

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 получения циклопентанона на основе водно-кислых стоков
производства капролактама

Студент

А.А. Кондратьева

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

к.х.н., доцент, И.В. Цветкова

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

Тольятти 2021

Аннотация

Целью выпускной квалификационной работы является разработка способа получения циклопентанона на основе водно-кислых стоков производства капролактама в процессе пиролиза адипината кальция при разных температурах.

Задачи работы: изучить способы получения циклопентанона на основе адипиновой кислоты и ее солей, а также провести количественный и качественный анализ полученных продуктов методами газожидкостной хроматографии, ИК- и ЯМР спектроскопии.

Объект исследования – адипиновая кислота, полученная декантированием образца водно-кислого стока производства капролактама ОХК «ЩекиноАзот». В работе рассмотрены теоретические данные о выделении адипиновой кислоты из ВКС производства капролактама, получении кальциевой соли адипиновой кислоты, способе получения циклопентанона с использованием реакции Ружички, рассмотрен механизм термического разложения адипината кальция и возможные продукты реакции.

Экспериментальная часть работы включает проведение пиролиза адипината кальция при разных температурах, изучение зависимости выходов целевого продукта пиролиза от условий процесса – температуры и времени, подбор параметров для наилучшего выхода циклопентанона, а также изучение полученного жидкого продукта методами хроматографического анализа, ИК- и ЯМР-спектрометрии. В ходе работы рассчитаны материальный и тепловой балансы процесса, произведен конструкционный расчет вращающейся барабанной печи пиролиза.

Выпускная квалификационная работа расположена на 57 страницах, состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной и расчетной частей, включает 38 рисунков, 8 таблиц, литературный список из 43 ссылок,

включая 5 иностранных источников, графическую часть на 1 листе формата А1.

Abstract

The title of the graduation work is "The development of method for producing cyclopentanone on the basis of water-acid effluents from caprolactam production».

This senior thesis is devoted to developing a method for producing cyclopentanone on the basis of water-acid effluents from caprolactam production in the process of pyrolysis of calcium adipate at different temperatures.

The graduation work consists of an explanatory note on 57 pages, introduction, including 38 figures, 8 tables, the list of 43 references, including 5 foreign sources and 1 appendices, and the graphic part on 1 A1 sheet.

The object of the graduation work is the adipic acid obtained by decanting a sample of caprolactam acidic wastewater provided by the company «ShekinoAzot».

We give full coverage to the release of adipic acid from the caprolactam acidic wastewater, the preparation of the calcium salt of adipic acid, the method of obtaining cyclopentanone using the Ruzhichka reaction, the mechanism of thermal decomposition of calcium adipate and possible reaction products.

The experimental part presents the pyrolysis of calcium adipate at different temperatures, studying the dependence of the yield of the target pyrolysis product on the process conditions - temperature and time, selection of parameters for the best yield of cyclopentanone, as well as the studying the obtained liquid product by chromatographic analysis, IR and NMR spectrometry. The material and heat balances of the proposed process are calculated, and the calculation of a calcium adipate pyrolysis rotary kiln is performed.

It can be concluded that the developed method of pyrolysis of calcium adipate is advisable to use for obtaining valuable substances of organic synthesis - cyclopentanone and cyclopentene.

Содержание

Введение.....	8
1 Литературный обзор	10
1.1 Способы получения циклопентанона	10
1.2 Производство капролактама в России	13
1.2.1 Характеристика водно-кислого стока производства капролактама .	16
1.3 Выделение адипиновой кислоты из водно-кислого стока.....	17
1.4 Промышленное производство адипиновой кислоты	20
1.5 Получение кальциевых солей адипиновой кислоты	24
1.6 Термическое разложение кальциевых солей адипиновой кислоты.....	24
1.7 Синтез циклопентена	28
1.8 Применение целевого продукта пиролиза.....	30
1.9 Анализ продукта, полученного в результате пиролиза	31
1.9.1 Хроматографический метод анализа	31
1.9.2 Инфракрасная спектроскопия.....	33
1.9.3 Спектоскопия ядерного магнитного резонанса	35
2 Экспериментальная часть.....	37
2.1 Постановка задач экспериментального исследования.....	37
2.2 Получение кальциевых солей адипиновой кислоты	38
2.3 Пиролиз кальциевых солей адипиновой кислоты	38
2.4 Анализ продукта пиролиза методами ИК- и ЯМР спектроскопии.....	42
2.5 Синтез циклопентена	44
2.6 Расчеты технологических процессов	47
2.6.1 Расчет материального баланса	47
2.6.2 Расчет теплового баланса.....	50
2.6.3 Подбор печи пиролиза. Конструкционный расчет аппарата	53
Заключение	57
Список используемых источников.....	59
Приложение А Конструкционная схема печи.....	63

Введение

Синтетическое полиамидное волокно полиамид-6, представителями которого являются капрон и нейлон, получают в процессе полимеризации производного ϵ -аминокапроновой кислоты – капролактама. В настоящее время основным методом получения капролактама является многостадийный процесс, представляющий собой жидкофазное окисление циклогексана.

