

УДК 661.715.4

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ ТЕХНОЛОГИИ ОКИСЛЕНИЯ ЦИКЛОГЕКСАНА В ПРОИЗВОДСТВЕ КАПРОЛАКТАМА

Ярыгин Д.А., студент гр. ХОм-221 II курс
Научный руководитель: Воронина С.Г., д.н., профессор
Кузбасский государственный технический университет
имени Т. Ф. Горбачева
г. Кемерово

Полимерные материалы занимают ведущее место в развитии промышленности. С каждым годом появляются новые полимеры с различными свойствами. Очень важными по масштабам являются производства капрона и нейлона.

Полиамидное волокно – капрон – является продуктом полимеризации капролактама, последний представляет белое кристаллическое вещество, которое впервые было синтезировано в 1899 году О. Валлахом. Данному веществу очень долгое время не могли найти применения, но в 1938 году немецкий химик П. Шлак провел полимеризацию и установил, что из его расплава можно получать гибкие тонкие нити, толщина которых составляет доли миллиметра [1,2].

Производство капролактама с каждым годом набирает обороты. Долгое время Европейский рынок занимал лидирующие позиции в производстве капролактама, однако в последнее время Азиатский рынок внес значительные изменения на мировой арене за счет наращивания темпов производства капролактама, создания новых производств, а также модернизации существующих предприятий.

Крупнейшим производителем капролактама и полиамида-6 на отечественном рынке является «КуйбышевАзот», занимая более 50% отечественного рынка. Компания, выбрав полиамидное направление в качестве ключевого, непрерывно занимается модернизацией. В результате, по данным 2009 г., объем его мощностей доведен до 180 тыс. т/год (против 60 тыс. т – в 1990 г. и 120 тыс. т в 2004 г.) – 8-е место в мире.

Второе место в России и 17-е место в мире занимает Кемеровское КАО «Азот». Его мощности, на сегодня составляют порядка 125 тыс. т/год.

Третий производитель капролактама в России – ОАО «Щекиноазот» (входит в ОХК «Щекиноазот»). Его проектная мощность составляет 50 тыс. т/год (30-е место в мире) [3].

По оценке аналитиков с каждым годом спрос на капролактам и его производные примерно вырастает на 4%.

Капролактам является очень востребованной продукцией во многих сферах производства, основное его промышленное применение - производство полиамидных (нейлоновых) волокон и нитей (полиамид-6). Кроме того, он используется в производстве инженерных пластиков, полиамидных пленок. В небольших количествах капролактам применяется в синтезе полиуретана и лизина, для изготовления жестких текстильных подкладок, покрытий для пленок, синтетических кож, пластификаторов и растворителей для красок, также широкое применение капролактам находит в автомобильной промышленности.

Несмотря на огромную востребованность в продукции капролактама в промышленности существует всего три основных способа его производства: 1) фенольный способ – это исторически первый процесс производства капролактама, в котором в качестве исходного сырья используется фенол. Но он обладает рядом недостатков таких как дефицит исходного сырья и высокие материальные затраты на процесс производства. Именно из-за данных недостатков, такой способ производства уже практически не встречается.

- 2) толуольный способ получения капролактама,
- 3) бензольный способ получения капролактама.

Широкое применение в отечественной промышленности получила бензольная схема производства капролактама. По ней выход капролактама в пересчете на бензол составляет порядка 80-88 %. Но бензольная схема производства обладает существенными недостатками. Одним из которых является стадия окисления циклогексана кислородом воздуха до циклогексанона (анона) и циклогексанола (анола). В процессе окисления кроме целевых продуктов получаются побочные, часть из которых находит свое дальнейшее применение на предприятии, а другая часть утилизируется. Также стоит отметить, что побочные продукты попадают в производственный капролактам, снижая его качество [2].

В настоящее время окисление циклогексана кислородом воздуха является объектом изучений, так как продуктами реакции являются кетоны (альдегиды), высшие спирты и кислоты, которые находят применение во многих промышленных сферах.

