

ВЫДЕЛЕНИЕ АДИПИНОВОЙ КИСЛОТЫ ИЗ ВОДНО-КИСЛЫХ СТОКОВ ПРОИЗВОДСТВА КАПРОЛАКТАМА

А.А. Соколова, аспирант, И.Л. Глазко, доцент, Е.А. Мартыненко, аспирант,
С.В. Леванова, профессор, А.Б. Соколов, доцент

Самарский государственный технический университет, Самара, 443100 Россия

e-mail: kinterm@samgtu.ru

Представлены результаты исследований по выделению адипиновой кислоты из водных стоков производства капролактама. Показано, что при использовании двухстадийного окисления перекисью водорода можно выделить до 95% адипиновой кислоты, содержащейся в стоках.

Ключевые слова: адипиновая кислота, водно-кислый сток, концентрат дикарбоновых кислот, окисление, перекись водорода.

Важными задачами сегодняшнего дня в развитии нефтехимической промышленности являются не только обеспечение предприятий отрасли углеводородным сырьем, на базе которого производится до 80% продукции, но и в глубокой его переработке, максимальном использовании полупродуктов, а также рециклинге и утилизации отходов [1]. По мере развития современного производства с его масштабностью и темпами роста всё большую актуальность приобретают проблемы повышения экономической эффективности производства и переработки отходов. Их наличие, как правило, создает значительные проблемы для окружающей среды, острота которых будет возрастать из-за постоянного ужесточения экологических нормативов.

Одним из реальных выходов из создавшегося положения является углубленная переработка отходов производства с целью производства технических продуктов.

Как показывает зарубежный опыт [2], новые подходы и технологии для предупреждения или устранения экологического ущерба за счет углубленной переработки отходов уже сегодня востребованы на внутреннем рынке и могут стать предметом экспорта.

На предприятиях по производству капролактама в процессе окисления циклогексана кислородом воздуха образуется большое количество водных и органических отходов, практически не находящихся применения. Ранее отходы производства капролактама подвергали термическому обезвреживанию. Органические отходы (образуются в количестве от 8 до 15 тыс. т/год) содержат сложную смесь моно- и дикарбоновых кислот. Последние на 60–80% представлены адипиновой кислотой [3, 4]. Большинство из известных на сегодня способов утилизации этих отходов являются дорогостоящими и сложными в исполнении [5–7].

В то же время адипиновая кислота (АК) является востребованным продуктом и находит применение в различных областях: машиностроении, медицине, текстильной, пищевой,

легкой промышленности, она является незаменимым материалом для производства полиэфиров – исходного сырья для получения пенополиуретанов; пластификаторов для поливинилхлоридных полимеров и полиамида. Перспективная потребность в адипиновой кислоте для России оценивается величиной в несколько десятков тысяч тонн в год [8]. Отечественного производства АК сегодня в РФ не существует.

Выделение АК из промышленных отходов и получение на ее основе продуктов с высокой добавленной стоимостью поможет решить одновременно и экономические, и экологические вопросы.

Экспериментальная часть

В работе проведен качественный и количественный анализ составов водно-кислых стоков (ВКС), образующихся при окислении циклогексана в производстве капролактама.

Анализ состава ВКС проводили в два этапа:
- химическая стадия

Перевод органических кислот, входящих в состав ВКС, в легко анализируемые соединения – сложные эфиры, так как непосредственное определение двухосновных органических кислот с помощью газо-жидкостной хроматографии практически невозможно из-за их малой летучести и высоких температур кипения.

- хроматографическая стадия

Анализ полученных эфиров проводили на хроматографическом комплексе «Кристалл-2000М» со следующими параметрами: колонка капиллярная, с привитой фазой OV 101×0.25 м; температура колонки 230–260°C; скорость нагрева – 2°C/мин; температура испарителя 350°C; температура детектора 300°C; газ-носитель – гелий; деление потока 1/40; продолжительность анализа – 60 мин.

Количественный состав компонентов определяли методом внутреннего стандарта, в качестве которого использовали дибутилфталат; качественный состав – методом подкола индивидуальных компонентов [9, 10].