В процессе производства капролактама после выделения целевого продукта при водной отмывке реакционной массы образуются водно-кислые стоки, которые в дальнейшем подвергаются утилизации сжиганием. В таких стоках скапливается большое количество побочных кислородсодержащих продуктов, многие из которых не находят практического применения.

К одному из таких продуктов относится адипиновая кислота, которая активно используется в качестве сырья в производстве синтетических волокон (полиамиды и полиуретаны), в производстве средств для удаления накипи, в производстве различных красителей и эфиров, в качестве пластификатора при получении пластмасс, в производстве синтетического полимера – полигексаметиленадипинмида, который в дальнейшем используется для получения полиамидного волокна, а также является перспективным сырьем для получения циклопентанона.

Циклопентанон представляет собой бесцветную жидкость с характерным запахом. В основном циклопентанон используется в качестве ароматизатора, но также находит применение в качестве прекурсора в органической и фармацевтической промышленности, выступает в роли растворителя или пластификатора [43].

Циклопентен представляет собой бесцветную жидкость с бензиновым запахом. Используется для синтеза пластмасс, в дополнении к химическим синтезам, является уникальным мономером, полимеризация которого приводит к образованию двух типов полимеров – открытоцепных (полипентенамеры) и карбоциклических (циклоолефиновые каучуки).

Целью данной работы является разработка способа получения циклопентанона на основе водно-кислых стоков производства капролактама.

Задачи работы:

- изучить способы получения циклопентанона на основе адипиновой кислоты и ее солей;
- провести количественный и качественный анализы полученных в результате эксперимента продуктов, которые включают методы хроматографического анализа, ИК- и ЯМР спектроскопии;
- составить материальный и тепловой балансы процесса пиролиза адипината кальция;
- подобрать печь для проведения процесса термического разложения адипината кальция. Провести конструкционный расчет выбранной печи.

1 Литературный обзор

1.1 Способы получения циклопентанона

Выделяют три основных способа получения циклопентанона.

К первому способу относится жидкофазное окисление циклопентена в циклопентанон закисью азота при давлении 2,5-100 атм и температуре 100-300°C с участием инертного газа-разбавителя.

«Взрывобезопасность при работе достигается за счет добавления в реакционную смесь инертного газа, который не вступает в реакцию с закисью азота. В роли инертного газа выступают рециркулирующие газы или отходящие газы реакции. Для предотвращения взрывоопасных ситуаций на всех стадиях процесса содержание закиси азота в смеси с инертным газом не превышает 25 %. Дополнительный способ снижения взрывоопасности на производстве – добавление в процесс ингибиторов горения (трифторбромметан). Реакция может проводиться в присутствии растворителя или катализатора. Представленный способ получения создает высокую селективность по целевому продукту, не требует высокой степени чистоты исходных реагентов, и относится к перспективным промышленным процессам. Схема окисления циклопентена закисью азота представлена на рисунке 1» [23].

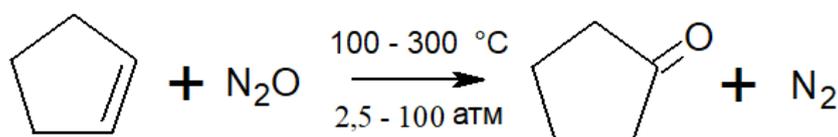


Рисунок 1 – Реакция окисления циклопентена закисью азота

Второй метод получения циклопентанона основан на окислении циклопентана кислородом воздуха (или смесью кислорода и азота,

обогащенных воздухом) при температурах 120-180 °С. В качестве катализаторов используют соли кобальта, марганца или меди.

«При увеличении конверсии циклопентана наблюдается резкое снижение селективности процесса. Основным недостатком способа являются побочные реакции с образованием циклического спирта. Схема окисления циклопентана изображена на рисунке 2» [42].

