

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»

Институт химии и энергетики

(наименование института полностью)

Кафедра «Химическая технология и ресурсосбережение»

(наименование)

18.03.01 Химическая технология

(код и наименование направления подготовки, специальности)

Химическая технология органических и неорганических веществ

(направленность (профиль) / специализация)

**ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА
(БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА)**

На тему: «Разработка способа квалифицированного использования водно-кислых стоков производства капролактама»

Студент

Н.С. Резникова

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

к.х.н., доцент, И.В. Цветкова

(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

Консультант

И.Ю. Усатова

(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

Тольятти 2020

Аннотация

Представляемая дипломная работа посвящена разработке квалифицированного способа использования водно-кислых стоков производства капролактама.

Выпускная работа состоит из пояснительной записки на 47 страницах, введения, литературного обзора, включающего 18 рисунков, 6 таблиц и расчетную часть, списка из 31 ссылки, включающего 4 иностранных источника, и графической части на 4 листах формата А1.

Объект исследования – образец водно – кислого стока производства капролактама ОХК «ЩекиноАзот».

В отдельных частях дипломной работы даны некоторые теоретические основы выделения адипиновой кислоты из водно-кислого стока производства капролактама, описан способ получения циклопентанона, используя компонент водно-кислого стока производства капролактама, а также рассмотрен химизм и способ разложения адипината кальция. Спроектирован способ получения циклопентанона из адипиновой кислоты, как из исходного реагента, разработана принципиальная технологическая схема предложенного способа использования водно-кислого стока производства капролактама, рассчитаны материальный и тепловой балансы предлагаемого процесса, а также произведен конструкторский расчет вращающейся барабанной печи пиролиза адипината кальция.

Таким образом, проведенные опыты и расчеты, представленные в выпускной квалификационной работе, показывают, что разработанный способ использования водно-кислых стоков производства капролактама целесообразно использовать на соответствующих предприятиях, в том числе на ПАО «КуйбышевАзот», для получения ценных веществ для органического синтеза.

Abstract

The graduation work is devoted to the development of a method for the qualified usage of acidic wastewater of caprolactam production. It contains 47 pages, 18 figures, 6 tables, the list of 31 reference, including 4 foreign sources, and the graphic part on 4 A1 sheets.

The object of the graduation work is the sample of caprolactam acidic wastewater provided by the company «ShchekinoAzot».

The chapters of the graduation work describe some of the theoretical foundations of separation adipic acid from the acidic wastewater from the production of caprolactam. A method for producing cyclopentanone using a component of an acidic wastewater from the production of caprolactam is described. The chemistry and method of decomposition of calcium adipate are considered. A method was developed for producing cyclopentanone from adipic acid as the starting reagent, a process flow diagram of the proposed method for using acidic wastewater from caprolactam production was developed. The material and heat balances of the proposed process were calculated, and the calculation of a calcium adipate pyrolysis rotary kiln was performed.

Thus, the experiments and calculations presented in the graduation work show that it is advisable to use the developed method for using acidic wastewater from caprolactam production at the corresponding enterprises, including PJSC KuibyshevAzot, to obtain valuable substances for organic synthesis.

Содержание

Введение.....	6
1 Литературный обзор	8
1.1 Характеристика водно-кислых стоков производства капролактама, образование в них адипиновой кислоты как побочного продукта на ОХК «ЩекиноАзот».....	8
1.2 Дериватография как метод исследования термостабильности солей карбоновых кислот.....	15
1.3 Хроматографический анализ эфира адипиновой кислоты	18
1.4 Получение кальциевых солей адипиновой кислоты	20
1.5 Пиролиз кальциевых солей адипиновой кислоты	21
1.6 Применение продуктов реакции пиролиза адипината кальция – циклических кетонов	26
2 Экспериментальная часть.....	28
2.1 Постановка задачи экспериментальных исследований	28
2.2 Выделение адипиновой кислоты из водно-кислого стока декантированием водного слоя.....	28
2.3 Синтез из кристаллической адипиновой кислоты диметиладипинатов реакцией метилирования с диазометаном.....	29
2.4 Хроматографический анализ полученных эфиров.....	32
2.5 Получение кристаллического адипината кальция моногидрата.....	33
2.6 Исследование адипината кальция дериватографическим методом.	35
2.7 Пиролиз адипината кальция в кварцевой печи с получением циклопентанона	37
2.8 Расчет материального баланса получения адипината кальция	39
2.8.1 Расчет выхода продукта реакции	39
2.8.2 Составление материального баланса	40
2.9 Расчет теплового баланса получения адипината кальция	42

2.10 Предложение квалифицированного способа использования водно – кислых стоков ОХК «Щекино – Азот»	44
2.11 Подбор подходящей печи пиролиза адипinata кальция и расчет ее основных размеров.....	46
2.11.1 Определение геометрических размеров печи на основе принятых методов расчета.	46
2.11.2 Определение геометрических размеров при помощи отношения L/D.....	47
2.11.3 Определение мощности.....	47
2.12 Предложение промышленного применения продукта пиролиза адипinata кальция – циклопентанона.....	48
Заключение	50
Список используемых источников.....	51
Приложение А Принципиальные схемы технологических процессов .	55

Введение

Капролакта́м является важнейшим мономером в производстве полиамида-6. Обычная капролактамовая технология основана на ключевом промежуточном циклогексаноне, который получают окислением циклогексана, но также его можно получать из фенола, анилина, толуола. Бензол для капролактамовой промышленности выделяют из продуктов каталитического риформинга бензиновых фракций, а также пиролизом газообразных и жидких углеводородов.

Отдельно сульфат гидроксилamina получают окислением аммиака до закиси азота с последующим гидрированием в присутствии серной кислоты. Затем сульфат гидроксилamina реагирует с циклогексаноном с образованием оксима циклогексанона. Затем следует перегруппировка Бекмана с использованием олеума для получения капролактама. На стадии окисления циклогексана кислородом воздуха, в качестве побочных продуктов, образуются большое количество кислородсодержащих соединений, которые концентрируются в водно-кислых стоках. Одним из таких продуктов является адипиновая кислота.

Рыночный интерес выделения адипиновой кислоты из водно-кислого стока заключается в том, что данное вещество является прекурсором в производстве нейлона 66, ее эфиров и полиуретанов на ее основе, является компонентом средств для удаления накипи, является компонентом при производстве пластификаторов.

Научный интерес заключен в том, что кальциевая соль адипиновой кислоты при высокотемпературной обработке разлагается с образованием циклопентанона. Одна из ключевых областей применения циклопентанона – это ароматическое вещество в парфюмерной промышленности. Кроме того, циклопентанон также находит применение в качестве прекурсора в тонком органическом синтезе, в фармацевтической промышленности, в качестве растворителя, пластификатора, инсектицида [1].

Целью данной работы является разработка способа получения из водно-кислых стоков производства капролактама ценных продуктов для органического синтеза.

Задачами данной работы являются:

1. Изучение состава твердого остатка образца водно-кислого стока (ВКС) методом газовой хроматографии;
2. Получение кальциевой соли адипиновой кислоты в жидкой фазе;
3. Дериватографическое исследование адипината кальция;
4. Термическое разложение адипината кальция в кварцевом реакторе;
5. Хроматографическое исследование полученного жидкого продукта;
6. Составление материального и теплового баланса проведенного процесса. Конструкционный расчет;
8. Подбор типа печи для термического разложения адипината кальция.

1 Литературный обзор

1.1 Характеристика водно-кислых стоков производства капролактама, образование в них адипиновой кислоты как побочного продукта на ОХК «ЩекиноАзот»

Высокая чистота продукта окисления циклогексана кислородом воздуха (оксидата) является обязательным условием для получения капролактама высокого качества на его основе. Стадия очистки является сложным, многостадийным процессом. При окисдировании в жидкой фазе циклогексана получается продукт весьма сложного состава, который состоит из непрореагировавшего циклогексана, циклогексанона, циклогексанола. Продукт также включает в себя смесь побочных продуктов окисления. Для получения капролактама высокой чистоты, после стадии жидкофазного окисления существует стадия разделения, служащая для того, чтобы вернуть на стадию окисления непрореагировавший циклогексан. Также задачей разделения является направление полученного циклогексанона на стадию оксимирования, а полученного циклогексанола – на стадию дегидрирования [2].

При производстве капролактама продукт дегидрирования смешивается с продуктом окисления, а, следовательно, разделению подлежат продукты окисления циклогексана и дегидрирования циклогексанола [3].

После стадии разделения следует стадия отмывки оксидата – продукта окисления циклогексана и дегидрирования циклогексанола. Существуют две схемы отмывки, одна из которых заключается в обработке оксидата щелочным раствором с целью нейтрализации карбоновых кислот, находящихся в оксидате в качестве побочного продукта, а также разложения гидроперекисей, частичное омыление эфиров. Другая схема заключается в водной отмывке оксидата с целью очистки оксидата от водорастворимых побочных продуктов [4].

Водно – кислые стоки (ВКС) на производстве капролактама образуются после водной отмывки реакционной массы после окисления циклогексана кислородом воздуха (оксидата). Как правило, в них содержатся побочные продукты в виде дикарбоновых кислот 3,2 – 4%, одной из которых является адипиновая кислота, смолы 4 – 5%, вода 91 - 93%. На предприятии ОАО «ЩекиноАзот» образуется 0,25 т ВКС на каждую тонну производимого капролактама. Теоретически, при производительности 100 тысяч тонн в год, из ВКС можно получить 200 – 300 т/год адипиновой кислоты [5].

Примерный обобщенный состав ВСК при производстве капролактама отображен в таблице 1. Для определения использовался хроматографический метод анализа амиловых эфиров кислот, содержащихся в стоке [6].

Таблица 1 – Содержание амиловых эфиров

Компонент	Содержание эфиров Сэф, % масс
Пентилоксикапронат	4,61
Дипентилсукцинат	0,91
Дипентилглутарат	4,74
Дипентиладипат	4,75
Дибутилфталат (стандарт)	7,14
Смолы и вода	77,85

Таким образом, в состав ВКС могут входить такие побочные продукты, как оксикапроновая кислота, янтарная кислота, глутаровая кислота, адипиновая кислота, фталевая кислота, а также смолы сложного состава и вода.

Образец ВКС производства капролактама был получен от производства ОАО «ЩекиноАзот». Жидкая часть ВКС имеет желто-коричневый цвет из-за присутствия различных ароматических органических соединений, среда имеет значение pH равное 3,1, что означает, что стоки очень кислые. На дне образца имеется твердый осадок светло-желтого цвета.

[7].



Рисунок 1 – Схема радикально – цепного механизма окисления

Побочные реакции отображены ниже на рисунке 2 [8].



Рисунок 2 – Побочные реакции при окислении циклогексана

Таким образом, при производстве капролактама по пути дальнейшего окисления циклогексанона с образованием 2-гидропероксициклогексанона, который разлагается до 6-оксогексановой кислоты, образуется адипиновая кислота.

Существуют промышленные способы выделения адипиновой кислоты из ВКС и ее очистки. Данный процесс необходим, если предприятие ставит перед собой задачу продавать саму адипиновую кислоту или ее дериваты, с целью рационального использования побочных продуктов при производстве капролактама.

К таким способам относится селективная экстракция с последующей этерификацией смеси, а далее ее разгонкой на индивидуальные компоненты. Этот способ ресурсо- и энергозатратный, поэтому существует альтернативный метод – вакуумной упаривание ВКС с кристаллизацией адипиновой кислоты. При таком методе существует эмпирическое уравнение 1, которое описывает количественное содержание воды, отгоняемой из ВКС производства капролактама [9]:

$$A = B - n \cdot B \cdot C, \quad (1)$$

где B – объем ВКС (л);

C - концентрация кислот в ВКС;

n - эмпирический коэффициент.

Опыт показывает, что основным показателем, который снижает качество продукционной адипиновой кислоты является нахождение в ее кристаллах продуктов неполного окисления циклогексанола (7-10%).