Типичный вид хроматограммы сложных эфиров органических кислот, содержащихся в

ВКС, представлен на рис.1. Из полученных экспериментальных данных был рассчитан состав ВКС (табл. 1). Видно, что стоки содержат:

органических кислот – 28.6% мас. (при этом содержание адипиновой кислоты по отношению к сумме этих кислот составляет более 66%).

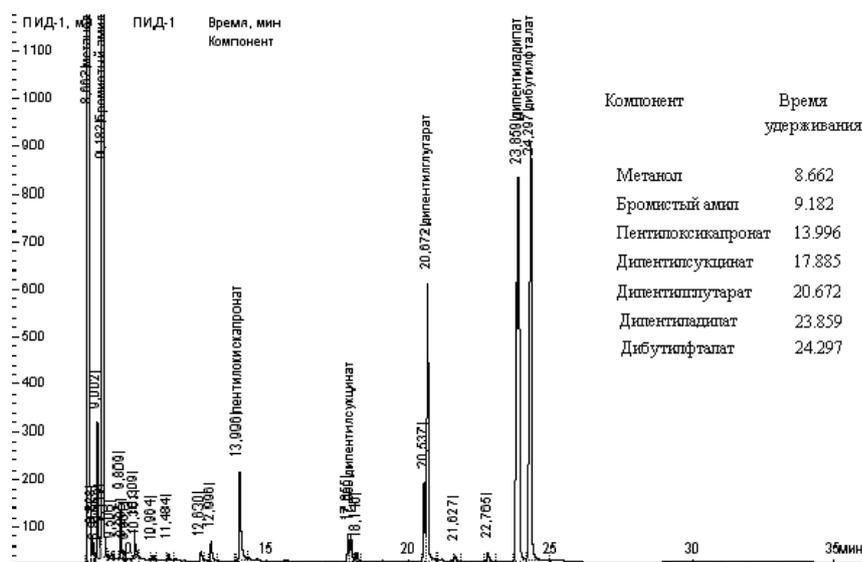


Рис. 1. Типичный вид хроматограммы сложных эфиров органических кислот, содержащихся в ВКС.

Таблица 1. Состав водно-кислого стока производства капролактама

Наименование компонента	Концентрация компонента в ВКС, % мас.
Смолы	44.42
Оксикапроновая кислота	6.06
Янтарная кислота	0.63
Глутаровая кислота	2.14
Адипиновая кислота	19.75
Вода	27.0
Итого:	100.0

Эксперименты по выделению концентрата дикарбоновых кислот (КДК) из ВКС проводили двумя способами: с помощью растворителя (бензол, толуол) и с помощью 30% водного раствора перекиси водорода.

Выделение концентрата кислот из ВКС с помощью растворителя (бензола, толуола) проводили в колбе, оснащенной насадкой Дина-Старка. Смесь ВКС и растворителя в равных массовых количествах нагревали до температуры кипения и выдерживали при этой температуре примерно 3 ч. Полученную таким образом массу охлаждали до 20–25°C при непрерывном перемешивании. Выпавшие кристаллы адипиновой кислоты отфильтровывали под вакуумом и сушили при комнатной температуре. Маточный раствор после фильтрации упаривали до полного удаления бензола.

При таком одностадийном выделении концентрата кислот цвет кристаллов кислоты был темно-коричневым. Для его осветления была добавлена **вторая стадия очистки – окисление**

перекисью водорода. Процесс проводили в термостатированном реакторе, снабженном обогреваемой рубашкой и обратным холодильником. Концентрат кислот с первой стадии вносили в реактор, растворяли в расчетном (минимальном) количестве воды, добавляли 30% раствор перекиси водорода (0.7–4.0 моль на моль адипиновой кислоты), нагревали до кипения и выдерживали при этой температуре до осветления реакционной массы. После завершения реакции массу медленно охлаждали при постоянном перемешивании до температуры 20°C. Выпавшие кристаллы отфильтровывали, промывали ледяной дистиллированной водой и высушивали до постоянной массы.