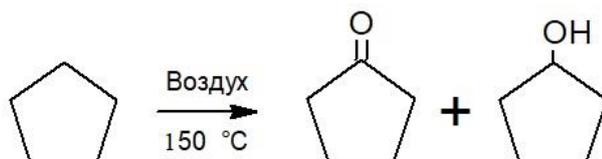


Рисунок 2 – Реакция окисления циклопентана

Третий способ получения циклопентанона - циклизация Ружички, представляющая собой термическое разложение кальциевой соли адипиновой кислоты в присутствии солей щелочноземельных металлов.

Циклизация Ружички представляет собой реакцию получения циклических кетонов при пиролизе дикарбоновых кислот и их солей. Реакции, происходящие при термическом разложении, напрямую зависят от длины цепей между карбоксильными группами дикарбоновых кислот. Если существует возможность образования пяти и шестичленного ненапряженного кольца – циклизация с образованием кетона наблюдается. Например, так происходит декарбоксилирование и последующая циклизация гександиовой (адипиновой) кислоты с образованием циклопентанона, схема реакции представлена на рисунке 3.

«Механизм декарбоксилирования адипиновой кислоты состоит из стадий протонирования, декарбоксилирования и нуклеофильной атаки на недиссоциированную группу карбоновой кислоты, данный процесс изображен на рисунке 4» [24].

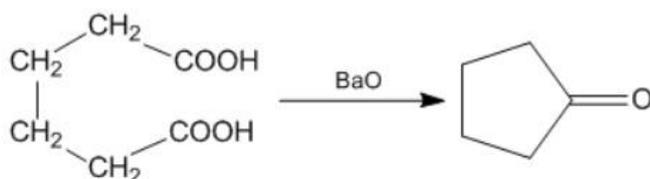


Рисунок 3 – Реакция декарбоксилирования адипиновой кислоты

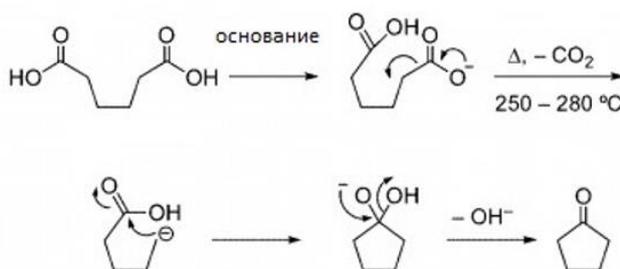


Рисунок 4 – Механизм декарбоксилирования адипиновой кислоты

Реакция пиролиза адипината кальция протекает по уравнению, представленному на рисунке 5 [28].

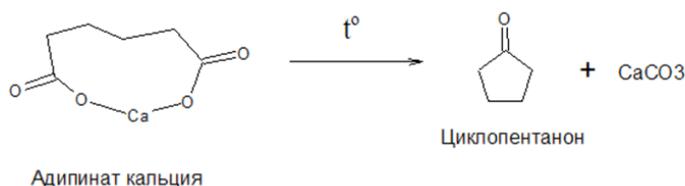


Рисунок 5 – Термическое разложение адипината кальция

Термическое разложение кальциевых солей адипиновой кислоты представляет собой полунепрерывный процесс, при котором получившийся при разложении твердый остаток можно использовать повторно при смешении со свежей адипиновой кислотой, что позволяет сокращать отходы процесса.

1.2 Производство капролактама в России

В России производство капролактама осуществляется на следующих предприятиях: ПАО «КуйбышевАзот» (г. Тольятти), ОАО «Азот» (г. Кемерово) и ОАО «Щекиноазот» (г. Щекино).

В настоящее время используют два метода получения капролактама: окисление циклогексана и гидрирование фенола, оба из которых являются многостадийными процессами.

«Первый метод является наиболее распространенным и используется при производстве капролактама на ПАО «КуйбышевАзот». Этот процесс представляет собой окисление циклогексана воздухом (или смесью кислорода и азота, обогащенных воздухом) в смесь циклогексанола и циклогексанона в газо-жидкостной системе. Схема данного процесса представлена на рисунке 6. После стадии окисления полученную смесь направляют на стадию разделения, необходимую для возвращения непрореагировавшего циклогексана и обеспечивающую получение капролактама более высокой чистоты. Полученный после ректификации смеси циклогексанол отправляется на стадию дегидрирования» [22].