Промывка кристаллов адипиновой кислоты снижает содержание вышеназванных компонентов до 4%. Существует несколько методов доочистки адипиновой кислоты, таких как обработка перманганатом калия и пероксидом водорода, окислирование кислородом воздуха с применением

катализатора, озонолиз и перекристаллизация. В таблице 2 представлена информация о способах доочистки адипиновой кислоты и их результатах [10].

Таблица 2 – Результаты доочистки адипиновой кислоты из ВКС

№	Сырая адипиновая кислота		Т, °С	τ, мин	Очищенная адипиновая кислота	
	Тпл, °С	Содержание окисляемых примесей, %			Тпл, °С	Содержание окисляемых примесей, %
Доочистка перманганатом калия						
1	147,1	4,4	60	5	147,6	3,27
2	147,1	4,4	75	10	148,2	3,11
3	147,1	4,4	90	15	148,5	2,53
4	147,1	4,4	100	15	149,1	2,17
Доочистка пероксидом водорода						
1	147,1	4,4	60	5	147,6	3,15
2	147,1	4,4	75	10	148,1	2,51
3	147,1	4,4	90	15	148,9	1,81
4	147,1	4,4	100	15	149,3	1,57
Доочистка методом озонолиза						
1	147,1	4,4	50	140	150,7	0,012
2	147,1	4,4	60	120	151,6	0,007
3	147,1	4,4	70	100	150,2	0,01
4	147,1	4,4	80	80	151,1	0,009
Доочистка перекристаллизацией						
1	147,1	4,4	80	20	148,7	1,64
2	147,1	4,4	80	20	149,7	1,22
3	147,1	4,4	80	20	149,3	1,73
4	147,1	4,4	80	20	148,5	1,76

Как видно из таблицы 2, наиболее эффективным способом доочистки адипиновой кислоты является метод озонолиза. Принципиальная технологическая схема использования метода озонолиза представлена в приложении Б [11].

Также известен другой способ выделения адипиновой кислоты из ВКС. В лабораторных условиях с помощью растворителя (бензол, толуол) и 30%-ого водного раствора пероксида водорода выделяли концентрат кислот из ВКС. Данный процесс проводили в колбе, к которой присоединена насадка

Дина–Старка. Взятую в равных частях смесь ВКС и растворителя кипятили и выдерживали при температуре кипения 3 ч. После охлаждения смеси до комнатной температуры выпадали кристаллы адипиновой кислоты, так как все остальные компоненты ВКС имеют большую растворимость в воде. Полученные кристаллы фильтровали и сушили до постоянной массы. После проведения данной операции в одну стадию цвет кристаллов не соответствовал регламентированным ГОСТом требованиям, он был коричневым, когда по стандарту он должен быть светло-желтым.

Для стандартизации кристаллов адипиновой кислоты использовался другой метод обработки – обработка пероксидом водорода. Данный метод осуществляется в две одинаковые стадии для достижения оптимальных показателей кристаллов адипиновой кислоты. Для этого концентрированный раствор кислот с вносили в реактор, снабженный теплообменной рубашкой и холодильником, и растворяли в воде, после чего добавляли 30%-ный раствор пероксида водорода, кипятили и выжидали осветления реакционной массы. Затем изложенные операции снова повторяли после завершения реакции смесь охлаждали до комнатной температуры, после чего выпадали кристаллы адипиновой кислоты. Кристаллы промывали дистиллированной водой, затем сушили до постоянной массы. Полученный цвет кристаллов больше соответствовал требованиям ГОСТ 10558-80.

Такие показатели, как содержание влаги и чистота образца кристаллов, полученных двухстадийным методом, достигают показателей ГОСТа 10558-80 первого сорта.

При выходе 85–95% от теоретического выхода и при мощности предприятия по капролактаму 100–120 тыс. т/год из ВКС можно иметь до 9–10 тыс. т/год адипиновой кислоты, близкой к первому сорту. В заключении проведенных экспериментов была разработана принципиальная технологическая схема выделения адипиновой кислоты из водно-кислого стока производства капролактама, которая изображена в Приложении А [12].

Показатели адипиновой кислоты по ГОСТ 10558-80 отображены в таблице 3.

Таблица 3 – Основные показатели адипиновой кислоты по ГОСТ 10558-80

Наименование показателя	Норма		Метод анализа
	Высший сорт	Первый сорт	
1. Внешний вид	Белое вещество	кристаллическое	По п.4.2
2. Массовая доля адипиновой кислоты, %, не менее	99,7	99,7	По п.4.3
3. Цветность раствора по платиново-кобальтовой шкале, ед. Хазена, не более	5	20	По п.4.4
4. Температура плавления, °С, не ниже	151,5	151	По п.4.6
5. Массовая доля воды, %, не более	0,27	0,3	По п.4.7
6. Массовая доля золы, %, не более	0,003	0,005	По п.4.8
7. Массовая доля азотной кислоты, %, не более	0,001	0,008	По п.4.9
8. Массовая доля железа, %, не более	0,0001	0,0003	По п.4.10
9. Массовая доля окисляемых веществ в пересчете на щавелевую кислоту, %, не более	0,006	0,007	По п.4.11
10. Цветность расплава по платиново-кобальтовой шкале, ед. Хазена, не более	50	Не нормируется	По п.4.12

1.2 Дериватография как метод исследования термостабильности солей карбоновых кислот

В своей основе дериватография определяется совмещением двух методов – термогравиметрии и дифференциального термического анализа.

Термогравиметрический анализ - это метод термического анализа, при котором масса образца измеряется во времени при изменении температуры. Это измерение предоставляет информацию о физических явлениях, таких как фазовые переходы, поглощение, десорбция; а также химические явления, включая термическое разложение (например, окисление или восстановление).

Дифференциально-термический анализ (ДТА) в химии - это метод идентификации и количественного анализа химического состава веществ путем анализа теплового поведения образца при его нагревании. Методика определения основана на том, что, когда вещество нагревается, оно

подвергается химическим реакциям и фазовым изменениям, которые включают поглощение или выделение тепла.

В ДТА температура испытуемого материала измеряется относительно температуры соседнего инертного материала. Термопара состоит из испытательного образца и инерта, они соединены таким образом, что любые дифференциальные температуры, генерируемые во время цикла нагрева, графически записываются в виде серии пиков на движущейся диаграмме. Количество тепла и температура, при которой происходят эти изменения, характерны для отдельных элементов или соединений; следовательно, идентификация вещества осуществляется путем сравнения кривых ДТА, полученных из неизвестных, с кривыми известных элементов или соединений. Кроме того, количество вещества, присутствующего в составе образца, будет связано с площадью под пиками на графике, и это количество может быть определено путем сравнения площади характерного пика с площадями из серии проанализированных стандартных образцов. в одинаковых условиях. Метод ДТА широко используется для идентификации минералов и минеральных смесей.

Основными частями дериватографа являются: лоток для установки кювет с образцом, печь, которая нагревает образец и инерт до заданной на компьютере температуры, а также панель с клавиатурой, на которой отображаются масса образца, температура и другие параметры процесса. Устройство дериватографа изображено на рисунке 3 [13].

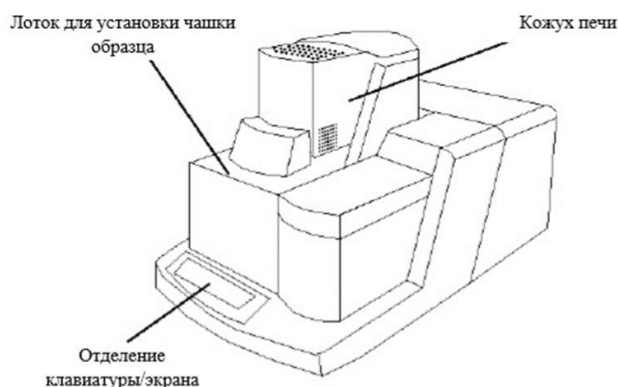


Рисунок 3 – Устройство дериватографа

Термостабильность солей карбоновых кислот методом ДТА в 1982 г. изучал Р.Н. Хлесткин и его ученики. В их работах было установлено, что основные реакции термоллиза солей щелочноземельных металлов и карбоновых кислот связаны с образованием карбонильных соединений (кетонов, альдегидов). В интервале температур 145 – 650 °С твердыми продуктами реакции термоллиза данных солей являются карбонаты и оксиды соответствующих металлов.

Что касается теплового эффекта, то первая стадия в температурном интервале 100 – 200 °С характеризуется отщеплением воды от кристаллогидрата и является эндотермическим процессом. На второй стадии происходит фазовый переход - плавление образца. Экзотермический пик кривой ДТА характерен для последующего термоллиза обезвоженной соли. Величина теплового эффекта, температурные интервалы обуславливаются природой аниона и катиона соответствующей соли [14].

1.3 Хроматографический анализ эфира адипиновой кислоты

Твердый остаток ВКС – это осадок, образованный на дне образца ВКС, предоставленный на исследование ОХК «ЩекиноАзот». По имеющимся данным о каскаде побочных реакций, проходящих при окислении циклогексана, данный осадок представляет собой смесь дикарбоновых кислот, предположительно адипиновой и себациновой.

Данные соединения не являются летучими, поэтому для них метод газовой хроматографии не эффективен. Поэтому, чтобы проанализировать содержание себациновой и адипиновой кислот в твердом остатке ВКС, требуется перевести данные соединения в более летучие. Для этого необходимо получить метиловые эфиры вышеназванных дикарбоновых кислот – диметиладипинат и диметилсебацинат.

Диазометан метилирует дикарбоновые кислоты, так как дикарбоновые кислоты легко протонируют его, образуя чрезвычайно нестабильный катион

диазония. Диазометан теряет N₂ с замещением карбоксилат-анионом. Данная реакция идет по SN₂ механизму – механизму нуклеофильного замещения. Метилирование диазометаном является эффективным способом получения сложных метиловых эфиров дикарбоновых кислот [15].

Диазометан, CH₂N₂, является желтым, ядовитым, потенциально взрывоопасным соединением, которое представляет собой газ при комнатной температуре. Структура диазометана объясняется с помощью трех резонансных форм, показанных на рисунке 4.

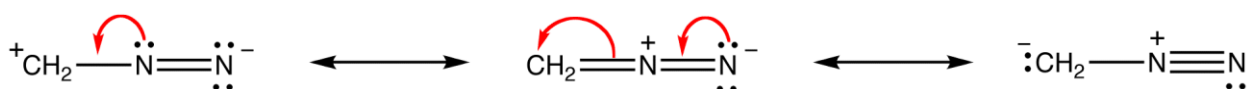


Рисунок 4 – Резонансные структуры диазометана

Из-за высокой реакционной способности диазометана его получают *in situ*, а затем немедленно подвергают взаимодействию с дикарбоновой кислотой с образованием метилового эфира.

Первым этапом механизма является простая кислотно-щелочная реакция для депротонирования дикарбоновой кислоты. Затем карбоксилат-анионы являются нуклеофилами в реакции, проходящей по SN₂ механизму, с протонированным диазометаном с образованием диметилового эфира с газообразным азотом в качестве уходящей группы. Важно, чтобы при проведении реакции отходящие газы улавливались во избежание взрыва. Схема реакции изображена на рисунке 5 [16].

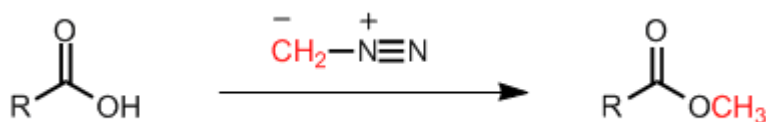


Рисунок 5 – Реакция метилирования карбоновой кислоты диазометаном

Полученный дериват твердого остатка ВКС может быть исследован методом газовой хроматографии. Для исследования метиловых эфиров дикарбоновых кислот наиболее подходящими параметрами являются: хроматографирование методом внутреннего стандарта, газовый хроматограф «Кристаллюкс 4000М» с пламенно-ионизационным детектором (капиллярная колонка, газ - носитель - гелий, кварц, DB-WAX (ПЭГ), 30 м/0,32 мм/0,5 μ м, максимальная температура термостата 240°C).

