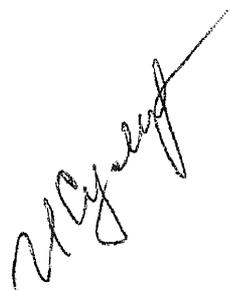


На правах рукописи

СУМАРЧЕНКОВА Ирина Александровна



**ИЗУЧЕНИЕ МЕТОДОВ ПЕРЕРАБОТКИ ОТХОДОВ
ПРОИЗВОДСТВА КАПРОЛАКТАМА**

Специальность 02.00.13 - Нефтехимия

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Самара - 2005

Работа выполнена на кафедре «Технология органического и нефтехимического синтеза» Самарского государственного технического университета

Научный руководитель:
доктор химических наук, профессор

Леванова С.В.

Официальные оппоненты:
доктор химических наук, профессор
доктор химических наук, профессор

Моисеев И.К.
Буланова А.В.

Ведущая организация:

ОАО «Средневолжский НИИ по
нефтепереработке» г. Новокуйбышевск

Защита состоится 27 июня 2005 г. в 15⁰⁰ час. на заседании диссертационного совета Д 212.217.05 в Самарском государственном техническом университете по адресу г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244, Главный корпус, ауд. 200.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Самарского государственного технического университета.

Автореферат разослан 24 мая 2005 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

В.С.

Саркисова В.С.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Сложившаяся в стране ситуация в сфере обращения с отходами нефтехимического производства крайне неблагоприятна, ведет к возникновению необратимых процессов деградации природной среды и представляет реальную угрозу здоровью населения.

Одним из реальных выходов из создавшегося положения является углубленная переработка отходов с целью производства технических продуктов. В результате можно решить сразу несколько задач: более полно использовать природные ресурсы за счет переработки промышленных отходов, снизив давление на окружающую среду; получить новый, необходимый промышленности продукт; уменьшить себестоимость основной продукции производства.

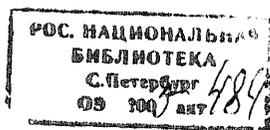
Актуальность работы

При производстве капролактама – многотоннажного продукта современной нефтехимической отрасли из циклогексана или бензола образуется значительное количество отходов, которые до сих пор не находят квалифицированного использования и, в основном, сжигаются.

Так, на стадии окисления циклогексана кислородом воздуха на предприятиях ЗАО «Куйбышевазот» и ОАО «Щекиноазот» образуется соответственно: щелочной сток производства капролактама (ЩСПК) и водно-кислотный сток производства капролактама (ВКСПК), содержащие смесь моно- и дикарбоновых кислот (в ЩСПК в виде их натриевых солей). На стадии выделения и очистки готового продукта образуется смоляной сток, содержащий 30-50%мас. капролактама и 2-10%мас. сульфата аммония.

Анализ составов этих отходов показал, что они представляют интерес в качестве сырья для производства различных видов химической продукции. В настоящее время данные отходы подвергают термическому обезвреживанию в зоне огневого факела, в атмосферу выбрасывается до 40 млн. м³ дымовых газов в год.

Ранее в работах кафедры «Технология органического и нефтехимического синтеза» (ТО и НХС) Самарского государственного технического университета (СамГТУ) была показана принципиальная возможность получения пластификатора из ЩСПК с применением серной кислоты. Однако, процесс имеет ряд недостатков.



Данная работа посвящена созданию новых, более эффективных методов переработки отходов производства капролактама.

Диссертационная работа выполнена в рамках научно-исследовательских работ кафедры ТО и НХС СамГТУ с администрацией г. Тольятти договор №58 от 29.03.2002 «Снижение пылегазовых выбросов»; №59 от 14.03.2003 «Разработка технологии переработки отходов производства капролактама – ЦСПК в пластификатор для полимеров»; в рамках региональной научно-технической программы «Развитие научного и инновационного потенциала Самарской области в 2001-2005 г.г.»: договор №32 РНТП – 2001-2004; и НТП «Научные исследования высшей школы по приоритетным направлениям науки и техники» 2000-2004 (подпрограмма «Химия»).

Цель работы – исследование методов выделения карбоновых кислот и капролактама из отходов производства и поиск путей практического использования полученных продуктов.

Для достижения поставленной в работе цели необходимо было:

- Определить компонентный состав смесей органических кислот, содержащихся в водно-кислотных стоках производства капролактама
- Изучить процесс этерификации смеси органических кислот спиртовой фракцией на о-фосфорной кислоте. Определить оптимальные режимы и некоторые кинетические характеристики получения смеси эфиров амиловых спиртов и дикарбоновых кислот – пластификатора.
- Определить составы и области применения побочных продуктов, образующихся при производстве пластификатора
- Разработать способ выделения капролактама из смоляных стоков
- Исследовать физико-химические характеристики полученных продуктов: пластификатора, капролактама, триполифосфата натрия.

Научная новизна.

- Разработан комплексный подход и предложены способы переработки жидких отходов производства капролактама - кислотного и щелочного стоков стадии окисления циклогексана и смоляного стока стадии выделения товарного капролактама;
- Установлен компонентный состав смеси моно- и дикарбоновых кислот в водно-кислотном стоке;
- Оценены кинетические характеристики процесса этерификации смеси органических кислот амиловым спиртом на о-фосфорной кислоте в качестве катализатора;
- Разработан способ выделения капролактама из смоляного стока, включающий операцию удаления сульфата аммония из водного раствора ацетоном с последующей экстракцией капролактама циклогексаном.

Практическая значимость.

- Разработан способ получения пластификатора из отходов производства капролактама. Опытные образцы были испытаны на ОАО «Полимерстройматериалы», г. Отрадный, Томском заводе резиновой обуви (АО ТЗРО)
- Определены составы и рекомендованы области применения побочных продуктов, образующихся при производстве пластификатора: сульфата аммония – в качестве удобрения, триполифосфата натрия – для производства синтетических моющих средств и легкой эфирной фракции – в качестве растворителя для технологических целей;
- Показано, что выделенный из смоляных стоков капролактама может быть направлен для получения дополнительных количеств товарного продукта;

Апробация работы и публикации. Результаты работы докладывались на Всероссийской научной конференции ученых и студентов «Нефтегазовые и химические технологии», г. Самара 2001, на Международных конференциях по экологии «Окружающая среда для нас и будущих поколений» 2000-2004г.,

По материалам работы опубликовано 4 статьи и 5 тезисов.

Объем и структура работы. Содержание работы изложено на 114 страницах машинописного текста, содержит 27 таблиц, 22 рисунка. Список цитируемой литературы включает 100 наименований. Работа состоит из введения, четырех глав, выводов, списка литературы.

1. ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Объекты и методы исследования

В качестве объектов исследования использовали отходы производства капролактама предприятий ОАО «Щекиноазот» и ЗАО «Куйбышевазот». Схема основных стадий и отходов производства капролактама представлена на рис.1. Составы приведены в табл. 1.

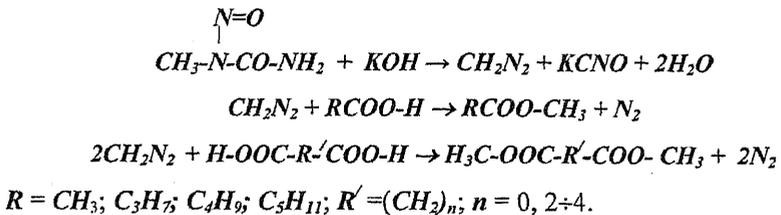
1.1. Методика качественного и количественного определения содержания органических кислот в водно-кислотном стоке.

Содержание воды в водно-кислотном стоке достигает 60%. Сток был упарен до полного удаления воды; произведены анализы упаренного стока и отогнанного водного конденсата. Анализировали общее содержание карбоксильных групп в упаренном стоке и водном конденсате титриметрически.

Состав жидких отходов производства капролактама

Название отхода	Состав	Содержание, %мас.	Образуется т/т капролактама
ВКСПК	Монокарбоновые кислоты	5	0,5÷0,7
	Дикарбоновые кислоты	30	
	Вода	60	
	Смоли	5	
ЩСПК	Соли монокарбоновых кислот	9,0	0,4÷0,8
	Соли дикарбоновых кислот	16,0	
	Вода	44,0	
	Смоли	32,0	
Смоляной сток	Сульфат аммония	9	0,036
	Вода	54	
	Капролактама	37	
СФПК	Циклогексанон, циклогексанол	7	0,02-0,03
	Амиловый спирт	75	
	Вода	5	
	Легкие спирты и неидентифицированные компоненты	13	

Нами определен компонентный состав кислот, содержащихся в водно-кислотном стоке, газохроматографически. Монокарбоновые кислоты определяли прямым хроматографированием. Дикарбоновые кислоты прямым хроматографированием определить невозможно. Для их определения нами адаптирована методика, при которой дикарбоновые кислоты переводятся алкилированием в их метиловые эфиры и последние анализируются хроматографически.



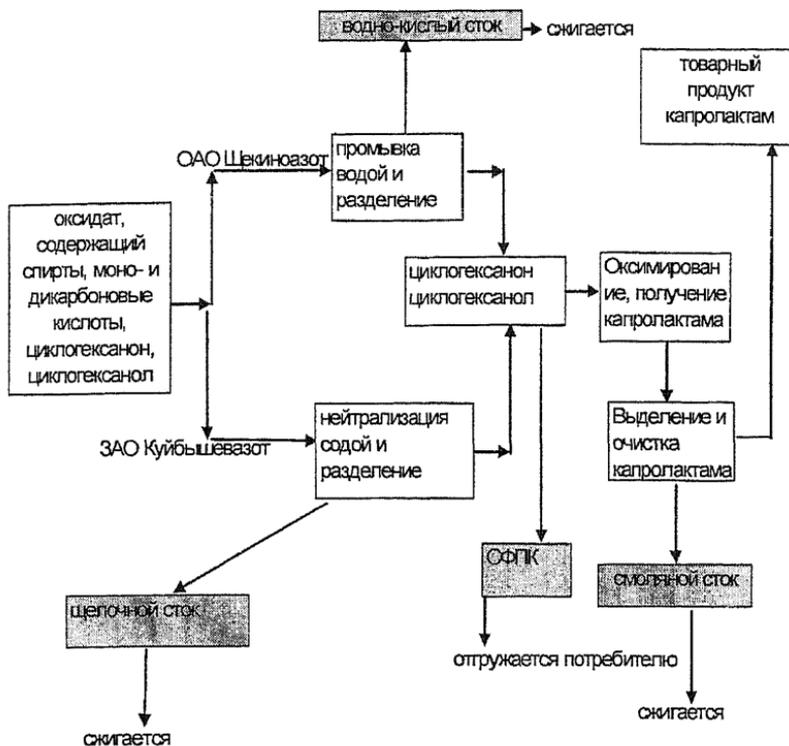
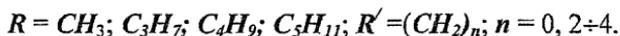
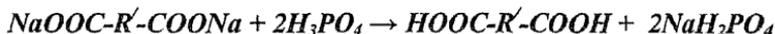
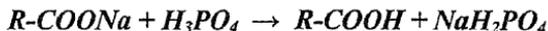


Рис. 1. Схема основных стадий и отходов производства капролактама

1.2. Методика извлечения и анализа карбоновых кислот, содержащихся в щелочном стоке

В работе для выделения карбоновых кислот из щелочного стока использовали о-фосфорную кислоту (78,7%). При этом протекают реакции:



При нейтрализации щелочного стока о-фосфорной кислотой часть органических кислот переходит в водно-солевой слой. Кислоты, находящиеся в водно-солевом слое, извлекали спиртовой фракцией – отходом этого же производства. После каждой ступени экстракции отбирали пробу водно-солевого

слюя и обрабатывали диэтиловым эфиром. Монокарбоновые кислоты определяли прямым хроматографированием, дикарбоновые кислоты – с помощью адаптированной методики, переводя их в метиловые эфиры.

1.3. Методика исследования кинетики реакции этерификации

Кинетические исследования проводили на модельных и реальных смесях, при температуре 130⁰С, в условиях, далеких от термодинамического контроля. Было проведено три экспериментальных серии: определение порядков реакции по адипиновой кислоте; по катализатору и определение наблюдаемой энергии активации. Исследования проводили в избытке н-амилового спирта (7÷10):1; концентрации реагентов изменяли в пределах: по адипиновой кислоте от 0,44 до 1,54 моль/л; по о-фосфорной от 0,027 до 0,28 моль/л.

Для определения наблюдаемой энергии активации исследования проводили в интервале температур 100-130⁰С при концентрации катализатора $S_{кат}$ = 0,076 моль/л; мольное соотношении адипиновая кислота:н-амиловый спирт - 1:10. Контроль состава реакционной смеси вели по изменению кислотного числа.

1.4. Методика извлечения капролактама из смоляного стока.