Выделение концентрата адипиновой кислоты из ВКС с помощью перекиси водорода. Окисление проводили в термостатированном реакторе, снабженном обогреваемой рубашкой и обратным холодильником. ВКС вносили в реактор, растворяли в расчетном (минимальном) количестве воды, добавляли раствор перекиси водорода (0.7–4.0 моль на моль адипиновой кислоты), нагревали до кипения и выдерживали при этой температуре до прекращения изменения цвета реакционной массы. После завершения реакции реакционную массу медленно охлаждали при постоянном перемешивании до температуры 20°C. Выпавшие кристаллы адипиновой кислоты отфильтровывали и высушивали. Цвет кристаллов менялся от светло-желтого до светло-коричневого. Улучшение цветности было достигнуто введением **второй стадии окисления перекисью водорода**, проводившегося по приведенной выше методике.

В обоих случаях (выделение с применением растворителей и выделение с помощью окисления) выход двухосновных органических кислот составлял 60-62% от их общего

содержания в ВКС, определенного хроматографическим методом. Содержание АК в концентрате колебалось в пределах 93–99% (табл. 2).

Таблица 2. Состав концентрата дикарбоновых кислот, выделенных из ВКС, % мас.

Название компонента	Выделение КДК из ВКС с помощью бензола	Выделение КДК из ВКС с помощью пероксида водорода	Выделение КДК с помощью бензола с последующим доокислением пероксидом водорода	Двухстадийное окисление ВКС с помощью пероксида водорода
Оксикапроновая кислота	1.01	0.82	0	0.55
Янтарная кислота	0.47	0.13	0	0
Глутаровая кислота	0.7	0.47	0	0.22
Адипиновая кислота	93.16	97.1	99	98.63
Неидентифицированные продукты	4.66	1.48	1	0.6
Итого:	100	100	100	100

Лучшие результаты были достигнуты при двухстадийном окислении ВКС перекисью водорода. Кислота выделялась в виде белых сыпучих мелких кристаллов.

Были определены характеристики выделенного и очищенного продукта:

- 1) температуры плавления образцов капиллярным способом по ГОСТ 18995.4;
- 2) массовая доля воды по ГОСТ 14870;

3) массовая доля адипиновой кислоты и легких примесей в пересчете на щавелевую кислоту по ГОСТ 10558-80

Результаты анализов представлены в табл. 3.

По температуре плавления, содержанию влаги и чистоте образцы, полученные с помощью двухстадийного окисления перекисью водорода, близки к показателям ГОСТа на первый сорт адипиновой кислоты.

Таблица 3. Характеристики адипиновой кислоты, полученной в работе (усредненный образец)

Наименование показателя	Образец, полученный в работе	Первый сорт ГОСТ 105580-80
Температура плавления, °С	152.7	153
Массовая доля адипиновой кислоты, % не менее	98.63	99.7
Массовая доля воды, % не более	0.1	0.30
Массовая доля окисляемых веществ в пересчете на щавелевую кислоту, % не более	<0.117	<0.007

При выходе концентрата дикарбоновых кислот 85–95% от потенциала и при мощности по капролактаму 100–120 тыс. т/год из водно-кислого стока можно получить до 9–10 тыс. т/год товарной адипиновой кислоты.

По результатам проведенных исследований была разработана принципиальная технологическая схема выделения адипиновой кислоты из водно-кислого стока производства капролактама (рис. 2).