1.4 Получение кальциевых солей адипиновой кислоты

Из свойств карбоновых кислот следует, что индуктивный эффект одной карбоксильной группы дикарбоновой кислоты усиливает кислотность другой. Кислотная сила дикарбоновых кислот уменьшается с увеличением количества -CH₂- звеньев между двумя карбоксильными группами. Это следует из того, что реакция депротонирования проходит труднее при электростатическом притяжении соседнего карбоксилат-аниона.

Таким образом, адипиновая кислота является слабее своих низших гомологов, например, янтарной, малоновой, глутаровой, так как индуктивный эффект карбоксильных групп на концах молекул ослабляется за счет 4 звеньев -CH₂-. Из этого следует, что реакцию образования адипината кальция необходимо проводить в щелочной среде, чтобы добиться высокой степени конверсии.

Один из способов промышленного получения кальциевых солей адипиновой кислоты характеризуется декантированием и полным растворением твердого осадка, присутствующего в ВКС. Осадок растворяют в воде при 70°C, затем в полученный раствор добавляют концентрированные растворы хлорида кальция и гидроксида натрия в молярном соотношении 1:2 соответственно в течение 2 часов, обеспечивая тщательное перемешивание. Образовавшийся осадок отделяют, а затем сушат при 100 °C. Целевой продукт получают в форме моногидрата [17].

1.5 Пиролиз кальциевых солей адипиновой кислоты

Реакции, которые происходят при нагревании солей дикарбоновых кислот, критически зависят от длины цепи, разделяющей карбоксильные группы. Циклизация с образованием кетона происходит, если есть возможность образовать пяти- или шестичленное ненапряженное кольцо. Таким образом, гександиовая и гептандиовая кислоты декарбоксилируются и циклизуются при термолизе до циклопентанона и циклогексанона соответственно [18].

Рассматриваемый в данной работе способ получения адипината кальция в жидкой фазе с использованием хлорида кальция и гидроксида натрия с последующей сушкой и разложением в кварцевом реакторе дает выход циклопентанона 50% от теоретического. Данный способ обусловлен лучшей растворимостью хлорида кальция в воде по сравнению с растворимостью гидроксида кальция.

При синтезе циклопентанона из адипиновой кислоты и гидроксида кальция 75% кетона может быть получено при использовании 8,5 мол. % основания. Выход циклопентанона падает до 25% при использовании 42 мол. % гидроксида кальция. Таким образом, использование в процессе гидроксида кальция, концентрацией выше, чем 8,5 мол. %, снижает выход циклопентанона при пиролизе адипината кальция.

Кроме того, отвечая требованиям современных процессов переработки и сокращения отходов, в 1928 году был разработан полунепрерывный процесс, в котором твердый остаток после разложения можно использовать повторно, вместо добавления свежего основания, вместе со свежей адипиновой кислотой.

Существуют другие способы получения циклопентанона, которые являются каталитическими. В основном, они проходят в газовой фазе с использованием гетерогенных катализаторов, например, пропускание паров

адипиновой кислоты над оксидом марганца (II) при температуре 350 °С. Выход цикlopентанона составляет 80%.

Кроме того, цикlopентанон также может быть получен из адипиновой кислоты без необходимости в каком-либо катализаторе и дериватизации. Адипиновая кислота сама по себе разлагается при 350 °С. Выход цикlopентанона при разложение адипиновой кислоты в кварцевом реакторе достигает 90 %.

Для анализа механизма разложения кальциевой соли адипиновой кислоты, необходимо: выбрать условия реакции, которые нужно учитывать, знать, какие условия вызывают преимущественно побочные реакции. В частности, должны быть определены преимущества и недостатки каждого из альтернативных методов декарбоксилирования, то есть реакции с использованием соли дикарбоновой кислоты, реакции с использованием каталитического количества гидроксида кальция, либо реакции разложения самой дикислоты. В связи с этим, тщательное изучение литературы свидетельствует о том, что для каталитического метода существует однозначное преимущество. Как упоминалось выше, цикlopентанон может быть получен при использовании гидроксида кальция в каталитических количествах: 8,5 мол. % $\text{Ca}(\text{OH})_2$ при температуре 285–295 °С с выходом 75–80% или в полунепрерывном режиме. Проведение реакции с использованием еще меньшего количества основания, а именно 0,4 мол. % $\text{Ca}(\text{OH})_2$ при температуре около 300 °С дает выход цикlopентанона 87% от теоретического. Напротив, проведение процесса с использованием стехиометрических количеств гидроксида кальция, то есть с адипинатом кальция, кетонизация начинается при значительно более высокой температуре (430 °С) и, кроме того, значительное количество цикlopентена образуется в качестве побочного продукта. Схема данных процессов изображена на рисунке 6.

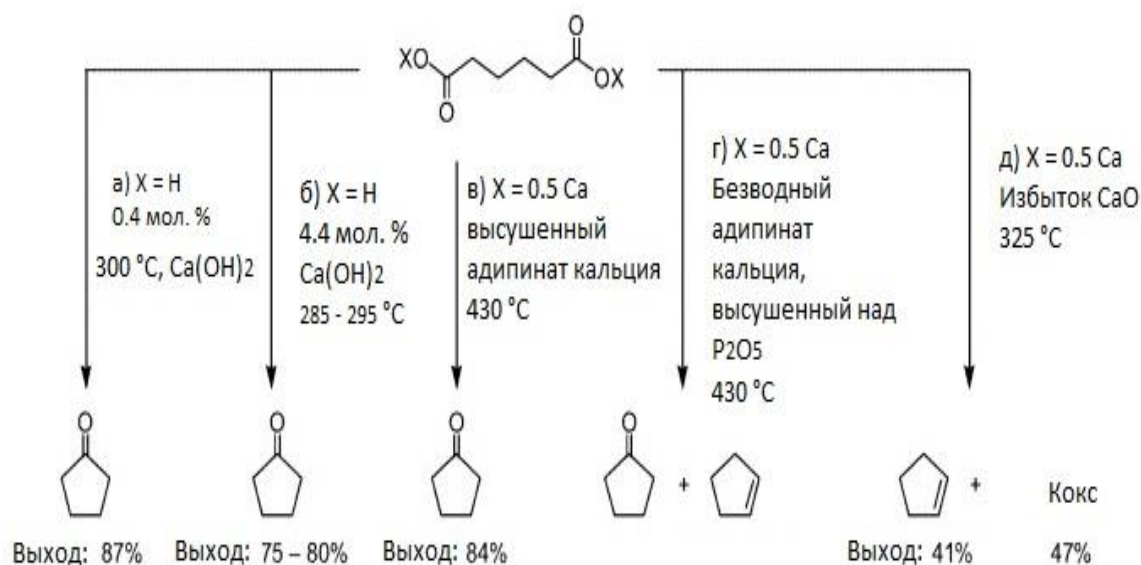


Рисунок 6 – Схема различных процессов пиролиза

При проведении пиролиза в газовой фазе следует избегать присутствия воды, поскольку ее присутствие увеличивает вероятность того, что адипинат кальция будет разлагаться на оксид кальция и свободную адипиновую кислоту. Следовательно, реакция может проходить с образованием большего количества воды, что, в свою очередь, способствует меньшему выходу цикlopentanона.

Когда адипинат кальция не подвергается очистке от следов адипиновой кислоты или не подвергается сушке, реакция протекает при $430\text{ }^{\circ}\text{C}$, что приводит к образованию цикlopentanона с выходом 84%. Кроме того, в присутствии избытка оксида кальция и воды, которая образуется во время реакции, цикlopentanоновый продукт не наблюдается, но образуются цикlopентен (41%) и кокс.

Механизм декарбоксилирования адипиновой кислоты изображен на рисунке 7. Этот процесс включает депротонирование, декарбоксилирование и нуклеофильную атаку на недиссоциированную группу карбоновой кислоты.

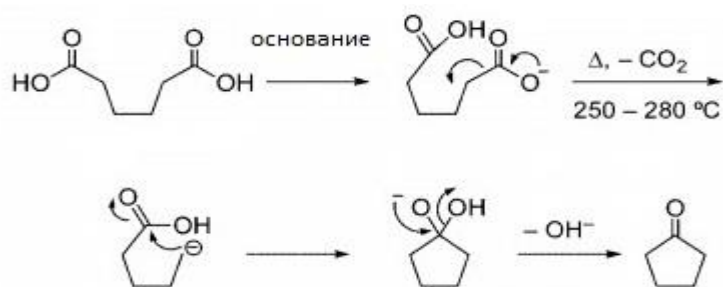


Рисунок 7 – Механизм реакции декарбоксилирования адипиновой кислоты

Модифицированный механизм, включающий декарбоксилирование и нуклеофильную атаку на недиссоциированную группу карбоновой кислоты согласованным образом изображен на рисунке 8. Субстрат адипиновой кислоты депротонируют основанием с получением моноадипата; этот карбоксилат отщепляет диоксид углерода при повышенных температурах, и полученный карбанион одновременно атакует вторую группу адипиновой кислоты с образованием депротонированного гидрата циклопентанона; последний разлагается на кетон и гидроксид-анион, который генерирует новый моноадипат, либо депротонированием адипиновой кислоты, либо путем регенерации основания [19].

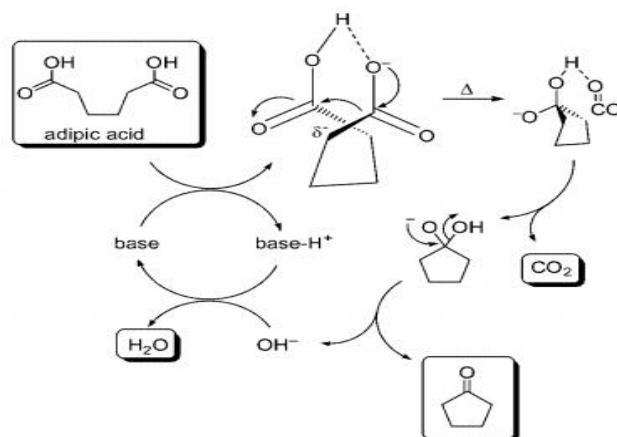


Рисунок 8 - Модифицированный механизм декарбоксилирования адипиновой кислоты

1.6 Применение продуктов реакции пиролиза адипината кальция – циклических кетонов

Циклопентанон - это циклический кетон, представляющий собой бесцветную жидкость с сильным характерным мятым запахом. Он также известен как циклопентанон, кетоциклопентан. Данное вещество представляет собой легковоспламеняющуюся жидкость, которая растворима в воде.

Циклопентанон является важным промежуточным продуктом при производстве каучука, инсектицидов, биологических и фармацевтических препаратов. Кетоциклопентан является прекурсором при синтезе ароматических веществ, например, жасмона. В фармацевтической промышленности он является прекурсором при производстве циклопентобарбитала – седативного средства. Циклопентанон также используется для производства циклопентамина, который является промежуточным веществом при синтезе фунгицидов, таких как пенцикурон.

Основным движущим фактором для производства циклопентанона является расширение фармацевтической промышленности в мировом масштабе. Ожидается, что в ближайшие годы растущий спрос на циклопентанон для производства различных препаратов, прекурсором которых он является, будет стимулировать спрос на данный циклический кетон. Кроме того, циклопентанон, находит применение в современной технике - используется в производстве гибких электронных дисплеев.

Таким образом, различные сегменты применения циклопентанона включают: фармацевтические препараты, биологические препараты, парфюмерию и ароматизаторы, пластификаторы, инсектициды, растворители, средства для удаления красок, лаков, накипи.

