

УДК 532.785

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВОДНО-КИСЛОГО СТОКА ПРОИЗВОДСТВА
КАПРОЛАКТАМА**

А.И. Егоров, аспирант

Научный руководитель: Т.Г. Черкасова, д.т.н., профессор,
директор института химических и нефтегазовых технологий
Кузбасский государственный технический университет
имени Т.Ф. Горбачёва
г. Кемерово

Одной из целей химических предприятий является безотходное производство продукции. Также в связи с ужесточением экологических норм по выбросам для предприятий обостряется вопрос использования отходов. В последнее время всё больше разрабатывается технологий по переработке отходов с целью получения новых продуктов или выделение востребованных производства веществ. Это приводит к уменьшению загрязнения окружающей среды и увеличению дополнительной прибыли предприятия за счёт использования новых продуктов и извлечённых веществ.

При производстве капролактама на КАО «Азот» города Кемерово в цехе Анон-2 при окислении циклогексана воздухом образуются водно-кислые стоки. В настоящее время методом утилизации водно-кислого стока является сжигание в специальных печах.

Возможным выходом использования водно-кислого стока является:

- получение пластификаторов;
- извлечение дикарбоновой кислоты (например, адииновой).

Пластификаторы. Пластификаторы – органические соединения, применяемые для модификации свойств полимеров – придания им эластичности, морозостойкости, снижения температуры переработки. Пластификаторы должны совмещаться с полимером, иметь низкую летучесть, или малое содержание низкомолекулярной фракции, обладать высокой химической стойкостью и высокой эффективностью пластифицирующего действия. Кроме того, в зависимости от областей применения к пластификаторам предъявляются дополнительные требования: они должны быть бесцветными, лишёнными запаха, нетоксичными, стойкими к экстракции водой, маслами, жирами и моющими средствами, а также к действию радиации, света, нагревания, плесени.

Пластификаторы на основе диэфиров карбоновых кислот применяют при производстве:

- резины;
- плёнок;
- полистирола;
- ПВХ-композиций [1].

В литературных данных представлены способы получения пластификаторов из водно-кислого стока производства капролактама [2, 3]. Для этого водно-кислый сток сначала упаривают. Полученную смесь этерифицируют (циклогексиловый или смесь амилового и изоамилового спиртов) в присутствии катализатора (серная или фосфорная кислота). В результате технологических процессов получают пластификатор сопоставимый по характеристикам с пластификаторами, применяемыми в промышленности.

Адипиновая кислота. Адипиновая кислота ($C_6O_4H_{10}$) является двухосновной предельной карбоновой кислотой. Адипиновая кислота – белое кристаллическое твёрдое вещество, без запаха[4].

Адипиновая кислота используется следующим образом[5]:

- сырье для производства полиамидов, смазочных масел, полиуретанов;
- сырьё для солей АГ (гексаметилендиаммонийадипината) и СГ (гексаметилендиаммонийсебацината);
- пластификатор при получении пластмасс;
- консервант в пищевой промышленности;
- в фармацевтической промышленности;
- в производстве диэфиров и красителей;
- в полиграфической промышленности (для получения бумаги высокого качества).

Основные методы выделения адипиновой кислоты (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 [6].

Предлагаемые методы можно разделить на две группы:

- выделение концентрата дикарбоновых кислот, содержащих 60-85% адипиновой кислоты в виде смеси метиловых эфиров;
- выделение адипиновой кислоты из ВКС различными растворителями с последующей многостадийной доочисткой от примесей.

Для извлечения адипиновой можно использовать один из следующих способов:

- за счёт вакуумной кристаллизации выпариванием с последующим добавлением азотной кислоты, либо чистой адипиновой кислоты [7];
- выпариванием при атмосферном давлении с последующим добавлением этилацетата [8];
- путём обработки концентрированного стока раствором неорганической соли с последующей экстракцией примесей органическим растворителем (50 об. % раствор валериановой кислоты в циклогексане) и кристаллизацией [9];
- двухстадийным окислением пероксидом водорода [10];

- метилированием, с предварительным окислением соляной кислот [11] или перед метилированием сначала проводят изогидрическую кристаллизацию [12].

Экспериментальная часть

Образцы водно-кислого стока производства капролактама (50-60 °C) отобраны на КАО «Азот» г. Кемерово перед подачей их в цех, где стоки сжигаются. По результатам лабораторных анализов содержание органических кислот в водно-кислом стоке составляет от 20,0 до 30,0 об. %. Содержание adipиновой кислоты составляет от 35,0 до 40,0 об. % от общей суммы всех кислот.