Процесс окисления может осуществляться в жидкой и газовой фазе. Жидкофазное окисление является наиболее распространённым и перспективным, так как в процессе окисления образуются циклогексанол(анол) и циклогексанон(анон), а образование побочных продуктов реакции минимально. В данном процессе были широко изучены механизм и кинетика реакции, подобраны оптимальные условия протекания реакции, влияние факторов, в особенности температуры, но используемый катализатор до сих пор вызывает много вопросов, так как оказывает прямое влияние на скорость протекания процесса, выход продукта, а также образование побочных веществ [2].

Изучение парофазного окисления циклогексана не получило широкого распространения, литература по данному процессу минимальна. Имеется все-

го лишь несколько работ, посвященных проведению этого процесса в газовой фазе без катализаторов в присутствии бромистого водорода и на окисных гетерогенных катализаторах [4].

Существенные недостатки парофазного окисления циклогексана привели к тому, что данный метод широкого распространения не получил.

Реакция жидкофазного окисления циклогексана с целью получения циклогексанона, циклогексанола и органических кислот, как побочного продукта, лежит в основе крупнотоннажного промышленного процесса производства капролактама.

Для усовершенствования процесса была выбрана схема с прямым способом окисления циклогексана кислородом воздуха. Окисление циклогексана осуществляют в одну стадию под давлением 1,8-2 Мпа при температуре 135-145 °С в присутствии нафтина кобальта. Время окисления составляет 60-90 минут. В исходный циклогексан вводят 1% инициатора - циклогексанона.

Данная схема обладает простотой технологического процесса и в широких интервалах позволяет изменять степень конверсии и параметры процесса.

Но существенными недостатками схемы являются: 1) неоптимальный тип насадок, применяемых в абсорбционной колонне, в которой происходит выделение из реакционных газов непрореагировавшего циклогексана; 2) низкая степень конверсии циклогексана в районе 4-5% при селективности промышленного процесса окисления циклогексана около 80%.

К первому недостатку относится рекуперация большого количества циклогексана. Непрореагировавший циклогексан содержится в реакционной смеси (оксидате), а также в реакционных газах в виде пара. Для извлечения испарившегося циклогексана реакционные газы после сепаратора направляются на абсорбцию. Для поглощения циклогексана используется абсорбционная колонна насадочного типа, заполненная керамическими кольцами «Рашига» в укладку. Существенным недостатком данной насадки является ее хрупкость, низкая способность к перераспределению жидкой фазы, высокое гидравлическое давление.

Насадочные колонны должны обладать оптимальными условиями, которые должны позволять жидкости растекаться в тонкую турбулентную пленку, создавая оптимальные условия для лучшего массообмена в колонне. К другим свойствам, которыми должны обладать насадочные колонны, можно отнести: простоту обслуживания, коррозионную стойкость, высокую прочность насадки, стабильность работы колонны, высокую скорость потока при больших нагрузках, низкую стоимость [5].

В качестве альтернативной замены керамических колец Рашига предлагаются заменить их на насадку в виде седла Инталлокс.



Рис. 1. Насадка «Инталлокс»

Седла Инталлокс относятся к нерегулярным кислотостойким насадкам, представляющими собой часть тора. Они имеют повышенную эффективность на 30% по сравнению с кольцами Рашига и обладают более продолжительным сроком службы [6].

Ниже в таблице 1 представлена сравнительная характеристика двух типов насадок.

Таблица 1

Сравнительная характеристика применяемых насадок

Насадка	Размер, мм	Удельная поверхность, $\text{м}^2 / \text{м}^3$	Свободный объем, $\text{м}^2 / \text{м}^3$	Плотность, $\text{кг}/\text{м}^3$	Число штук на 1 м^3
Кольца Рашига	25*25*3	200	0,74	530	50000
	35*35*4	140	0,78	530	18000
	50*50*1	90	0,79	530	6000
седла «Инталлокс»	25	200	0,90	91	57500
	38	178	0,92	72	18000
	50	105	0,93	60	6000

Исходя из представленных данных в таблице 1, насадка «Инталлокс» более предпочтительна, чем кольца «Рашига». Она обладает большей удельной поверхностью и свободным объёмом, что увеличивает площадь массопереноса.