На мировом рынке в 2014 году наибольшей долей в общем объеме потребления циклопентанона обладал Азиатско-Тихоокеанский регион. Спрос на циклопентанон в основном обусловлен спросом со стороны Китая и

Северной Америки. Ожидается значительный рост спроса на данное вещество в период 2015 - 2020 г. вследствие универсальности и востребованности запаха жасмина [20].

Выводы по 1 разделу

Адипиновая кислота, содержащаяся в водно-кислом стоке производства капролактама, является ценным побочным продуктом, который можно использовать для дальнейшего органического синтеза. Циклопентанон – востребованный продукт на рынке, получение его пиролизом адипината кальция позволяет получить хорошие выходы с минимальным количеством примесей. Также циклопентанон является промежуточным веществом при синтезе фунгицидов, которые в свою очередь, являются препаратами для борьбы с грибковыми болезнями растений. Использование отходов производства капролактама позволяет снизить себестоимость основного продукта.

2 Экспериментальная часть

2.1 Постановка задачи экспериментальных исследований

Задачами экспериментальных исследований являются:

1. Изучение состава твердого остатка ВКС методом газовой хроматографии;
2. Получение кальциевой соли адипиновой кислоты в жидкой фазе;
3. Дериватографическое исследование адипината кальция;
4. Термическое разложение адипината кальция в кварцевом реакторе;
5. Хроматографическое исследование полученного жидкого продукта;
6. Составление материального и теплового балансов проведенного процесса;
7. Разработка промышленного способа получения циклопентанона с использованием ВКС производства капролактама;
8. Подбор подходящей печи для термического разложения адипината кальция;
9. Расчет основных размеров печи;
10. Предложение промышленного применения продукта пиролиза адипината кальция – циклопентанона.

2.2 Выделение адипиновой кислоты из водно-кислого стока декантированием водного слоя

На дне образца ВКС производства капролактама содержится нерастворимый осадок бледно-желтого цвета с характерным запахом. Данный осадок – это адипиновая кислота, которая образуется в результате одного из путей каскада побочных реакций окисления циклогексана, а именно по пути дальнейшего окисления циклогексанона с образованием 2-гидропероксициклогексанона, который разлагается до 6-оксогексановой

кислоты, из которой, в свою очередь, образуется адипиновая кислота. Наряду с адипиновой кислотой, в данном осадке содержатся и другие побочные продукты окисления циклогексана, такие как оксикапроновая кислота, янтарная кислота, глутаровая кислота, фталевая кислота, себациновая кислота, а также смолы сложного состава и вода. Для лабораторного исследования требуется отделить твердый осадок от жидкой части ВКС методом декантации. Осадок на дне ВКС, предоставленный на исследование ОХК «ЩекиноАзот», образован однородными хрупкими пластинами, которые легко декантируются. Эти пластины извлекают из жидкой части, измельчают в ступке, а затем сушат до постоянной массы при 100 °С. Наблюдают изменение цвета адипиновой кислоты из светло-желтого до белого. Масса полученного кристаллического вещества составляла 250 г.

2.3 Синтез из кристаллической адипиновой кислоты диметиладипинатов реакцией метилирования с диазометаном

Для опыта потребуется 55 мг исследуемой смеси, представляющую собой смесь химически чистых себациновой и адипиновой кислот. Возьмем навеску, массой 24,7 мг, себациновой кислоты, а также навеску адипиновой кислоты, массой 58 мг.

В два пенициллиновых флакона загрузим соответственно навеску исследуемого кристаллического вещества и смесь адипиновой и себациновой кислот. Растворим навески 3 мл диэтилового эфира.

Приготовим раствор диазометана. Для этого в круглодонную колбу емкостью 500 мл помещают 60 мл 50% водного раствора КОН и 200 мл диэтилового эфира. Смесь охлаждают до 5°С, после чего при взбалтывании прибавляют 20,6 г (0,2 моль) нитрозометилмочевины. Колбу присоединяют к обращенному вниз холодильнику, нижний конец которого снабжен алонжем, проходящим через резиновую пробку с двумя отверстиями и погруженным в 40 мл эфира, находящихся в конической колбе на 300 мл, охлаждаемой

смесью льда и соли. Отходящие газы проходят еще через одну ловушку с эфиром (40 мл), которая также охлаждается до температуры, ниже 0°C. Реакционную колбу погружают в водяную баню, нагретую до 50°C, и эфир в колбе доводят до кипения, причем время от времени колбу взбалтывают. Отгонку эфира прекращают, как только переходящий дистиллят станет бесцветным. В обоих приемниках с эфиром находятся от 5,3 до 5,9 г диазометана. Схема реакции получения диазоментана изображена на рисунке 9 [21].

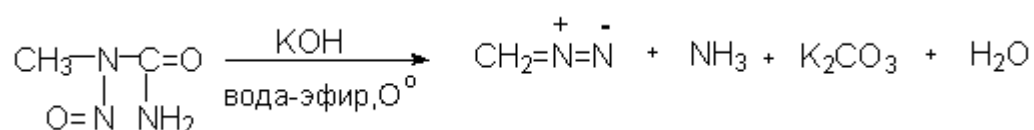


Рисунок 9 – Реакция получения диазометана

Переведем исследуемую смесь с предполагаемой адипиновой кислотой и искусственно созданную смесь адипиновой и себациновой кислоты в диметилвые эфиры, путем реакции метилирования диазометаном, так как чистые кислоты плохо поддаются хроматографированию. В пенициллиновые флаконы с исследуемой смесью и смесью себациновой и адипиновой кислот добавляют по 1 мл раствора диазометана 3 раза. Наблюдается выделение азота. Метилирование продолжают до прекращения выделения газа. Схемы реакций метилирования диазометаном изображены на рисунке 10 [22].

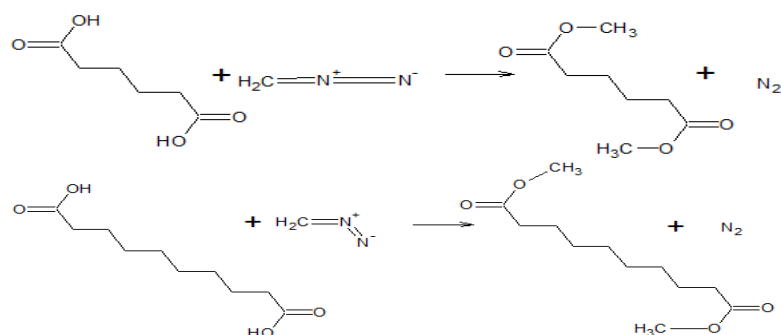
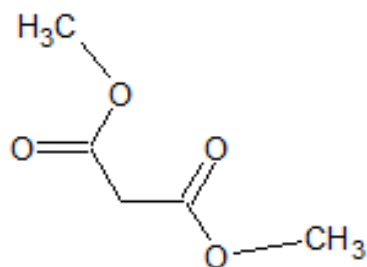


Рисунок 10 – Реакции метилирования диазометаном

2.4 Хроматографический анализ полученных эфиров

Чтобы определить содержание адипиновой кислоты в исследуемой смеси и наличие в ней примесей проводят хроматографирование методом внутреннего стандарта. В газовый хроматограф «Кристаллюкс 4000М» с пламенно-ионизационным детектором (капиллярная колонка, газ - носитель - гелий, кварц, DB-WAX (ПЭГ), 30 м/0,32 мм/0,5 μm , максимальная температура термостата 240°C) вводят раствор диметилмалоната, формула которого изображена на рисунке 11:



Диметилмалонат

Рисунок 11 – Формула диметилмалоната

Время удерживания составило 7,27 мин. Далее в хроматограф загружают раствор искусственно созданной смеси кислот. Время удерживания диметиладипината составило 11,01 мин. Время удерживания диметилового эфира себаценовой кислоты составило 17,30 минут. Затем в хроматограф загружают раствор исследуемой смеси. Опыт показывает, что в исследуемой смеси содержится не менее 98,5% адипиновой кислоты. Хроматограмма изображена на рисунке 12.

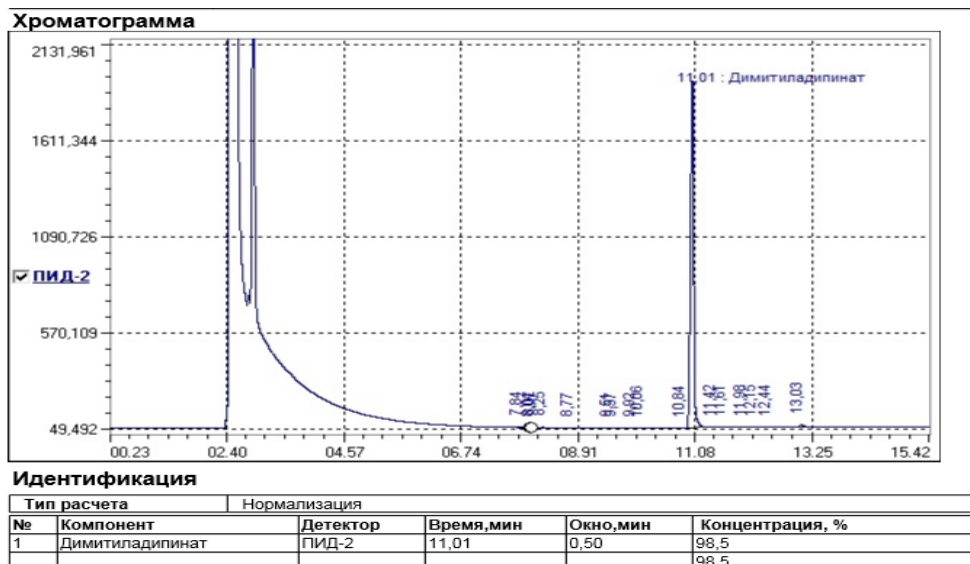


Рисунок 12 – Хроматограмма определения содержания диметиладипината

2.5 Получение кристаллического адипината кальция моногидрата

Для синтеза необходимо составить сводку физико-химических свойств реагентов и продуктов [23].

В таблице 4 отображены некоторые физико-химические свойства адипината кальция.

Таблица 4 – Физико-химические свойства адипината кальция

Свойство	Значение
Химическая формула	$C_6H_8O_4 Ca$
Молекулярная масса, г/моль	184.20300
Плотность, г/см ³	2,74
Температура кипения	338,5 °С при 1 атм
Температура вспышки	172,7 °С
Растворимость в воде при 25 °С	0,001 г

В таблице 5 отображены некоторые физико-химические свойства адипиновой кислоты.

Таблица 5 – Физико-химические свойства адипиновой кислоты

Свойство	Значение
Химическая формула	$C_6H_{10}O_4$
Молекулярная масса, г/моль	146,14
Плотность, г/см ³	1,36
Температура кипения	265 (при 100 мм рт. ст.) °C
Температура плавления	153 °C
Температура разложения	210-240 °C
Растворимость в воде	1,44 г/100 г (15 °C); 5,12 г/100 г (40 °C); 34,1 г/100 г (70 °C)
Константа диссоциации кислоты pKa	K1 $3,7 \cdot 10^{-5}$; K2 $0,53 \cdot 10^{-5}$

В таблице 6 отображены некоторые физико-химические свойства хлорида кальция.

Таблица 6 – Физико-химические свойства хлорида кальция

Свойство	Значение
Химическая формула	$CaCl_2$
Молекулярная масса, г/моль	110,98
Плотность, г/см ³	2,15
Температура кипения	1935 °C
Температура плавления	772 °C
Растворимость в воде	74,5 г/100 мл

В таблице 7 отображены некоторые физико-химические свойства гидроксида натрия.