Как отмечалось выше, смоляной сток содержит до 10% сульфата аммония, что создает сложности при выделении капролактама. Для удаления сульфата аммония из водных растворов были опробованы: 1,4-диоксан, ацетон, спирты C₁-C₃ (метиловый, этиловый, н-пропиловый). Опыты проводили на модельных и реальных смесях. После удаления сульфата аммония для выделения капролактама из стоков предложено использовать метод экстракции. В качестве экстрагентов брали: ацетон, бензол и циклогексан. Содержание капролактама в экстракте определяли хроматографически.

Качество выделенного капролактама определяли химически и спектрофотометрически: содержание летучих оснований, оптическую плотность и цветность.

1.5. Хроматографический анализ

Анализ составов водно-кислотного стока, водно-солевого и органического слоев, образующихся при обработке ЩСПК о-фосфорной кислотой и содержание капролактама после экстракции проводили на хроматографе «Кристалл – 2000» с пламенно ионизационным детектором. Применяли стеклянные

насадочные колонки, неподвижная фаза, нанесена на *Chromaton N-AW-DMCS* 0,16-0,2 мм: 5%ПЭГА 0,003×1,5м – для анализа метиловых эфиров дикарбоновых кислот, 5%*Carbowax* 0,003×1,0м – для анализа монокарбоновых кислот, 5% *Apiezon* 0,003×3м – для анализа капролактама. Расход: газа-носителя - гелия 30 мл/мин, расход водорода 40 мл/мин, расход воздуха 300 мл/мин.

Качественный состав монокарбоновых кислот определяли методом прямого подкола заведомо известного индивидуального компонента, количественное содержание - методом внутреннего стандарта (диметилфталат).

2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

2.1. Определение состава водно-кислотного стока

Используя титриметрический метод анализа определяли общее содержание карбоксильных групп моль/г·10²: в упаренном стоке – 0,573±0,003, в отогнанном водном конденсате – 0,0041±0,0005.

Таблица 2

Состав органических кислот, содержащихся в водно-кислотном стоке производства капролактама, определенный газохроматографическим методом

Название кислоты	Содержание кислот в 100 г. стока	Содержание кислот в стоке, моль/г·10 ²	Содержание карбоксильных групп, моль/г·10 ²
Уксусная	2.990	0.050	0.050
Масляная	0.120	0.001	0.001
Валерьяновая	0.050	0.0005	0.0005
Капроновая	0.140	0.001	0.001
Оксикапроновая	1.410	0.011	0.011
Щавелевая	0.770	0.008	0.017
Янтарная	0.950	0.008	0.016
Глутаровая	4.090	0.031	0.062
Адипиновая	32.920	0.225	0.451
Монокарбоновые кислоты	4.710	0.063	0.063
Дикарбоновые кислоты	38.740	0.272	0.546
Итого	43.450	0.335	0.609

Суммируя полученные результаты, получаем общее количество карбоксильных групп, содержащихся в водно-кислотном стоке, равное 0,615 · 10⁻² моль/г.

Используя газохроматографический метод анализа, определили компонентное содержание моно- и дикарбоновых кислот в водно-кислотном стоке (табл.2).

Содержание карбоксильных групп, рассчитанных по результатам ГХА составляет $0,609 \cdot 10^{-2}$ моль/г, титриметрическим – $0,615 \cdot 10^{-2}$ моль/г, т.е. величины имеют довольно близкое совпадение, что свидетельствует о достоверности полученных результатов.

2.2. Выделение органических кислот из ЩСПК

Использовали техническую ортофосфорную кислоту для выделения смеси органических кислот из ЩСПК. После обработки ЩСПК концентрированной ортофосфорной кислотой смесь расслаивается на два слоя: органический, содержащий в основном органические кислоты и смолы и водно-солевой слой, содержащий монофосфат натрия и частично органические кислоты.

Таблица 3

Распределение органических кислот между органическим и водно-солевым слоями после нейтрализации ЩСПК о-фосфорной кислотой
(общая масса нейтрализованной смеси 145,65г.)

Название компонента	Масса компонента, г	%мас
	Органический слой	
Сумма монокарбоновых кислот	6,54	26,77
Сумма дикарбоновых кислот	2,49	10,20
Сумма кислот в органическом слое	9,03	36,97
Солевой слой		
Сумма монокарбоновых кислот	2,10	8,61
Сумма дикарбоновых кислот	13,30	54,43
Сумма кислот в водно-солевом слое	15,40	63,04
Сумма кислот в органическом и солевом слоях	24,43	100,00

В таблице 3 приведено распределение кислот между органическим и водно-солевым слоями.

Как видно из таблицы 3, в органический слой уходит около 37% кислот, из них дикарбоновых около 30%. В водно-солевой слой при нейтрализации ЦСПК уходит более 63% органических кислот; среди которых содержание дикарбоновых кислот составляет 85%.

2.3. Извлечение карбоновых кислот из солевого слоя

В работе впервые исследованы методы выделения органических кислот из водно-солевого слоя после обработки ЦСПК о-фосфорной кислотой. Одним из методов выделения органических кислот из водно-солевого слоя может служить жидкостная экстракция. В соответствии с имеющейся в литературе информацией для выделения кислот могут быть применены: высшие спирты, бензол, этилацетат. В качестве экстрагента был использован отход производства капролактама – спиртовая фракция с содержанием н-амилового спирта $\approx 75\%$. После экстракции кислот эту фракцию не нужно будет удалять, а полученный экстракт после добавления органических кислот сразу можно подавать на этерификацию. Было проведено несколько ступеней экстракции. Основная часть монокарбоновых кислот экстрагируется за первую ступень экстракции – степень их извлечения составляет около 90%.

Для извлечения 94-98% дикарбоновых кислот необходимо 3-4 ступени экстракции (рис.2): труднее всего экстрагируется из солевых растворов глутаровая кислота, степень ее извлечения за 2-3 ступени экстракции составляет 60-80%.

Экстракт, содержащий органические кислоты направляется на стадию этерификации, а полученный водный раствор монофосфата натрия использовали для получения триполифосфата натрия.

В таблице 4 проведено сравнение составов смесей карбоновых кислот, содержащихся в водно-кислотном стоке, выделенных из ЦСПК с помощью о-фосфорной и серной кислот. Качественный состав смесей кислот одинаковый, а количественное содержание различно. Содержание адипиновой кислоты в водно-кислотном стоке достигает 76%, а в щелочном стоке около 50%. В ЦСПК больше легких монокарбоновых кислот, в водно-кислотном стоке доминируют дикарбоновые кислоты.