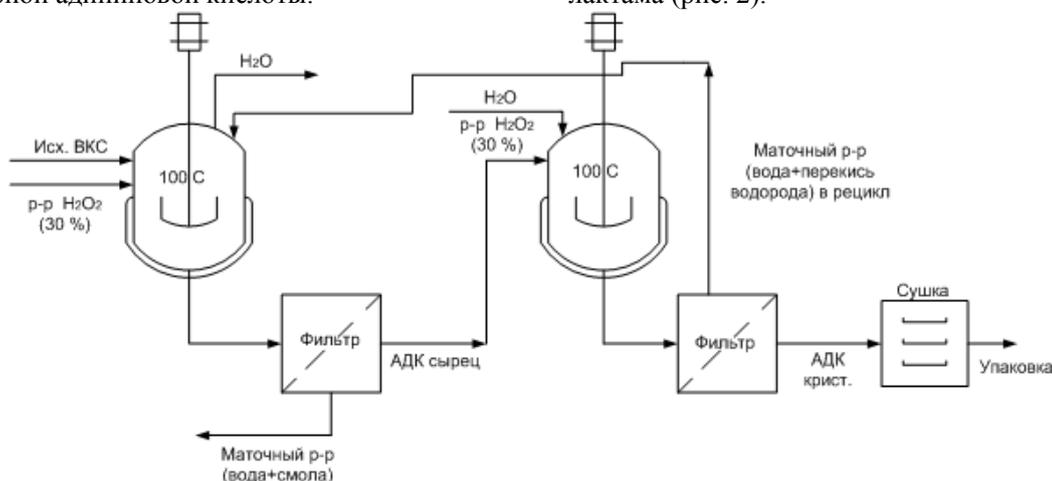


Рис. 2. Принципиальная технологическая схема выделения адипиновой кислоты из ВКС.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Стратегия развития химической и нефтехимической отрасли России на период до 2015 года. Утверждена приказом Минпромэнерго России от 14 марта 2008 г. № 119.
2. Рыбакова М.В. Экологический бизнес как форма проявления социально-экологической практики // Наука и технологии в промышленности. 2006. № 3. С. 74–77.
3. Глазко И.Л., Дружинина Ю.А., Леванова С.В., Соколов А.Б. Способ получения адипиновой кислоты из отходов производства капролактама окислением циклогексана : пат. 2366645 Рос. Федерация. 2007143875/04; заявл. 26.11.2007; опубл. 10.09.2009.
4. Кисиль И.М., Преображенский В.А., Золин В.С., Городецкая Н.И., Давыдов Ю.И., Поликарпов А.В., Саломыков В.И. Способ утилизации водно-кислого стока – производства капролактама : пат. 2039740 Рос. Федерация. 93009600/04; заявл. 24.02.1993; опубл. 20.07.1995.
5. Пучков А.Ф., Огрель А.М., Быкадоров В.И. [и др.] Применение кубового остатка дистилляции капролактама в резиновых смесях // Промышленность синтетического каучука, шин и резиновых технических изделий. 1988. № 10. С. 25–27.
6. Усиченко В.М., Стуль М.И., Колнооченко В.И., Ивченко А.М., Туманов В.Ф., Липочкин С.В., Тарасенков Н.Н., Стуль Т.М., Андреева Е.А., Фаббри Л. Полирующий состав для лакокрасочных покрытий автомобилей : пат. 2048501 Рос. Федерация. 92008902/05; заявл. 27.11.1992; опубл. 20.11.1995.
7. Куличук Л.Р., Руденко А.И., Костенко Ю.Н. Способ получения модифицированной фенолформальдегидной резольной смолы : а.с. 376403 СССР. – заявл. 12.05.1969; опубл. 05.04.1973.
8. Дружинина Ю.А., Глазко И.Л., Леванова С.В. Переработка капролактамосодержащих стоков в адипиновую кислоту // Экология и промышленность России. 2008. Ноябрь. С. 7–9.
9. Глазко И.Л. Снижение пылегазовых выбросов в атмосферу путем переработки отходов производства капролактама в пластификатор : дис. ... канд. хим. наук. – Самара, 2002. 127 с.
10. Сумарченкова И.А. Изучение методов переработки отходов производства капролактама : дис. ... канд. хим. наук. – Самара, 2005. 114 с.

ISOLATION OF ADIPIC ACID FROM WATER-ACIDIC WASTE OF CAPROLACTAM PRODUCTION

**A.A. Sokolova, I.L. Glazko, E.A. Martynenko, S.V. Levanova[®],
A.B. Sokolov**

Samara State Technical University, Samara 443100 Russia

[®] *Corresponding author e-mail: kinterm@samgtu.ru*

The organic waste generated in the caprolactam production contains a complex mixture of mono- and dicarboxylic acids. It is shown that using two-step oxidation by aqueous hydrogen peroxide allows to isolate adipic acid of high quality. In case if the yield of acids is up to 95% of the nominal value the production of chemicals with high added value can be up to 10 kilotons per year. Retrieving adipic acid from industrial waste will help to solve both economic and environmental issues.

Key words: *adipic acid, water-acidic waste, concentrate of dicarboxylic acids, oxidation, hydrogen peroxide.*