Таким образом к достоинствам данной насадки относятся:

- большая удельная поверхность и свободный объем по сравнению с кольцами «Рашига»;

- меньшее гидравлическое сопротивление;
- высокая пропускная способность;
- равномерное распределение газа и жидкости без образования каналов;
- высокие показатели массопереноса;
- высокий срок службы насадки;
- меньшая плотность насадки, что уменьшает массу колонны и облегчает ремонтные работы

Вторым существенным недостатком данной схемы относится неоптимально подобранный катализатор, а именно нафтенат кобальта. Обладая простотой изготовления и относительно низкой стоимостью, он получил широкое распространение в промышленности. Но главный недостаток – низкая конверсия исходного углеводорода, а также селективность.

Для выбора оптимального типа катализатора была использована работа авторов [7]. В данной работе авторы в качестве катализатора используют N-ГФИ (N-гидроксифталимид) и его производные. Данное решение позволило установить, что использование в качестве катализатора N-ГФИ вместо традиционно используемых солей металлов переменной валентности позволяет в 2-3 раза повысить конверсию исходного углеводорода, а селективность – с 70-75 до 90%. Совместное применение N-ГФИ с ацетатом кобальта (II) приводит к дополнительному повышению конверсии циклогексана на 30-40%, селективности образования циклогексанола и циклогексанона – до 94-97%, что, по-видимому, связано с синергетическим эффектом между двумя компонентами катализатора. N-ГФИ в процессе окисления циклогексана выполняет двоякую роль – катализирует превращение циклогексана в циклогексанол и циклогексанон и, с другой стороны, способствует превращению циклогексанола в циклогексанон, тем самым существенно снижая образование адипиновой кислоты и ее эфиров – побочных продуктов реакции и повышает селективность окисления. Это также объясняет необычно высокое (1.3-1.5: 1) соотношение кетон: спирт в продуктах окисления циклогексана в присутствии N-ГФИ. Высокая селективность образования целевых продуктов, конверсия циклогексана, умеренная температура, доступный катализатор дают основание считать, что данный метод окисления циклогексана в циклогексанол и циклогексанон может представлять интерес для дальнейшего практического использования [7].

Список литературы

1. Овчинников В.И. Производство капролактама/ Под редакцией В.И. Овчинникова и В.Р. Ручинского. М.: Химия, 1977.-262 с.
2. Производство циклогексанона и адииновой кислоты окислением циклогексана. / М.С. Фурман, А.С. Бадриан, Ф.М.Гольдман. М.: Химия, 1967.-240с.
3. Капролактам в России: // NEWCHEMISTRY.ru URL: https://www.newchemistry.ru/item/phpn_id=138 (дата обращения: 22.02.2024)
4. Пат. 2723547 Российская Федерация, МПК7 С 07 С 27/10 Способы получения циклогексанона и циклогексанола. Ардамаков С.В., Герасименко А. В., патентообладатель Публичное акционерное общество “КуйбышевАзот” опубл. 16.06.2020.
5. Машины и аппараты химических производств: Примеры и задачи. / И.В. Доманский, В.П. Исаков, Г.М. Островский. Л.: Машиностроение, Ленинград. Отделение, 1982.-384с
6. Дытнерский, Ю. И. Основные процессы и аппараты химической технологии: Пособие по проектированию. / Ю. И. Дытнерский, 3-е изд., стереотипное. М.: ООО ИД «Альянс», 2007. - 496 с.
7. Фролов А.С., Курганова Е.А., Яркина Е.М., Лебедева Н.В., Кошель Г.Н., Каленова А.С. Интенсификация процесса жидкофазного окисления циклогексана // Тонкие химические технологии / Fine Chemical Technologies. 2018. Т. 13. № 4. С. 50–57.