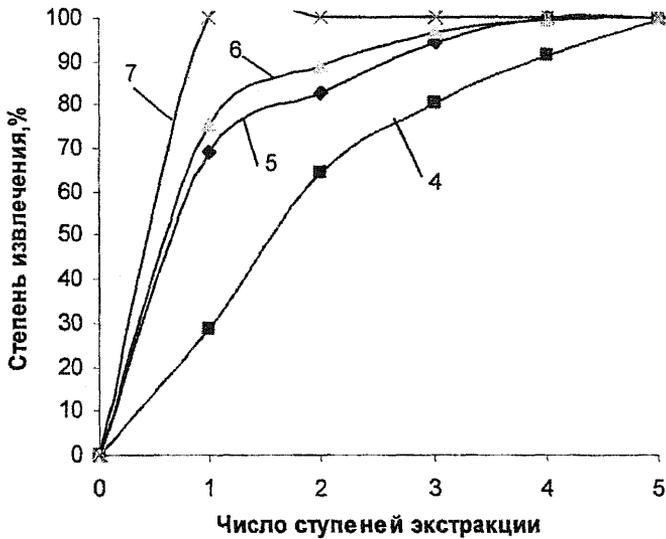
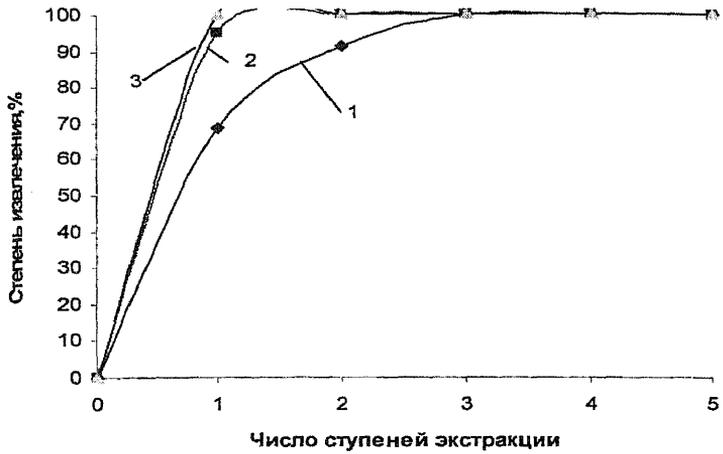


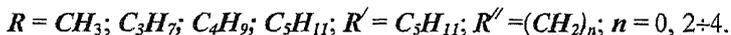
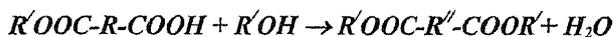
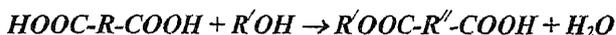
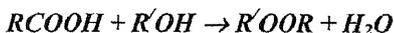
Рис.2. Зависимость степени извлечения карбоновых кислот от числа ступеней экстракции: 1 – валерьяновая кислота, 2 – капроновая кислота; 3 – уксусная, масляная, оксикапроновая кислоты; 4 – глутаровая кислота; 5 –янтарная кислота; 6 – адипиновая кислота; 7 – щавелевая кислота.

Содержание карбоновых кислот в ВКСПК и выделенных из ЩСПК

Название кислот	Состав кислот, определенных нами в водно-кислом стоке, %	Состав кислот, выделенные из ЩСПК с помощью о-фосфорной кислоты, %	Количество кислот, выделенные из ЩСПК с помощью серной кислоты [1], %
Уксусная	6.88	2.09	2,5
Масляная	0.28	2.08	2,6
Валерьяновая	0.11	10.88	10,1
Капроновая	0.33	9.44	9,2
Оксикапроновая	3.24	10.9	13,6
Щавелевая	1.79	1.13	0
Янтарная	2.18	2.30	3,0
Глутаровая	9.41	13.35	8,5
Адипиновая	75.77	47.85	50,5
Итого	100	100	100

2.4. Исследование реакции этерификации

Основная химическая реакция, лежащая в основе процесса получения пластификатора – этерификация смеси органических кислот н-амиловым спиртом в присутствии катализатора – о-фосфорной кислоты.



На рисунке 3 приведены результаты, полученные при этерификации смеси органических кислот, выделенных из ЩСПК и ВКСПК при использовании серной и о-фосфорной кислоты: при температуре 145⁰С; соотношение $ROH:RCOOH=3:1$.

Как видно из рис. 3 при использовании в качестве катализатора серной кислоты (0,5%мас. на исходное сырье) 95-99% конверсия достигается за 40-50 мин. для смеси кислот, выделенных из ЩСПК и за 80-90 минут для кислот, выделенных из ВКСПК. Разницу в скорости можно объяснить более высоким содержанием монокарбоновых кислот в составе смеси, выделенной из ЩСПК (табл.4). Полученный продукт при этом содержит до 7% легколетучих эфиров

монокарбоновых кислот, что является недостатком, т.к. увеличивает затраты на их выделение и очистку пластификатора. Кроме того, при использовании серной кислоты протекают побочные реакции и образуется темный (почти черный) конечный продукт. Для достижения $\approx 95\%$ конверсии на ВКСПК при использовании о-фосфорной кислоты (1%мас. на сырье) требуется 180 минут. Продукт получается светло-коричневого (желтого) цвета, содержание летучих не более 0,9%мас., выход смеси эфиров 45-50%.

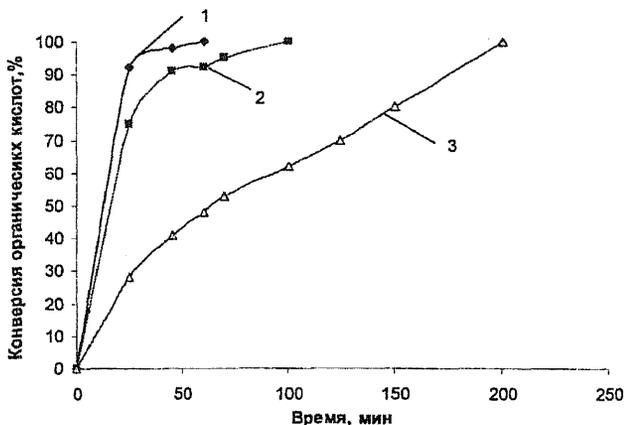


Рис. 3. Суммарная конверсия органических кислот, выделенных из щелочного стока (1) и водно-кислого стока (2,3) при использовании в качестве катализатора: 1, 2 - серной кислоты (0,5% на исх. сырье), 3 - о-фосфорной (1% на сырье).