Таблица 7 – Физико-химические свойства гидроксида натрия

Свойство	Значение
Химическая формула	$NaOH$
Молекулярная масса, г/моль	39,997
Плотность, г/см ³	2,13
Температура кипения	1403 °C
Температура плавления	323 °C
Растворимость в воде	108,7 г/100 мл

К раствору 182,5 г (1,25 мол.) адипиновой кислоты в 937,5 мл воды (рН = 2,0) при 70 °С прибавляют порциями 100 г (2,5 мол.) гидроксида натрия и доводят рН раствора до 7,0 добавлением щелочи. Реакционную смесь перемешивают 30 минут, прибавляют раствор 138,75 г (1,25 мол.) хлорида кальция в 625 мл воды при 70 °С, выдерживают 40 минут и охлаждают до 50°С. Выпавшие кристаллы фильтруют, промывают холодной водой, ацетоном (от оставшейся адипиновой кислоты) и сушат. Масса полученного сухого продукта составляет 171,38 г. Уравнение реакции изображено на рисунке 13 [24]:

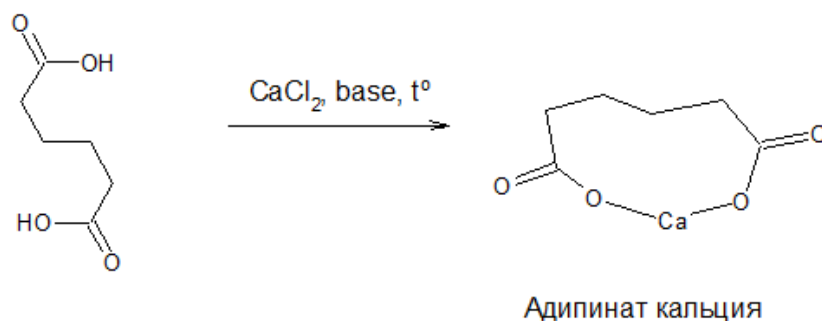


Рисунок 13 – Получение адипината кальция

2.6 Исследование адипината кальция дериватографическим методом

Опыт был проведен на дериватографе Shimadzu DTG-60/60H с использованием алюминиевых кювет. Образец, массой 3,444 мг загружают в кювету, а затем кювету переносят в лоток для установки образца. Максимальная температура нагрева прибора составила 500 °С. Полученная дериватограмма изображена на рисунке 14.

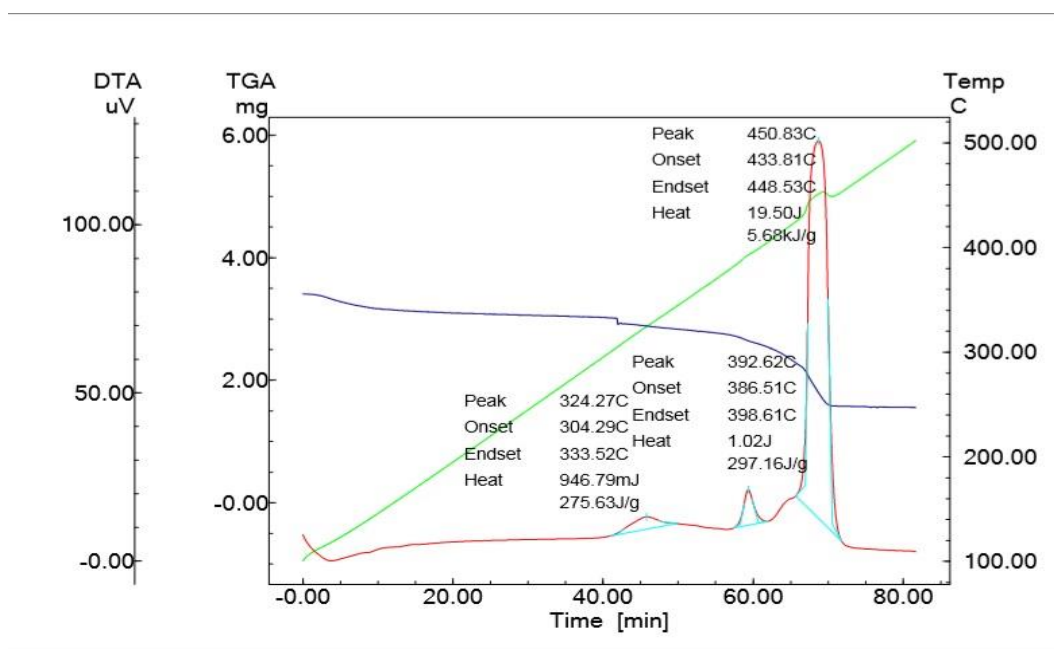


Рисунок 14 – Дериватограмма разложения адипината кальция

Реакция разложения адипината кальция в дериватографе изображена на рисунке 15:

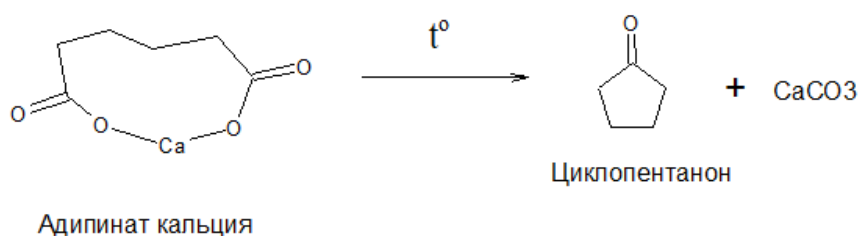


Рисунок 15 – Реакция разложения адипината кальция

В результате данной работы выявили, что для разложения адипината кальция требуется температура 400 °С и выше. Тепловой эффект реакции разложения составляет 5,68 кДж/г, что означает, что реакция эндотермическая.

2.7 Пиролиз адипината кальция в кварцевой печи с получением циклопентанона

Исследование проводилось с использованием кварцевого реактора, представляющего собой полую цилиндрическую емкость. В реактор поместили 27,07 г адипината кальция, затем кварцевый реактор поместили в электрическую печь для достижения необходимой температуры, которая составляет 600 °С. К реактору присоединят холодильник, а к холодильнику присоединяют аллонж. В качестве приемника жидкого продукта использовали коническую колбу. Образование капель на аллонже прекращается по истечении 4 часов. В конической колбе образовались две несмешивающиеся жидкости с характерным запахом: светло-желтая (предполагаемый технический циклопентанон) с вкраплениями воды. В реакторе осталась твердая часть, которая представляет собой черный порошок. Масса жидкого продукта на выходе составила 6,47 г, а масса твердого – 17,36 г.

После проведения реакции циклизации Ружички продукт хроматографировали. Сначала в хроматограф вводили чистый циклопентанон для идентификации времени удерживания. Хроматограмма для чистого циклопентанона изображена на рисунке 16.

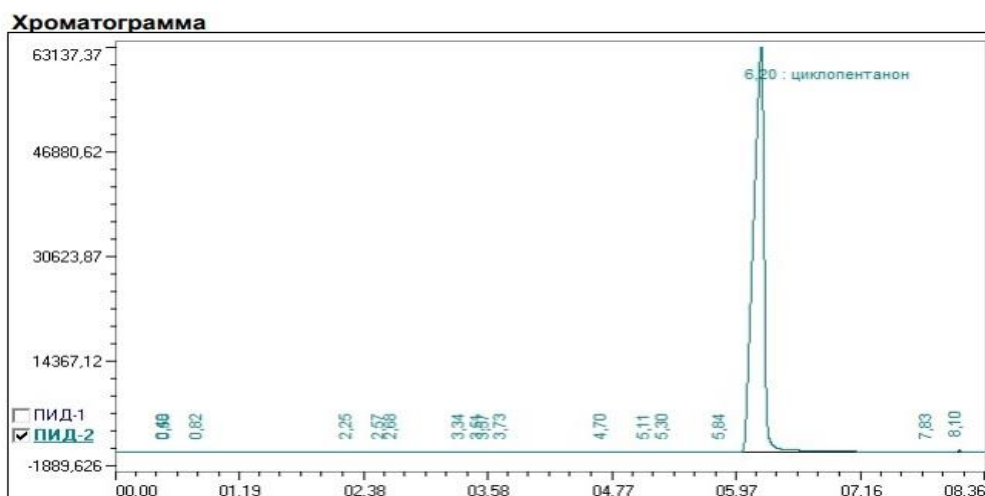


Рисунок 16 – Хроматограмма чистого цикlopентанона

Чистота стандартного образца циклопентанона составляет 99,6%, его время удерживания составляет 6,20 мин. Затем в хроматограф вводят исследуемый образец. Хроматограмма исследуемого образца изображена на рисунке 17.

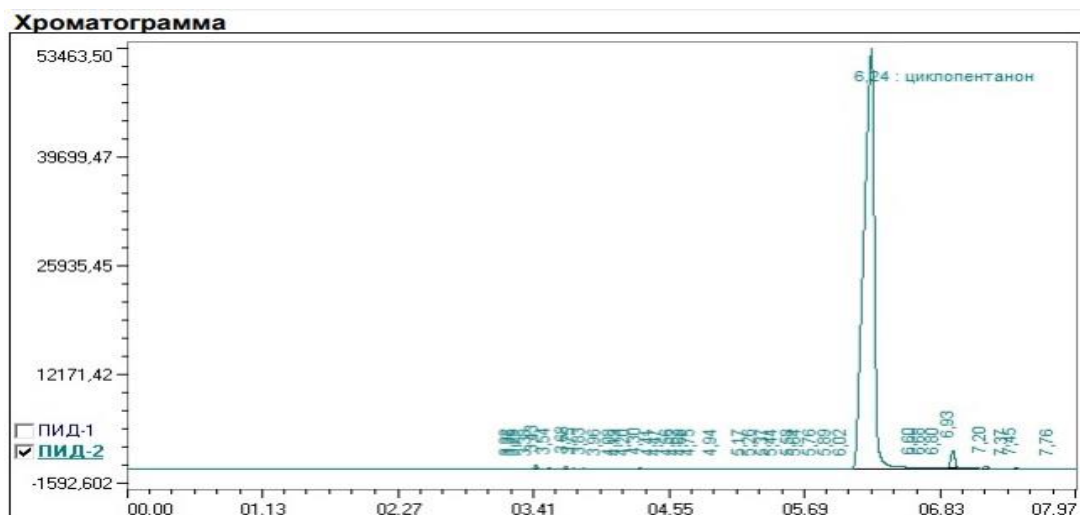


Рисунок 17 – Хроматограмма исследуемого образца

Время удерживания технического образца циклопентанона составляет 6,24 минуты. Разница между временами удерживания стандартного образца и технического может быть обусловлена наличием примесей во втором. Чистота технического циклопентанона составляет 96,4%.

Выход циклопентанона составил 50,5% от теоретического.

2.8 Расчет материального баланса получения адипината кальция

2.8.1 Расчет выхода продукта реакции

Количество загруженного адипината кальция:

$$n(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4\text{Ca}) = \frac{27,07}{184} = 0,1471 \text{ моль}$$

Масса теоретическая циклопентанона:

$$m(C_5H_8O) = 0,1471 \cdot 84 = 12,3580 \text{ г}$$

Практическая масса жидкой части:

$$m(C_5H_8O)_{\text{тех}} = 6,47 \text{ г}$$

По хроматограмме установлено, что в жидкой части содержится 96,4% циклопентанона. Масса циклопентанона в жидкой части:

$$m(C_5H_8O)_{\text{практ}} = 6,47 \cdot 0,964 = 6,237 \text{ г}$$

Выход циклопентанона в процентах от теоретического:

$$\eta(C_5H_8O) = \frac{6,237}{6,47} \cdot 100 = 50,5\%$$

2.8.2 Составление материального баланса

Рассчитаем математический баланс на тонну готовой продукции:

Примем, что приход жидкой части после пиролиза адипината кальция составляет 1000 кг/ч.