Эксперименты по выделению adipиновой кислоты изогидрической кристаллизацией проведены двумя способами: без перемешивания и с перемешиванием в ёмкости.

При охлаждении до температуры 6-10 °C без перемешивания в ёмкости на стенах образовывалась кристаллическая плёнка. После охлаждения выпавшие кристаллы были направлены на фильтрование. В процессе фильтрования получались кристаллы различной формы и величины. Далее полученные кристаллы сушили при температуре 90-95 °C и определяли состав с помощью газо-жидкостной хроматографии.

Определение проводили на хроматографе «Цвет-800», с плазменно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой ZB-WAX длиной 30 м, внутренним диаметром 0,32 мм и толщиной фазы 0,5 мкм. Газ-носитель – аргон высокой чистоты. Ввод пробы осуществляли в режиме деления потока газа-носителя 1:20. В качестве внутреннего стандарта использовали метиловый эфир миристиновой кислоты. Перед газо-жидкостной хроматографией для перевода свободных кислот в метиловые эфиры пробы обрабатывали диазометаном.

В результате получены кристаллы белого цвета с желтоватым оттенком, но различной формы и величины, содержание adipиновой кислоты составляло от 88,3±0,4 мас. %.

При охлаждении до температуры 6-10 °C с перемешиванием в ёмкости наблюдалось образование кристаллов равномерное. После охлаждения выпавшие кристаллы были направлены на фильтрование. В процессе фильтрования образовывались кристаллы примерно одной формы и величины. Полученные кристаллы сушили при температуре 90-95 °C и определяли состав кристаллов с помощью газо-жидкостной хроматографии.

В результате получены кристаллы белого цвета, одинаковой формы и величины, содержание adipиновой кислоты составляло 97,9±0,1 мас. %.

По результатам лабораторных анализов можно сделать вывод, что предпочтительным для выделения adipиновой кислоты из водно-кислого стока производства капролактама является метод изогидрической кристаллизации с перемешиванием.

Список литературы:

1. Барштейн Р. С. Пластификаторы для полимеров / Р. С. Барштейн, В. И. Кирилович, Носовский Ю. Е. – М.: Химия, 1982. – 200 с., ил.
2. Синтез сложных эфиров из жидкых отходов производства капролактама / С. В. Леванова, В. И. Герасименко, И. Л. Глазко и др. // Российский химический журнал. – 2006. – Т. L. - № 3. – С. 37-41.
3. Пат. 2373188 Рос. Федерация. МПК С 07C 69/02, С 07C 67/03, С 07C 69/34. Способ получения сложных эфиров дикарбоновых кислот C₂-C₆ и спиртов C₅-C₆ [Текст] / патентообладатель: С. В. Леванова, А. Б. Соколов, Е. Л. Красных и [др.]. - № 2007145129/04; заявл. 04.12.2007; опубл. 20.11.2009. – Бюл. № 32. – 7 с.
4. Петров А.А. Органическая химия: Учебник для вузов / А.А. Петров, Х.В. Бальян, А.Т. Трощенко. – СПб.: Иван Фёдоров, 2002. – 624 с.
5. Ситуация на мировом рынке адипиновой кислоты в 2000-2005 гг. / А. Филимонов // The Chemical Journal. – 2005. № 8. – С. 52-53.
6. Фрейдлин Г.Н. Алифатические дикарбоновые кислоты. - М.: Химия, 1978. – 263 с.
7. Отмывка окисленного циклогексана от кислот: отчёт о НИР / Гресь И. Б., Иоселиани Э. Г., Калиновская М. А. и др. – Гродно: Гродненское производственное объединение «Азот» им. С. О. Притыцкого, 1985. – 21 с.
8. 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: Клейман Б. С., Филина Н. И., Терновская Н. И. [и др.]. – 1226739/23-4; заявл. 18.03.1968; опубл. 14.09.1970. – Бюл. № 29. – 2 с.
9. 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.
10. Выделение адипиновой кислоты из водно-кислых стоков производства капролактама / Соколова А.А. // Вестник МИТХТ им. М.В. Ломоносова. – 2013. – Т. 8. – № 6. – С. 78-81.
11. Пат. 2560156 США. МПК С 07с 51/493. Method of separating carboxylic acids resulting from the liquid phase oxidation of oleic acid / Cavanaugh R. M., Weir R. H.; E. I. du Pont de Nemours and Company. – 792600; заявл. 18.12.1947; опубл. 10.07.1951. – 3 р.
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>. – [22.03.18].