2.5. Изучение кинетических характеристик реакции этерификации

Для моделирования процесса этерификации (определения времени реакции, объема реактора) необходимо было оценить некоторые кинетические характеристики. Исследования проводили с использованием в качестве катализатора о-фосфорной кислоты. Особенность изучаемого процесса состояла в многокомпонентности исходных реагентов. И хотя, как отмечалось выше, реакция этерификации для многих индивидуальных реагентов изучена достаточно полно, трудно было априори предсказать поведение смеси кислот в реальной ситуации. Первоначально кинетические исследования проводили на модельной системе: адипиновая кислота – *n*-амиловый спирт. Адипиновая кисло-

та выбрана объектом исследований, так как из набора кислот, присутствующих в реакционной смеси, она является двухосновной, наиболее слабой кислотой; и содержание ее в реальной смеси кислот составляет от 47 (в ЦСПК) до 75% (в водно-кислотном стоке). Порядки реакции по исследованным реагентам в изучаемых условиях близки к единице (рис.4,5). Порядок по пентанолу принят равным нулю, так как пентанол взят в большом избытке. Среднее значение наблюдаемой константы скорости при температуре 130⁰С, полученные из двух серий опытов, равно 0,0023±0,0002 л/(моль·с).

Была оценена величина наблюдаемой энергии активации графическим методом (рис.6), равная 83,1±2,2 кДж/моль, что сопоставимо с аналогичными значениями для реакций этерификации органических двухосновных кислот спиртами.

Для определения возможности применения кинетических зависимостей в реальном процессе были проведены опыты на промышленных многокомпонентных смесях, при температуре 145⁰С, концентрации органических кислот 2,12 моль/л, при двух концентрациях катализатора: 0,14; 0,09 моль/л, концентрации СФПК 8,29 моль/л. Полученные результаты представлены на рис. 7.

Оцененные из экспериментальных данных константы скорости для реальной смеси равны: для концентрации катализатора **0,009 моль/л - 0,0048±0,0002 л/(моль·с)**, для концентрации катализатора **0,14 моль/л - 0,0047±0,0002 л/(моль·с)**.

Из ранее полученных кинетических данных на модельных смесях, исходя из уравнения Аррениуса, рассчитали константу скорости реакции этерификации адипиновой кислоты пентанолом при температуре 145⁰С.

$$k_2 = e^{\frac{83140}{8,314} - \frac{(418-403)}{418-403}} \cdot 0.0023 = 0.00521 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$$

Достаточно близкое совпадение значений наблюдаемых констант скоростей реакции этерификации, полученных на модельной и реальной системах, дают возможность использования полученных кинетических данных в реальных, промышленных условиях.

На основании проведенных кинетических исследований выбраны оптимальные параметры процесса этерификации: температура 130-145⁰С, оптимальные концентрации: органических кислот 2 - 2,35 моль/л; о-фосфорной кислоты – 0,13 - 0,8 моль/л; спиртовой фракции 6-7,2 моль/л, время достижения 95% конверсии карбоновых кислот 1,5-2 часа.

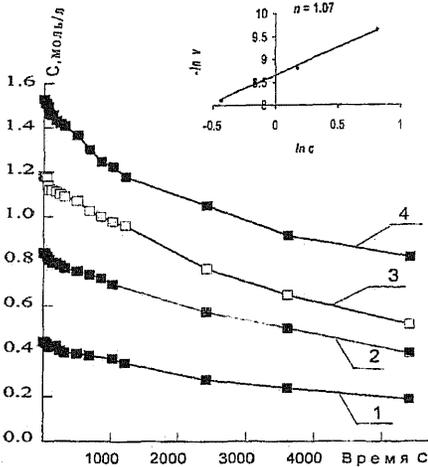


Рис.4. Кинетические кривые реакции этерификации при различных концентрациях адипиновой кислоты. $T=130^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{кат}}=0,081$ моль/л, $S_{\text{пен}}=8,37$ моль/л; начальная концентрация адипиновой кислоты: 1-0,443 моль/л, 2- 0,837 моль/л, 3- 1,182 моль/л, 4- 1,536 моль/л.

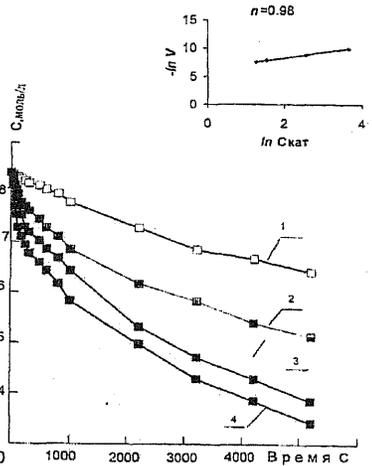


Рис.5. Кинетические кривые реакции этерификации при различных концентрациях катализатора. $T=130^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{АДК}}=0,83$ моль/л, $C_{\text{пен}}=8,37$ моль/л. Концентрация катализатора: 1- 0,0265 моль/л, 2 - 0,0764 моль/л, 3 - 0,211 моль/л, 4 - 0,2812 моль/л.

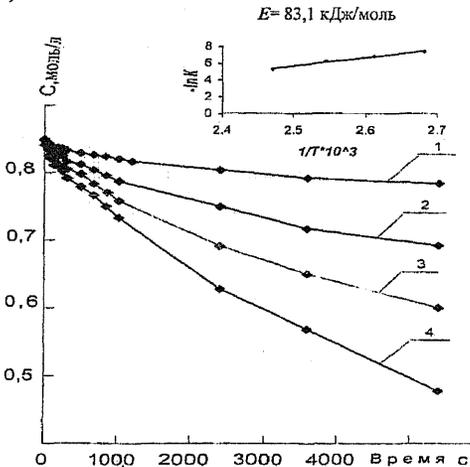


Рис.6. Кинетические кривые реакции этерификации при различных температурах $C_{\text{АДК}}=8,4$ моль/л, $C_{\text{кат}}=0,076$; $ROH:R'COOH=10:1$ Температура проведения процесса: 1 -100°C, 2 - 110°C, 3 - 120°C, 4 - 130°C.