Тогда приход циклопентанона составляет:

$$G(C_5H_8O) = 1000 \text{ кг/ч} \cdot 0,964 = 964 \text{ кг/ч}$$

Теоретический приход циклопентанона составляет:

$$G(C_5H_8O)_{\text{теор}} = \frac{964 \text{ кг/ч}}{0,505} = 1908,91 \text{ кг/ч}$$

Количество вещества циклопентанона:

$$n(C_5H_8O)_{\text{теор}} = \frac{1908,91 \text{ кг/ч}}{84 \text{ кг/кмоль}} = 22,73 \text{ кмоль/ч}$$

Загрузка адипината кальция:

$$G(C_6H_8O_4Ca) = 22,73 \text{ кмоль/ч} \cdot 184 \text{ кг/кмоль} = 4181,42 \text{ кг/ч}$$

Моли непрореагировавшего адипината кальция:

$$n(C_6H_8O_4Ca)_{\text{ост}} = 22,73 - \left(\frac{(1000 \text{ кг/ч} \cdot 0,964)}{84 \text{ кг/кмоль}} \right) = 11,25 \text{ кмоль/ч}$$

Приход непрореагировавшего адипината кальция:

$$G(C_6H_8O_4Ca)_{\text{ост}} = 11,25 \text{ кмоль/ч} \cdot 184 \text{ кг/кмоль} = 2069,80 \text{ кг/ч}$$

Приход карбоната кальция:

$$G(CaCO_3) = 11,4762 \text{ кмоль/ч} \cdot 100 \text{ кг/кмоль} = 1147,62 \text{ кг/ч}$$

Определим расход примесей:

$$G(\text{прим}) = 1000 \text{ кг/ч} - 964 \text{ кг/ч} = 36 \text{ кг/ч}$$

Результаты расчета сведем в таблицу 8.

Таблица 8 – Материальный баланс на тонну готового продукта

ПРИХОД		РАСХОД	
Статьи прихода	кг/ч	Статьи расхода	кг/ч
$C_6H_8O_4Ca$	4181,424	C_5H_8O	964
Примеси	36	Примеси	36
		$CaCO_3$	1147,619
		$C_6H_8O_4Ca$	2069,805
ВСЕГО:	4217,424	ВСЕГО:	4217,424

2.9 Расчет теплового баланса получения адипината кальция

Количество теплоты рассчитываем по формуле 3 [25]:

$$Q = c \cdot m \cdot T, \quad (3)$$

где Q – количество теплоты, кДж/ч;

c – удельная теплоемкость вещества, кДж/кг·К;

T – температура вещества, К; m – расход вещества, кг/ч.

Температура на входе в реактор равна 873 К. Температура на выходе из реактора равна 923 К.

Составим краткую сводку справочных данных по теплоемкостям некоторых веществ, сведя их в таблицу 9. Данные по удельным теплоемкостям взяты из источника [26].

Таблица 9 – Данные по удельным теплоемкостям веществ, участвующих в реакции

Название вещества	Теплоемкость, кДж/кг·К
Адипинат кальция	2,730
Карбонат кальция	1,624
Циклопентанон	1,217

Количество теплоты, поступающее с потоком адипината кальция:

$$\begin{aligned} Q(C_6H_8O_4Ca) &= c(C_6H_8O_4Ca) \cdot m(C_6H_8O_4Ca) \cdot T = \\ &= 2,730 \cdot 4181,424 \cdot 873 = 9965546,01 \text{ кДж/ч} \end{aligned}$$

Количество теплоты, уходящее с карбонатом кальция:

$$\begin{aligned} Q(CaCO_3) &= c(CaCO_3) \cdot m(CaCO_3) \cdot T = 1,624 \cdot 1147,619 \cdot 923 = \\ &= 1720225,795 \text{ кДж/ч} \end{aligned}$$

Количество теплоты, уходящее с циклопентанонем:

$$\begin{aligned} Q(C_5H_8O) &= c(C_5H_8O) \cdot m(C_5H_8O) \cdot T = 1,217 \cdot 964 \cdot 923 = \\ &= 1082852,524 \text{ кДж/ч} \end{aligned}$$

Количество теплоты, уходящее с непрореагировавшим адипинатом кальция:

$$\begin{aligned} Q(C_6H_8O_4Ca) &= C(C_6H_8O_4Ca) \cdot m(C_6H_8O_4Ca) \cdot T = 2,730 \cdot 2069,805 \cdot 923 = \\ &= 5215473,941 \text{ кДж/ч} \end{aligned}$$

Реакция разложения адипината кальция идет по уравнению, изображенному на рисунке 18.

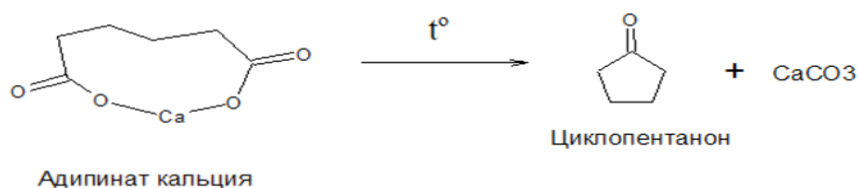


Рисунок 18 – Реакция разложения адипината кальция

По данным дериватографического исследования тепло эндотермической реакции составило 5,68 кДж/ч, а в пересчете на массовый приход адипината кальция 23750,49 кДж/ч. Сведем полученные данные в таблицу 10.

Таблица 10 – Тепловой баланс процесса разложения адипината кальция

ПРИХОД		РАСХОД	
Статьи прихода	кДж/ч	Статьи расхода	кДж/ч
Адипинат кальция	9965546	Карбонат кальция	1720226
ВСЕГО:	9965546	Циклопентанон	1082853
		Непрореагировавший адипинат кальция	5215474
		Тепло реакции	23750,5
		Потери	1923243
		ВСЕГО:	9965546

Потери составляют 19% от прихода.

2.10 Предложение квалифицированного способа использования водно – кислых стоков ОХК «Щекино – Азот»

В приложенных рисунках А.1 и А.2 изображены принципиальные технологические схемы выделения адипиновой кислоты из ВКС. Наиболее доступным и дешевым способом является метод выделения адипиновой кислоты из ВКС путем двухстадийной обработки ее 30%-ным раствором пероксида водорода в реакторах с мешалкой и рубашкой.

Основываясь на принципиальной технологической схеме двухстадийного выделения адипиновой кислоты с помощью пероксида водорода, допустимо составить технологическую схему дальнейшей

дериватизации адипиновой кислоты, а затем и схему разложения ее кальциевой соли.

Общая предлагаемая принципиальная схема квалифицированного использования водно – кислых стоков ОХК «ЩекиноАзот» изображена в приложенном рисунке А.4.

ВКС производства капролактама поступает в реактор периодического действия 1, снабженный теплообменной рубашкой и мешалкой, куда также направляют 30%-ый водный раствор пероксида водорода. Реакционная смесь нагревается до 100 °С. Далее реакционная смесь охлаждается до 20-25 °С, из нее выпадают кристаллы адипиновой кислоты, которые фильтруются в фильтре 3. Адипиновая кислота-сырец поступает на вторую стадию выделения в реактор 2, который так же снабжен теплообменной рубашкой и мешалкой, где нагревается до 100 °С и снова охлаждается до 20-25 °С. Осадок адипиновой кислоты фильтруется в фильтре 4.

Кристаллическая адипиновая кислота направляется в реактор 5, который снабжен рубашкой и мешалкой, нагревающим смесь до 70 °С. В реактор 5 также поступают потоки растворов хлорида кальция и щелочи.

Полученный продукт проходит фильтр 11. Отфильтрованный осадок направляется в сушильный аппарат 10, где выпаривается вода. Реакционная масса из сушильного аппарата подается в барабанную печь 6 на пиролиз. Нагревание в печи происходит за счет воздуха, который насосом 12 подается во вращающийся барабан противотоком. Максимальная температура в печи 650 °С. Газообразный продукт направляется в конденсационно – холодильную систему 7, а сухой остаток удаляется из печи. Газообразная смесь, пройдя конденсационно – холодильную систему, направляется в сборник – сепаратор 9, где отделяется примеси от циклопентанона. В газожидкостных сепараторах 8 происходит разделение жидкой и газообразной фаз, жидкая направляется обратно в сборник, а газообразная на очистку [27].

2.11 Подбор подходящей печи пиролиза адипината кальция и расчет ее основных размеров

Для данного процесса подходит такой аппарат, как барабанная вращающаяся печь. Барабанная вращающаяся печь представляет собой цилиндрическую, горизонтально размещенную камеру, которая вращается вокруг своей оси. При вращении происходит перемешивание сырья внутри печи, а также его транспортировка, для этого цилиндрическую камеру устанавливают под небольшим наклоном. Сырье подается сверху и медленно опускается вниз, подвергаясь нагреванию горячими газами, которые проходят снизу-вверх или идут в том же направлении (прямоточные печи или противоточные). Топливом для барабанной печи чаще всего служит природный газ [28].

2.11.1 Определение геометрических размеров печи на основе принятых методов расчета.

Формулы для представленных ниже расчетов были заимствованы из источника [29].

Определим суточную производительность:

$$G_T = \frac{24 \cdot G_{C_6H_8O_4Ca}}{1000} = \frac{24 \cdot 4181,424}{1000} = 100,35 \text{ т/сутки}$$

Диаметр барабана:

$$D = 0,4542 \cdot G_T^{0,34} = 0,4542 \cdot 100,35^{0,34} = 2,18 \text{ м.}$$

Длина барабана:

$$L = 2,59 \cdot G_T^{0,447} = 2,59 \cdot 100,35^{0,447} = 20,32 \text{ м}$$

2.11.2 Определение геометрических размеров при помощи отношения L/D

Задаёмся $L/D=10$, $L=10D$.

Диаметр и объем барабана определим по формулам 4,5 [29]:

$$D = \sqrt[3]{\frac{V_{\text{аппарата}}}{2,5 \cdot \pi}}, \quad (4)$$

$$V_{\text{аппарата}} = \frac{G_{\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4\text{Ca}} \cdot \tau}{\rho \cdot \varphi}, \quad (5)$$

где τ - время процесса разложения, 4 часа;

ρ_m – плотность материала, 2721 кг/м³;

φ - коэффициент заполнения аппарата, 0,2.

$$V_{\text{аппарата}} = \frac{4181,42 \cdot 4}{2721 \cdot 0,2} = 30,73 \text{ м}^3$$

$$D = \sqrt[3]{\frac{30,73}{2,5 \cdot \pi}} = 1,58 \text{ м.}$$

Тогда имеем:

$$L = 10 \cdot 1,58 = 15,8 \text{ м.}$$

Принимаем $D=1,6$ м и $L=16$ м.

Конструкционная схема барабанной печи изображена на приложенном рисунке А.3.

2.11.3 Определение мощности

Определим число оборотов барабана:

$$n = \frac{0,06 \div 0,13}{\sqrt{D}} = \frac{0,06 \div 0,13}{\sqrt{1,6}} = 0,36 \text{ об/с}$$

Принимаем, что $n = 0,4$ об/с.

Мощность для вращения барабана:

$$N = 0,0013 \cdot D^3 \cdot L \cdot \rho \cdot n \cdot \varphi = 0,0013 \cdot 1,6^3 \cdot 16 \cdot 2721 \cdot 0,4 \cdot 0,2 = 18,5 \text{ кВт}$$

2.12 Предложение промышленного применения продукта пиролиза адипината кальция – циклопентанона

Циклопентанон представляет собой циклический кетон, который в современной промышленности является востребованным синтоном для производства лекарственных препаратов, инсектицидов, пестицидов, фунгицидов различного строения, ароматических композиций на основе запаха жасмина, а также циклопентанон используется в качестве апротонного растворителя, мономера при производстве высокомолекулярных соединений, в производстве каучуков.

Промышленное применение циклопентанона находится в производстве такого продукта, как γ -валеролактон. Данное вещество является востребованным на современном рынке мономером, при полимеризации которого образуется биоразлагаемый полимер. Также циклопентанон сам имеет свойство полимеризоваться с образованием поликетонов – термопластичных полимеров [30].

Свое применение циклопентанон также находит в производстве глутаровой кислоты, а также себаценовой кислоты, которая используется для производства нейлона-6, 10 [31].

