Кальцинированной соды, водный раствор натриевых солей кислых побочных продуктов окисления циклогексана.

Таблица 3.

Результаты исследования ЩКПК с разными добавками

Наименование пробы	Плотность (20°C), кг/см ³	Массовая доля, %			pH	Температура кристаллизации, °C	Примечание
		сухого остатка по плотности	NaOH	адипата натрия			
	1,100-1,250	25,0-53,0	не нормируется	18,0-36,0	10,0-13,0	«-45» - «-50»	
Исходный ЩКПК	1,181	41,5	1,03	25,92	13,8	-26	кристаллы
с добавкой спиртовой фракции 10 %	1,181	41,8	0,66	29,12	12,4	-40	выпали кристаллы, но хорошо перемешивается
с добавкой регенированного абсорбента 7%	1,194	44,8	0,67	30,3	12,8	-31,5	-25 мелкие кристаллы, но хорошо перемешивается
с добавкой карбамида 3%	1,183	-	-	-	-	-31,5	кристаллы

Как видно из табл. 3, к значительному снижению температуры кристаллизации привело введение спиртовой фракции с массовой долей 10%.

1. Лабораторные исследования по определению температуры кристаллизации ЩКПК показали, что при добавке регенированного абсорбента 7% с плотностью 1,194 г/см³ и добавке 3% карбамида с плотностью 1,183 г/см³ эти температуры понизились до минус 31,5 °С соответственно.

2. Лабораторные исследования по определению температуры кристаллизации ЩКПК показали, что введение добавок спиртовой фракции с массовой долей (5 - 7) % привело к незначительному снижению температуры кристаллизации на 7°С.

3. Лабораторные исследования по определению температуры кристаллизации ЩКПК показали, что лучший результат получили при добавке спиртовой фракции 10 % с плотностью 1,181 г/см³, температура в этом случае достигла минус 40 °С

Список литературы:

1. Петров А.А. Органическая химия: Учебник для вузов / А.А. Петров, Х.В. Бальян, А.Т. Трощенко. – СПб.: «Иван Фёдоров», 2002. – 624с.

2. Адипиновая кислота: свойства, применение [Электронный ресурс] // Выживание – Пользности – Наука. – 2013. Режимдоступа: <http://www.vigivanie.com/nauka/1476-kislota>. - [24.10.16].

3. Adipic Acid: A Techno-Commercial Profile / Special Report // Chemical Weekly. April 7, 2009. – P. 187-195.

4. Фрейдлин Г.Н. Алифатические дикарбоновые кислоты. - М.: Химия, 1978. – 263 с.

5.Отмывка окисленного циклогексана от кислот: отчёт о НИР / И. Б.Гресь, Э. Г.Иоселиани, М. А. Калиновская [и др.]. – Гродно: Гродненское производственное объединение «Азот» им. С. О. Притыцкого, 1985. – 21 с.

6. А. с. 479755 СССР. МПК С 07с 51/42, С 07с 55/14. Способ выделения адипиновой кислоты из отходов производства капролактама [Текст] / правообладатели: Б. В. Крысинский, В. Ф. Медведева, В. А. Черепова. – № 1930071/23-4; заявл. 07.06.1973; опубл. 05.08.1975. – Бюл. № 29. – 2 с.

7. Выделение адипиновой кислоты из водно-кислых стоков производства капролактама / А. А. Соколова, И. Л. Глазко, Е. А. Мартыненко // Вестник МИТХТ им. М.В. Ломоносова. – 2013. – Т. 8. – № 6. – С 78-81.

8. Производство циклогексанона и адипиновой кислоты окислением циклогексана / М. С. Фурман. – Москва.: Химия, 1967 – 239с.

9. А. с. 282166 СССР. МПК С 07с 51/42, С 07с 55/14, С 02с 5/02, С 02с 5/10. Способ выделения адипиновой кислоты из водных стоков производства капролактама [Текст] / правообладатели: Б. С. Клейман, Н. И. Филина, Н. И. Терновская [и др.]. – № 1226739/23-4; заявл. 18.03.1968; опубл. 14.09.1970. – Бюл. № 29. – 2 с.

10. А. с. 412175 СССР. МПК С 07с 55/14. Способ получения адипиновой кислоты [Текст] / правообладатели: Ш. Ф. Гейфен, Е Я. Дорфман, З. Е. Сотник [и др.]. - № 1668476/23-4; заявл. 07.06.1971; опубл. 25.01.1974. – Бюл. № 3. – 2 с.

11. Глазко И.Л. Методы химической ремидации в процессах переработки многотоннажных производств капролактама и изопрена. Создание промышленных кластеров / И. Л. Глазко, С. В. Леванова, Ю. А. Дружинина. - Самара: Самар. гос. техн. ун-т; 2014. – 201.: ил.

12. Оборудование для переработки кислых стоков производства капролактама. [Электронный ресурс] // Химическое машиностроение. Режим доступа: <http://etma-tech.ru/index.php/khimicheskoe-mashinostroenie/18-oborudovanie-dlya-pererabotki-kislykh-stokov-proizvodstva-kaprolaktama>. – [11.02.17].