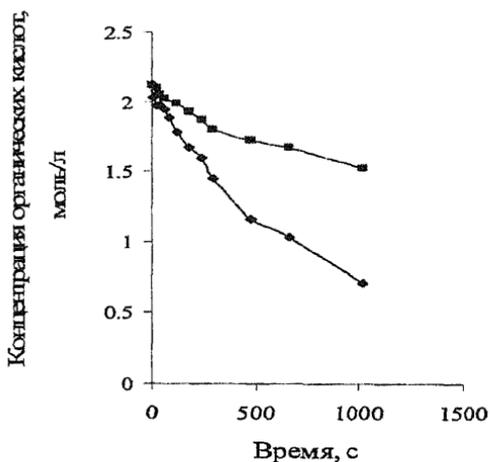


Рис.7. Этерификация реальной смеси кислот спиртовой фракцией при температуре 145°C , (Мольное соотношение суммы органических кислот в пересчете на адипиновую к сумме спиртов в пересчете на н-амиловый спирт 0,2:1)

3. Выделение капролактама из смоляного стока

В табл. 1 показано, что при производстве капролактама образуется 0,036 т/т смоляного стока с содержанием до 50% капролактама и до 10% сульфата аммония. Сущность предложенного нами метода заключается в предварительном удалении сульфата аммония с помощью реагента, имеющего большую растворимость в растворе, чем сульфат аммония, с последующим выделением капролактама.

Результаты опытов, полученные на модельных смесях, показывают, что степень извлечения сульфата аммония из водных растворов зависит от типа реагента и от его избытка. При использовании, например, ацетона (рис.8) степень удаления сульфата аммония наибольшая и меняется от 70 до 100% при увеличении массового избытка от 1 до 3; для 1,4-диоксана степень извлечения меняется от 60 до 80%. Особенно заметен этот показатель для этилового спирта: при соотношении 1:1 степень удаления не более 20%, при 1:3 достигает 97%, приближаясь к ацетону.

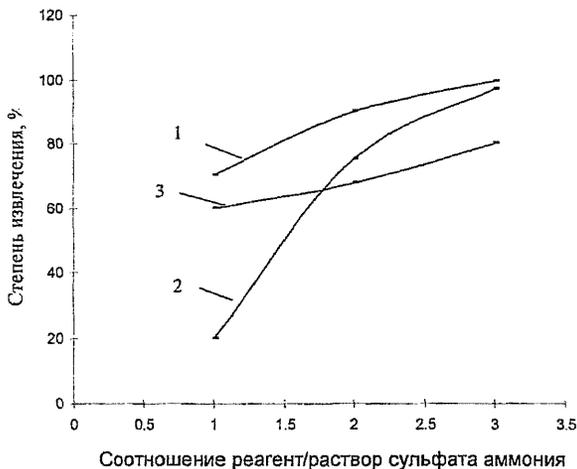


Рис.8. Зависимость степени извлечения сульфата аммония от соотношения реагент/раствор сульфата аммония (на модельных смесях, $T=20^{\circ}\text{C}$):
1 – ацетон, 2 – этанол, 3 – 1,4-диоксан.

Для работы с реальными смесями (стоками) был выбран ацетон и спирты C_1-C_3 (рис.9), как более доступные и легко кипящие. Присутствие в стоках тяжелых органических примесей снижает эффективность выделения сульфата аммония (по сравнению с модельными системами) ацетоном и особенно спиртами: так степень удаления сульфата аммония для спиртов 20-40% и практически не зависит от количества реагента.

При обработке стока трехкратным весовым количеством ацетона при температуре 20°C содержание сульфата аммония снизилось с 6,7 до 0,9% (степень извлечения 90%).

После отделения кристаллов сульфата аммония центрифугированием растворитель подавали на регенерацию, которую проводили методом перегонки под вакуумом (15-20 мм.рт.ст.). Повторное использование растворителя показало, что он не содержит примесей, препятствующих кристаллизации сульфата аммония и может быть использован многократно, что имеет важное значение, т.к. в этом случае снижаются затраты на реагент.

После удаления сульфата аммония для выделения капролактама из очищенного стока использовали метод экстракции бензолом, ацетоном или циклогексаном при соотношении экстрагент:сток = 2:1. Исследования показали, что

степень извлечения капролактама во всех случаях $\approx 55\%$. В качестве экстрагента предлагается использовать циклогексан, т.к. он является исходным реагентом в процессе получения капролактама.

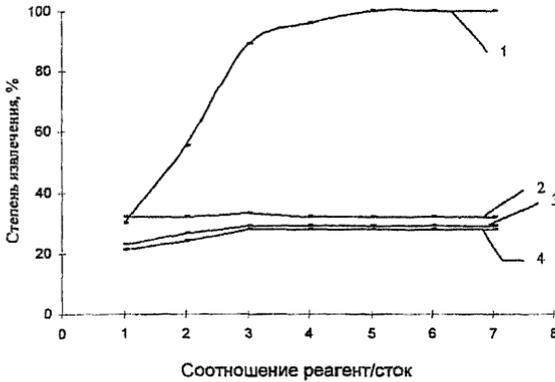


Рис. 9. Зависимость степени извлечения сульфата аммония от соотношения реагент/сток ($T=20^{\circ}\text{C}$): 1 – ацетон, 2 – изопропиловый спирт, 3 – этанол, 4 – метанол.

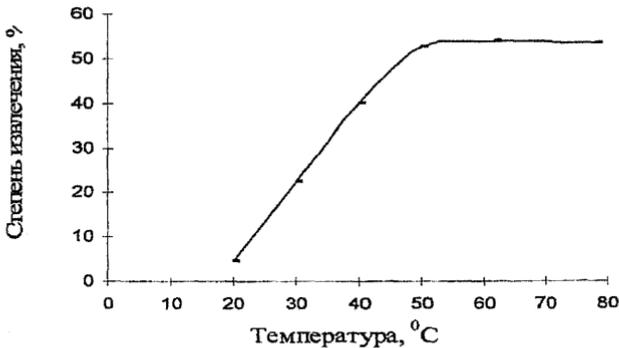


Рис.10. Зависимость степени извлечения капролактама циклогексаном от температуры при соотношении капролактама/экстрагент – 1:2

На рис. 10 приведены результаты степени извлечения капролактама при экстракции циклогексаном от изменения температуры (20-80⁰С). Может быть рекомендована температура 50⁰С.

4. Определение физико-химических характеристик полученных продуктов и лабораторные испытания опытных образцов

Были получены лабораторные образцы, проведен физико-химический анализ и испытания качественных показателей образцов (табл.5): пластификатора, капролактама, триполифосфата натрия, сульфата аммония, легкой эфирной фракции.

В таблице 6 проведено сравнение физико-химических свойств полученного в работе пластификатора со свойствами пластификаторов, используемых в промышленности: дибутилфталат (ДБФ) и ЭДОС. Полученный пластификатор по ряду показателей – температура вспышки, температура застывания, ПДК и класс опасности превосходит показатели используемых в промышленности пластификаторов. По показателям «кислотное число и число омыления» он соответствует первому сорту.