Циклопентанон используется в синтезе присадок к дизельному топливу, а именно, посредством альдольной конденсации воды и циклопентанона, получают 5-гидроксиметилфурфурол. Конечными

продуктами альдольной конденсации фурфурола и 5-гидроксиметилфурфурола являются соответствующие димеры, что позволяет получить после последующей стадии гидрирования диалкилциклопентановый тип дизельного или реактивного топлива, имеющего в своем составе молекулы C15 или C17 [32].

Выводы по 2 разделу

Доказано, что в твердом остатке ВКС содержится до 94% ценного органического побочного продукта – адипиновой кислоты. Из полученного продукта был синтезирован адипинат кальция. Исследована термостабильность адипината кальция на дериватографе, в следствии чего выявлена начальная температура его разложения. Проведен пиролиз адипината кальция в кварцевом реакторе. В результате опыта был рассчитан выход продукта реакции, материальный и тепловой балансы установки пиролиза. Был предложен квалифицированный способ использования водно – кислых стоков производства капролактама с получением в качестве целевого продукта циклопентанона. Разработана принципиальная технологическая схема производства циклопентанона. Подобрана и рассчитана барабанная вращающаяся печь, ее основные конструкторские значения.

Заключение

В данной бакалаврской работе был проведен хроматографический анализ твердого остатка образца водно – кислого стока (ВКС), предоставленного ОАО «ЩекиноАзот».

Выявлено, что в твердом остатке ВКС содержится до 94% адипиновой кислоты. Из полученной технической адипиновой кислоты была синтезирована ее кальциевая соль – адипинат кальция.

Проведено исследование термостабильности адипината кальция с помощью дериватографа Shimadzu DTG-60/60H. Показано, что для разложения адипината кальция требуется температура 400 °С и выше.

Экспериментально доказана возможность получения пиролизом адипината кальция цикlopентанона в кварцевом реакторе. По результатам данного синтеза был рассчитан выход продукта реакции, материальный и тепловой балансы.

По результатам научно-исследовательской работы был предложен квалифицированный способ использования водно – кислых стоков производства капролактама с получением в качестве продукта цикlopентанона.

Проведено исследование научной литературы, чтобы показать, насколько широкое применение имеет цикlopентанон в современной промышленности. Он является востребованным прекурсором для производства лекарственных препаратов, инсектицидов, пестицидов, фунгицидов различного строения, используется как апротонный растворитель, как мономер при производстве высокомолекулярных соединений, в производстве каучуков.

Разработана принципиальная технологическая схема производства цикlopентанона, используя ВКС производства капролактама. Подобрана и рассчитана барабанная вращающаяся печь пиролиза адипината кальция, ее основные конструкторские параметры.

Список используемых источников

1. 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
2. Сумарченкова И.А., Изучение методов переработки отходов производства капролактама: дис. канд. хим. наук. – Самара, 2005. 114 с.
3. Производство капролактама/ Под ред. В.И. Овчинникова, В.Р. Ручинского.-М.: Химия, 1977.
4. Бадриан, А.С. Производство капролактама/А.С. Бадриан, Ф.Г. Кокоулин, [и д.р.] / под редакцией В.И. Овчинников, В.Р. Ручинский – М.: Химия, 1977. 264с.
5. 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. 213 с.
6. А.И. Егоров Способ выделения адипиновой кислоты из водно-кислого стока – Кемерово: Кузбасский гос. тех. ун-т имени Т.Ф. Горбачёва, 2018. 4 с.
7. Котельникова Т.С. Оценка путей образования побочных сложноэфирных продуктов в процессе жидкофазного окисления циклогексана – Кемерово: Кузбасский гос. тех. ун-ет имени Т.Ф. Горбачёва, 2009. 22 с.
8. Фурман М.С., Гольдман А.М. Производство циклогексанона и адипиновой кислоты окислением циклогексана. М.: Химия, 1967. 240 с.
9. Дружинина Ю.А., Глазко И.Л., Леванова С.В. Переработка капролактамсодержащих стоков в адипиновую кислоту. Экология и промышленность России. 2008. ноябрь. 9 с.

10. Gedam, N., Neti, N. R., & Kashyap, S. M. Treatment of Recalcitrant Caprolactam Wastewater Using Electrooxidation and Ozonation. Wastewater Technology Division, National Environmental Engineering Research Institute, Nagpur, India. 2013. pp 19.
11. А.И. Егоров, Производство адипиновой кислоты - Кемерово: Кузбасский гос. тех. ун-т имени Т.Ф. Горбачёва, 2015. 111-116 с.
12. А.А. Соколова, И.Л. Глазко, Е.А. Мартыненко, С.В. Леванова, А.Б. Соколов, Выделение адипиновой кислоты из водно-кислых стоков производства капролактама - Самара. Самар. гос. техн. ун-т; 2013. 78 - 81 с.
13. Система термического анализа TA-60WS. Руководство по эксплуатации. Корпорация Шимадзу, Киото, Япония. 2010. 52 с.
14. Хлесткин Р.Н., Валеев Я.Х. Термогравиметрическое исследование 2. солей карбоновых кислот. // Башкирский химический журнал. – Уфа. – 2011. – Т. 18, №2. – С. 60 – 62.
15. Дж. Робертс, М. Касерио Основы органической химии. Т. 1. М.: Мир, 1978. –844 с.
16. Писаренко А.П., Хавин З.Я. Курс органической химии. М.: Высшая школа, 1964. –531 с.
17. Платэ А.Ф., Синтез органических препаратов. Сборник 2, М.: Иностранная литература, 1949. -655с.
18. Писаренко А.П., Хавин З.Я., Курс органической химии. М.: Высшая школа, 1964. –531 с.
19. H. Kwart, K. King, in The Chemistry of Carboxylic Acids and Esters (Ed.: Saul Patai), John Wiley & Sons, London, 1969, pp. 362–370.
20. Li, M., Zhang, J., Huang, K., Li, S., Jiang, J., Xia J., Mixed calcium and zinc salts of dicarboxylic acids derived from rosin and dipentene: preparation and thermal stabilization for PVC. RSC Adv., Institute of Chemical Industry of Forestry Products, China, 2014, pp. 4.
21. Платэ А.Ф., Синтез органических препаратов. Сборник 3, М.: Иностранная литература, 1952. -581 с.

22. Платэ А.Ф., Синтез органических препаратов. Сборник 4, М.: Иностранная литература, 1953. -659 с.
23. К.П. Мищенко, А.А. Равдель, седьмое издание: «Краткий справочник физико-химических величин» Л.: Химия, 1974 г. – 200 с.
24. Платэ А.Ф., Синтез органических препаратов. Сборник 5, М.: Иностранная литература, 1954. -90 с.
25. Бесков, С.Д. Технохимические расчеты / С.Д. Бесков. – М.: Высшая школа, 1965. – 519с.
26. Вагафтик, Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей/ Н.Б. Варгафтик. 2-е издание, переработанное и дополненное. – М.: Наука, 1972. – 721 с.
27. Борисов, Г.С. Основные процессы и аппараты химической технологии: Пособие по проектированию / Г.С. Борисов, В.П. Брыков [и д.р.] / под редакцией Ю.И.Дытнерского, 2-е издание, перераб. и дополн. – М.: Химия, 1991. – 496 с.
28. Игнатович, Э. Химическая техника. Процессы и аппараты. Часть 1-3/Э. Игнатович. – М.: Техносфера, 2007. – 656с
29. Лащинский, А.А. Основы конструирования и расчеты химической аппаратуры / А.А. Лащинский, А.Р. Толчинский. – Л.: Машиностроение, 1970. – 752 с.
30. Карбонильные соединения в синтезе гетероциклов: К82 Сб. науч. тр. / Под ред. проф. А.П.Кривенько. – Саратов: Изд-во «Научная книга», 2008. – 324 с.
31. Renz, M., & Corma, A. (2004). Ketonic Decarboxylation Catalysed by Weak Bases and Its Application to an Optically Pure Substrate, European Journal of Organic Chemistry, Spain, 2004, pp. 2036–2039.
32. Hronec, M., Fulajtárova, K., Liptaj, T., Štolcová, M., Prónayová, N., & Soták, T. Cyclopentanone: A raw material for production of C15 and C17 fuel

precursors. Slovak University of Technology, Radlinske'ho 9, 812 37 Bratislava, Slovakia, 2014, pp. 291–299.

Приложение А

Принципиальные схемы технологических процессов

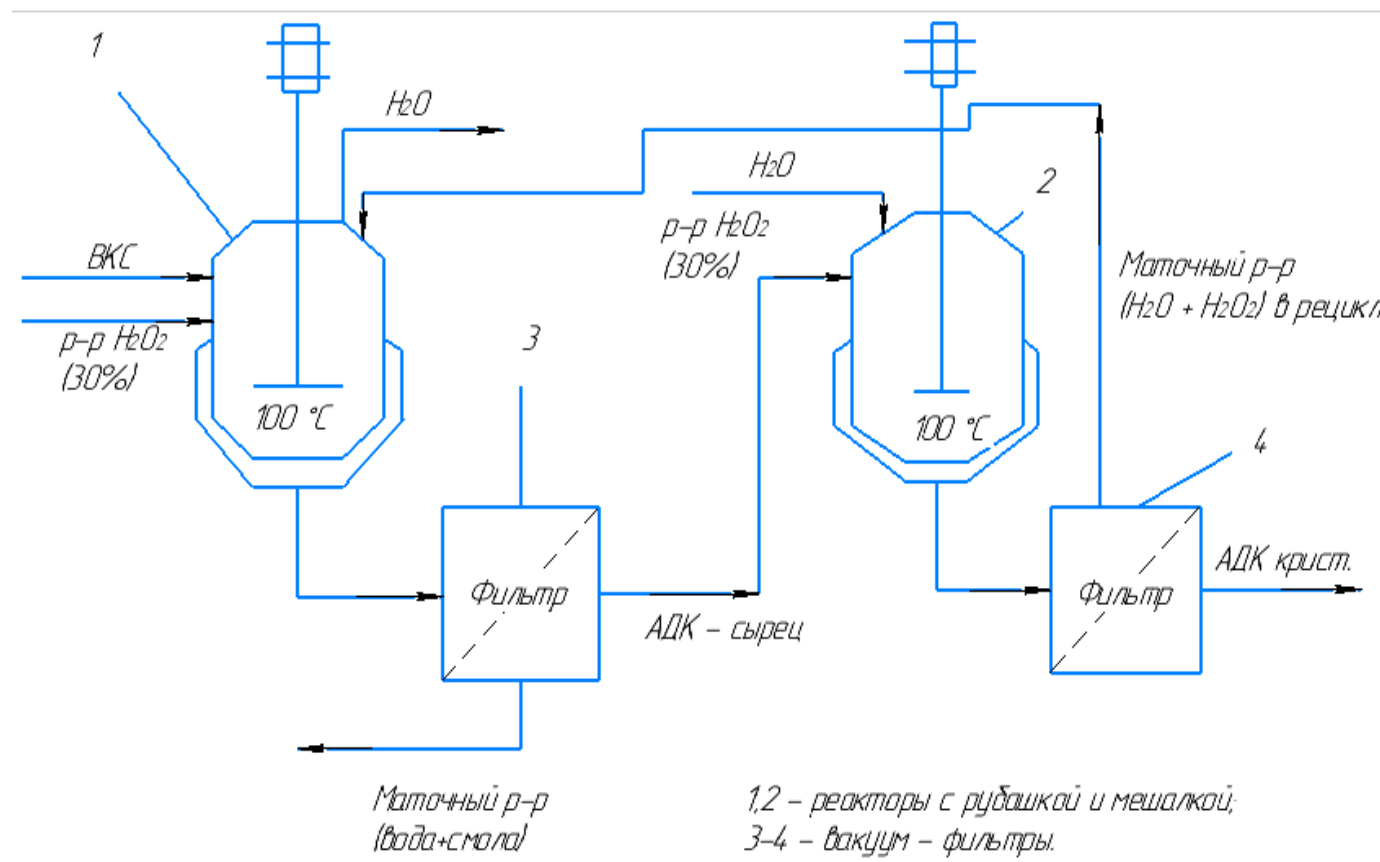


Рисунок А.1 – Принципиальная технологическая схема выделения адипиновой кислоты из ВКС