Для подтверждения пластифицирующих свойств пластификатора его образцы были испытаны на предприятии ОАО «Полимерстройматериалы» г. Отрадный. Показано, что в предложенных образцах пластификатора поливинилхлорид набухает, образуя жидкие, легко наносимые и хорошо желируемые пасты, которые со временем густеют.

Из монофосфата натрия, полученного при нейтрализации ЩСПК о-фосфорной кислотой, была наработана партия триполифосфата натрия, которую анализировали согласно ГОСТ 13493-86. Полученный триполифосфат натрия соответствует нормам марки первого сорта для горно-добывающей промышленности (табл.7). По статьям: массовая доля нерастворимых в воде веществ и железа превосходит показатели высшего сорта. Испытания образцов, проведенные на заводе АО «Фосфор» показали возможность использования фосфатных растворов после выделения моно- и дикарбоновых кислот для получения триполифосфата натрия.

Таблица 5

Продукты, полученные в работе при комплексной переработке жидких отходов производства капролактама

Наименование	Прогнозируемое количество на тонну капролактама	Испытания образцов	Область применения
Пластификатор (смесь амиловых эфиров дикарбоновых кислот)	14	ОАО «Полимерстройматериалы» г. Отрадный, Томский завод резиновой обуви	ПВХ-композиции, резино-технические изделия
Капролактамы	2,5	Сравнение с товарным продуктом	Полиамид
Триполифосфат натрия	30	ОАО «Фосфор»	Синтетические моющие средства
Сульфат аммония	4,3	ОАО «Весна»	Стекло, удобрения
Легкая эфирная фракция	5	-	Растворитель для ЛКМ

Для образцов капролактама, выделенных из смоляного стока и перекристаллизованных были определены основные тестовые показатели, приведенные в таблице 8. В ней сравниваются показатели образцов капролактама товарного (сорт первый), капролактама, выделенного из кубов дистилляции, перекристаллизованного производственные (данные) с тремя образцами, выделенными в работе из смоляного стока (отхода) с использованием разных экстрагентов: бензола, ацетона и циклогексана.

Капролактамы, выделенный из стоков циклогексаном, по показателям качества превосходит капролактамы, получаемый на предприятии в кубах дистилляции и, следовательно, может быть объединён с этим потоком для получения капролактама товарного 1 сорта.

Сравнение физико-химических свойств полученного в работе пластификатора со свойствами некоторых пластификаторов, используемых в промышленности

Наименование показателя.	Полученный в работе пластификатор	ДБФ Высш. сорт По ГОСТ 8728-88	ЭДОС первый сорт По ГОСТ87 28-88
1. Плотность при 20 °С.	1,045	1,045- 1,049	1,1
2. Температура вспышки в открытом тигле, °С, не ниже.	180	170	130
3. Массовая доля летучих веществ %мас.	0,9	0,3	0,9
4. Кислотное число, мг <i>КОН</i> /г	0,1	0,07	0,1
5. Температура застывания, °С.	-60	-50	-40
6. Число омыления, мг <i>КОН</i> /г	265-270	399-407	261-270
7. ПДК в воздухе рабочей зоны, мг/см ²	30	0,5	10
8. Класс опасности	4	2	3

Таблица 7

Результаты анализа триполифосфата натрия, полученного в работе.

Наименование показателя	Норма для марки		
	Высший сорт	Первый сорт для горнодобывающей промышленности	Триполифосфат натрия, полученный в работе
1. Внешний вид	Рассыпающийся порошок белого цвета		
2. Массовая доля общей пятиокиси фосфора (P_2O_5), %, не менее	57,0	53,5	55,8
3. Массовая доля триполифосфата натрия ($Na_5P_3O_{10}$), %, не менее	94	92	91,3
4. Массовая доля нерастворимых в воде веществ, % не более	0,1	0,13	0,01
5. <i>pH</i> 1 %-ного водного раствора	9,7±0,3	9,7±0,3	10,0
6. Массовая доля железа (<i>Fe</i>), не более	0,01	0,02	0,007

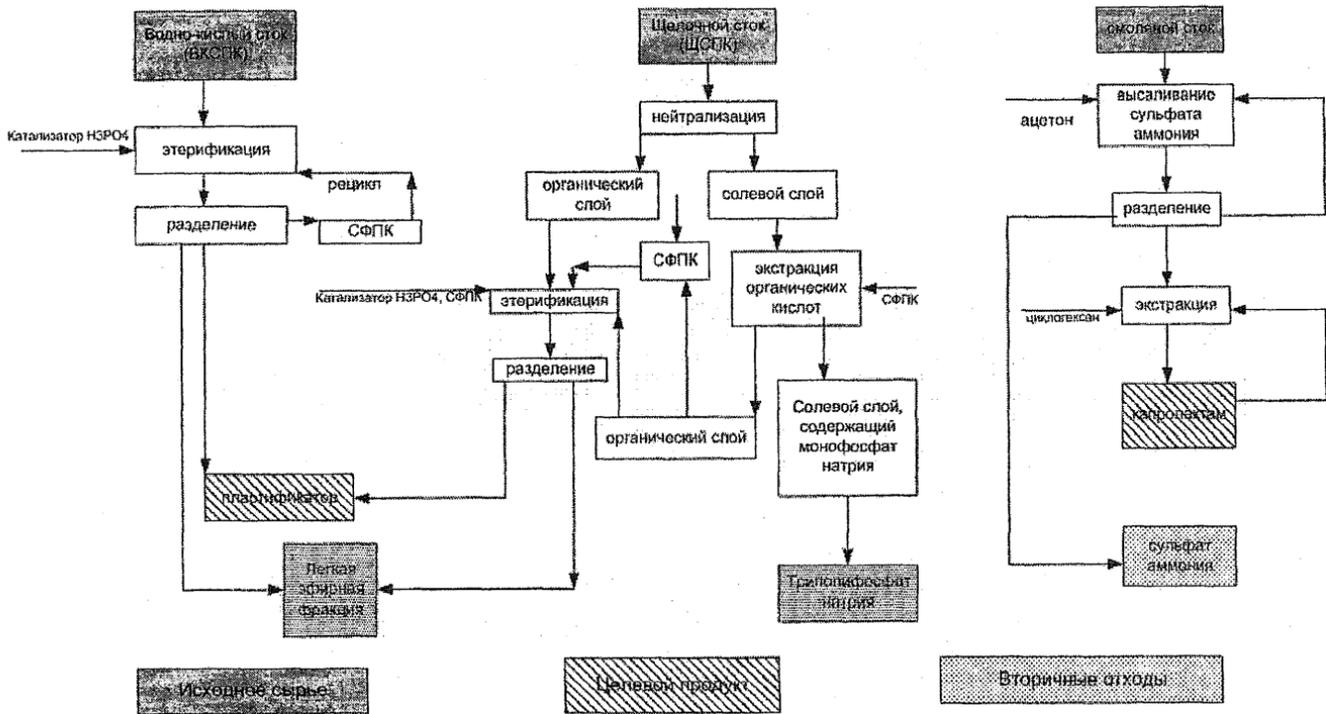


Рис. 11. Предлагаемая схема переработки жидких отходов производства капролактама в химические продукты

Сравнение показателей качества капролактама.

Исследуемые образцы	Цветность, $\lambda = 390$ нм	Перманганат- ный индекс, $\lambda = 420$ нм	Летучие ос- нования, ммоль/кг КЛ
Капролактама товарный (сорт первый, производственные данные)	11,88	4,60	0,706
КЛ, выделенный из кубов дистилляции, перекристаллизован-ный (производственные данные)	78,10	10,11	0,38
КЛ, выделенный бензолом, перекристаллизованный (экспериментальные данные)	91,7	10,3	0,3
КЛ, выделенный ацетоном, перекристаллизованный (экспериментальные данные)	79,51	9,35	0,29
КЛ, выделенный циклогексаном, перекристаллизованный (экспериментальные данные)	72,87	8,87	0,25

Сульфат аммония, образующийся при переработке смоляного стока, может быть использован в качестве удобрения. Полученные образцы сульфата аммония прошли испытание на предприятии ОАО КФ «Весна».

На рис. 11 показана предлагаемая схема комплексной переработки отходов производства капролактама.

ВЫВОДЫ

1. Предложен комплексный подход к выделению карбоновых кислот из отходов производства, позволяющий получить смесь сложных эфиров – пластификатор для ПВХ композиций.

2. Определен компонентный состав моно- и дикарбоновых кислот, содержащихся в водно-кислотном стоке производства капролактама.

3. Изучены режимы процесса этерификации многокомпонентной смеси карбоновых кислот C_2-C_4 , фракцией амиловых спиртов при использовании о-фосфорной кислоты в качестве катализатора. Оценены порядки по реагентам,

энергия активации, установлены оптимальные параметры проведения процесса этерификации.

4. Предложен эффективный способ выделения капролактама из смоляного стока с получением товарного продукта.

5. Исследованы физико-химические характеристики продуктов, полученных из отходов производства капролактама и проведены лабораторные испытания опытных образцов: пластификатора, триполифосфата натрия, капролактама. Качество полученных продуктов соответствует стандартам

6. При использовании полученных в работе теоретических и экспериментальных результатов при мощности установки 100-120 тыс. т/год капролактама можно:

- получить: до 12-14 тыс. т/год пластификатора; дополнительное количество капролактама $\approx 2,5$ тыс т/год, триполифосфата натрия ≈ 30 тыс.т/год.
- снизить количество пылегазовых выбросов с установок сжигания на 38-40 млн.м³ в год;

Список работ, опубликованных по теме диссертации

1. Глазко И.Л., Леванова С.В., Соколов А.Б., Тихонова И.А (Сумарченкова И.А.) Сравнение вариантов стадии нейтрализации при получении пластификатора из отходов производства капролактама [Текст]/Химическая промышленность. 2002, №7, с.1-3.
2. Глазко И.Л., Леванова С.В., Соколов А.Б., Тихонова И.А. (Сумарченкова И.А.) Некоторые кинетические характеристики получения сложных эфиров из отходов производства капролактама [Текст]/ Известия ВУЗов 2001, т. 44, вып. 3, с. 68-71.
3. Глазко И.Л., Леванова С.В., Соколов А.Б., Тихонова И.А. (Сумарченкова И.А.) Усовершенствование переработки отходов производства капролактама [Текст]/ Нефтехимия. 2003, т.43, №2, с.158-160.
4. Глазко И.Л., Леванова С.В., Красных Е.Л., Соколов А.Б., Сумарченкова И.А. Способ получения триполифосфата натрия из отходов производства капролактама [Текст]/ Изв. Вузов, сер. Химия и хим. технология. 2004, т.47, выпуск 1, с.84-88.
5. Глазко И.Л., Леванова С.В., Соколов А.Б., Тихонова И.А (Сумарченкова И.А.). Экологический анализ применения минеральных кислот на стадии нейтрализации ЩСПК [Текст]/ Тез. докл. V Междунар. Конгресса «Окр. среда для нас и будущ. поколен.: экология, бизнес и экол. образован.». 2000, Самара., с.61-62.

6. Глазко И.Л., Красных Е.Л., Леванова С.В., Соколов А.Б., Тихонова И.А. (Сумарченкова И.А.) Переработка отходов производства капролактама [Текст]/ Тез. докл. VI Междунар. конференции «Окр. среда для нас и будущ. поколен.». 2001, Самара, с.63.
7. Тихонова И.А. (Сумарченкова И.А.) Экономический аспект применения минеральных кислот при получении пластификатора из отходов производства капролактама [Текст]/ Тез. докл. Всероссийской научной конференции ученых и студентов «Нефтегазовые и химические технологии». 2002, Самара, с.105.
8. Глазко И.Л., Леванова С.В., Сумарченкова И.А. Триполифосфат натрия из водных стоков. Проблемы получения и качества. [Текст]/Тез. докл. IX Междунар. конф. «Окр. среда для нас и будущ. поколен.», 2004, Самара, с.42.
9. Глазко И.Л., Леванова С.В., Кривулин И.К., Сумарченкова И.А. Использование водно-кислого стока Щекинского производства капролактама для получения пластификатора [Текст]/ Тез. докл. IX Междунар. конф. «Окр. среда для нас и будущ. поколен.», 2004, Самара, с.83.

СУМАРЧЕНКОВА Ирина Александровна

**ИЗУЧЕНИЕ МЕТОДОВ ПЕРЕРАБОТКИ ОТХОДОВ
ПРОИЗВОДСТВА КАПРОЛАКТАМА**

Специальность 02.00.13 - Нефтехимия

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Подписано в печать 12.05.2005
Формат 60×84 1/16. Бумага офсетная
Печать офсетная. Усл. п. л. 1,06
Усл. кр.– отт. 1,16. Уч. –изд. л.1,05
Тираж 100 экз.

Отпечатано в типографии Самарского государственного
технического университета
443100 г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244, корпус №8.

Размножено в соответствии с решением диссертационного совета
Д 212.217.05 от 11.05.2005. №1 в количестве 100 экз.

3

№12100

РНБ Русский фонд

2006-4

5620

489