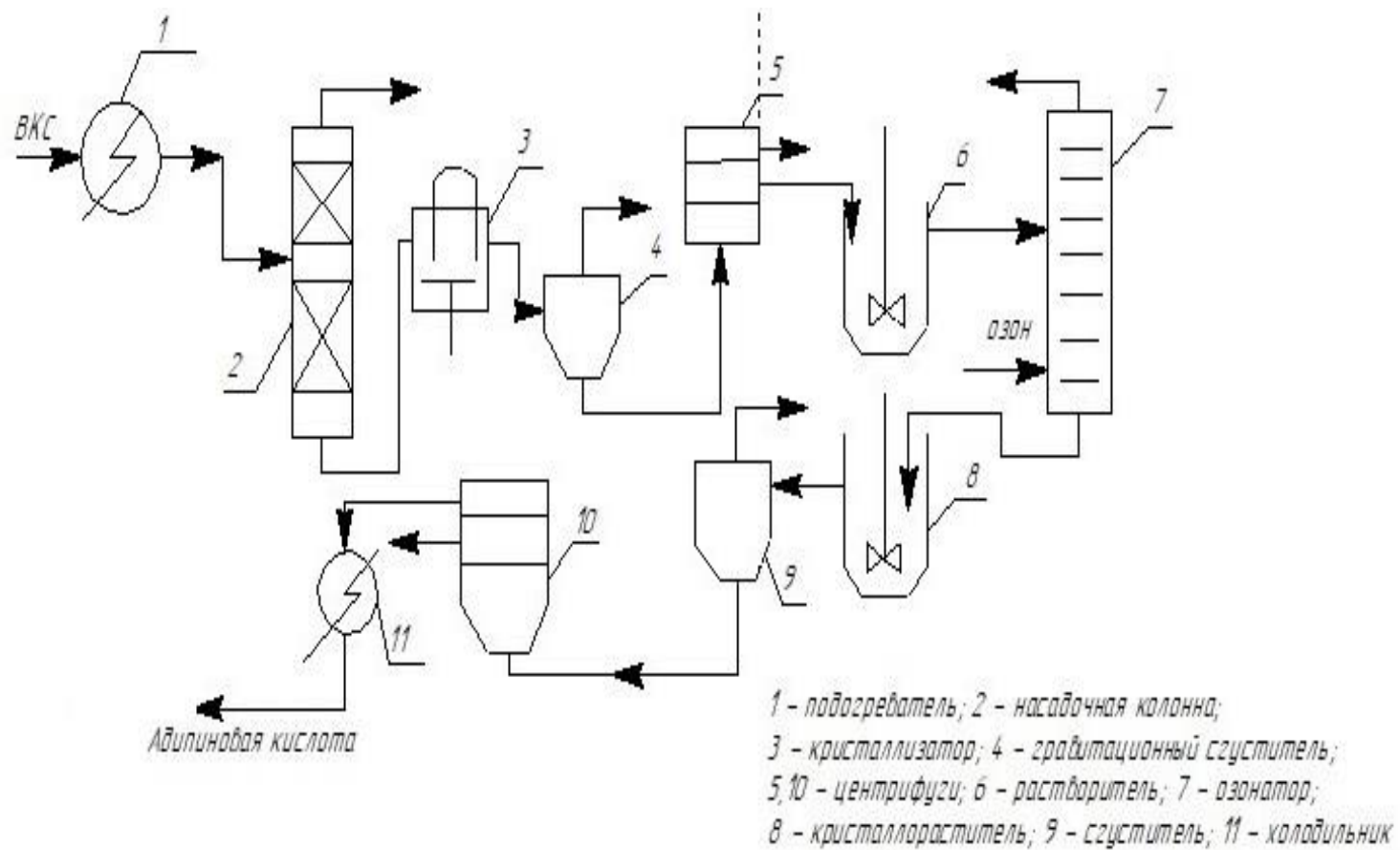


Рисунок А.2 – Принципиальная технологическая схема использования метода озоноллиза

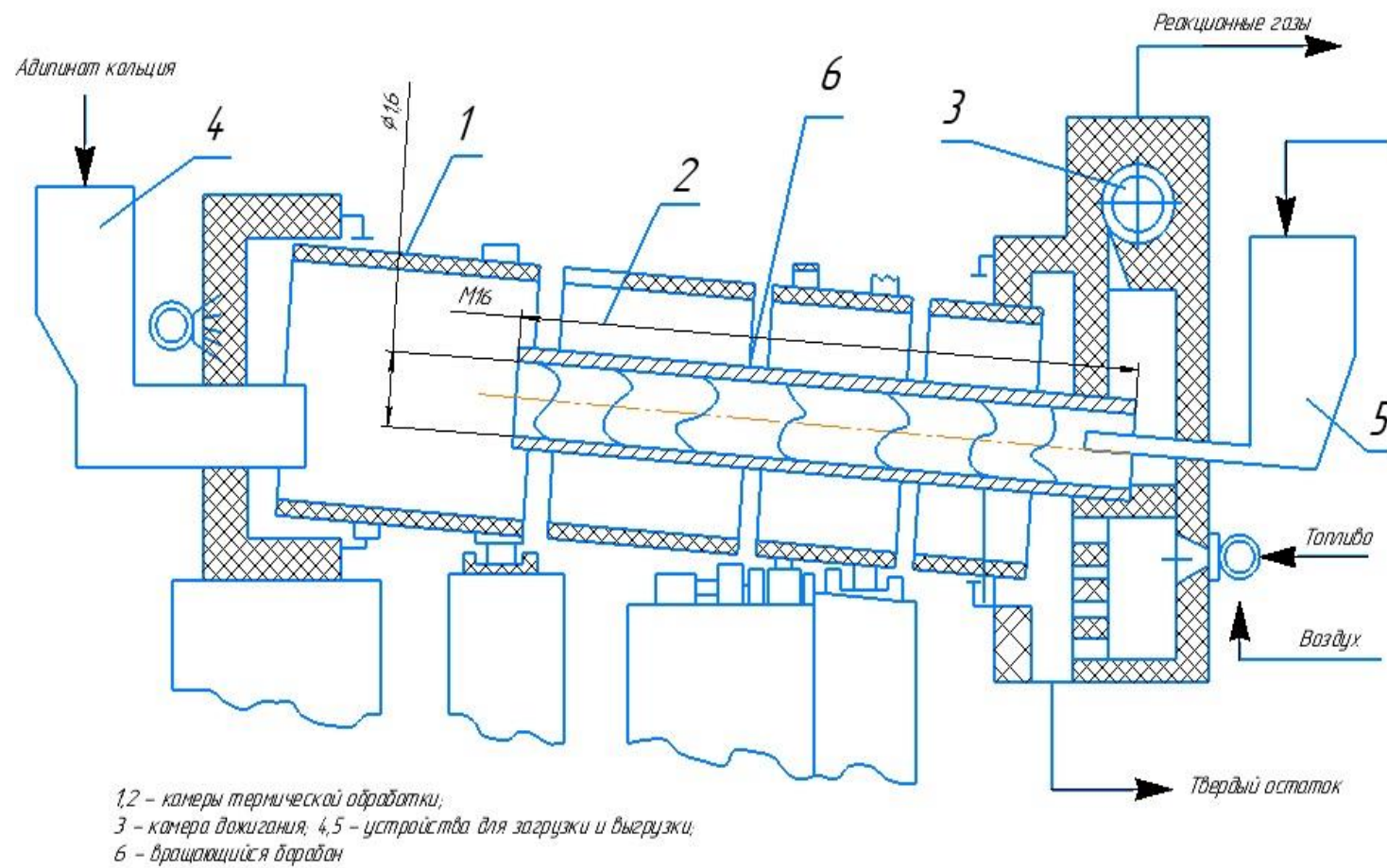


Рисунок А.3 – Конструкционная схема печи пиролиза адипината кальция

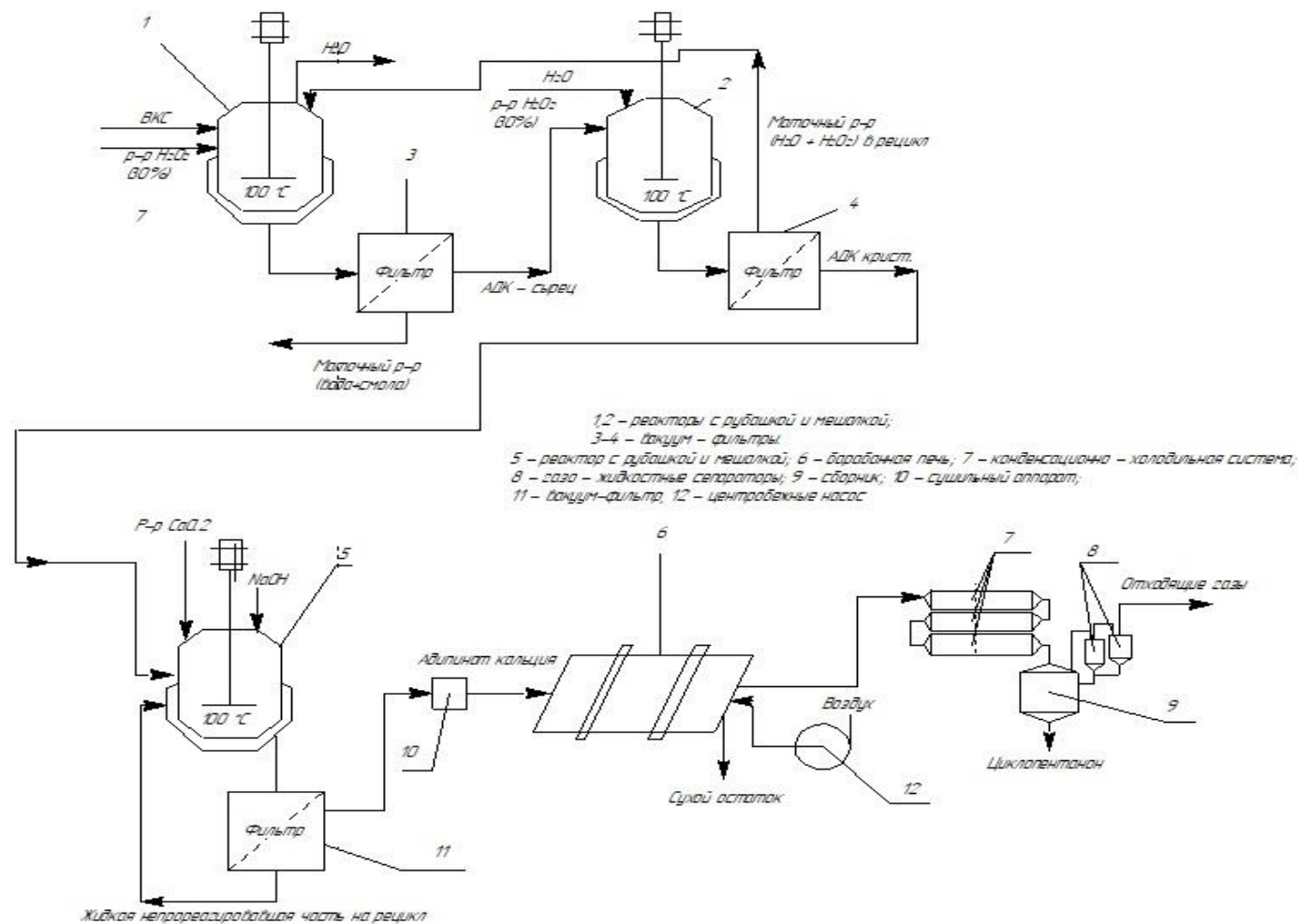


Рисунок А.4 – Принципиальная технологическая схема производства циклопентанона с использованием водно – кислого стока производства капролактама