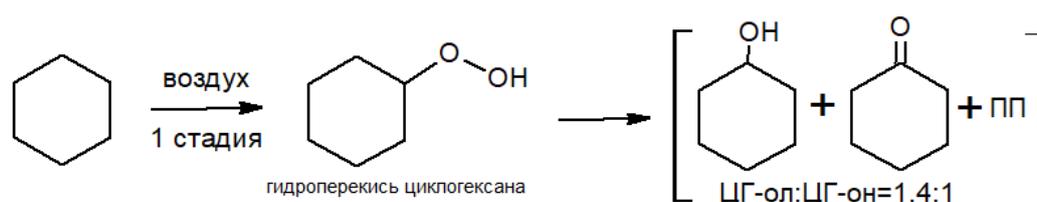


Рисунок 6 – Окисление циклогексана

Реакция жидкофазного окисления циклогексана обладает низкой селективностью и протекает по радикально-цепному механизму, изображенному на рисунке 7 [11].

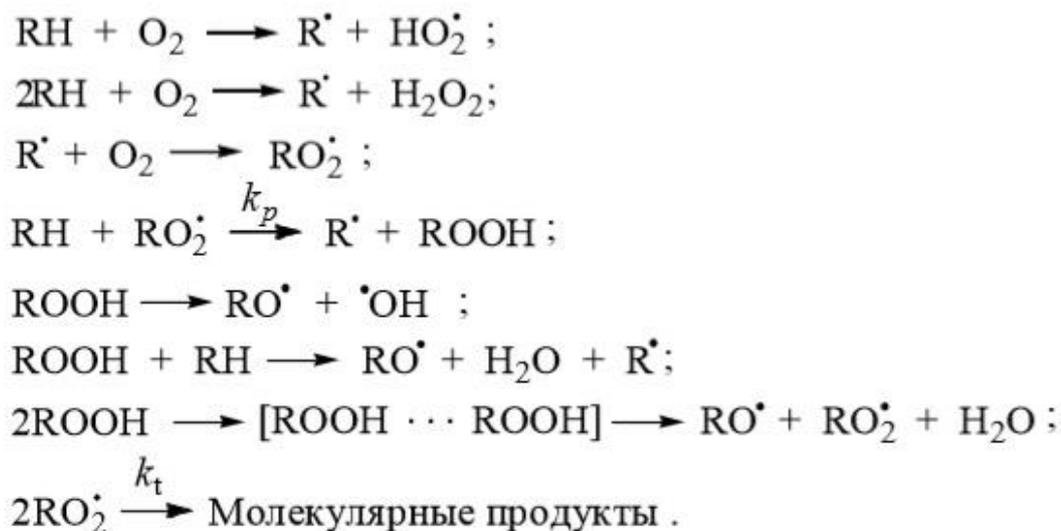


Рисунок 7 – Схема радикально-цепного механизма окисления

Из схемы механизма окисления видно, что в процессе протекает каскад побочных реакций с вырожденным разветвлением цепей, которые являются источником гидропероксидов в большинстве реакций жидкофазного окисления.

Низкая конверсия циклогексана обусловлена образованием более реакционноспособных побочных продуктов, чем исходный реагент в окислительной среде. Ключевую роль в механизме реакции проявляет промежуточный продукт окисления – гидроперекись циклогексила, из которого в дальнейшем образуются альдегиды или кетоны, кислоты, спирты и эфиры.

«Схема образования вторичных продуктов представлена на рисунке 8. Одним из таких продуктов является адипиновая кислота, которая образуется из 6-оксогексановой кислоты при разложении 2-гидропероксициклогексанона, полученного на стадии окисления циклогексанона» [35].

1.2.1 Характеристика водно-кислого стока производства капролактама

Образующийся в производстве капролактама водно-кислый сток представляет собой светло-желтую жидкость. В его состав входят различные побочные продукты окисления – вода, адипиновая, оксикапроновая, янтарная, глутаровая кислоты, смолы различной структуры. Состав ВКС производства капролактама приведен в таблице 1.

Таблица 1 – Состав водно-кислого стока производства капролактама [8]

Название вещества	Концентрация вещества, % масс.	
	«Куйбышевазот»	«Щекиноазот»
Вода	86,40	68,70
Синтетические смолы	10,30	4,30
Адипиновая кислота	1,85	18,20
Оксикапроновая кислота	0,40	0,50
Янтарная кислота	0,11	2,10
Глутаровая кислота	0,94	6,20
Всего	100	100

Качественный и количественный анализы состава стока, полученного при жидкофазном окислении циклогексана, проводят в две стадии: химическую и хроматографическую. Общее содержание органических кислот определяют стандартным методом титрования.

Двухосновные органические кислоты являются малолетучими соединениями с высокими температурами кипения, вследствие чего отсутствует возможность их анализа методом газо-жидкостной хроматографии. Химическая стадия анализа ВКС включает перевод дикарбоновых кислот в сложные эфиры. Последующая хроматографическая стадия полученных эфиров позволяет определить компонентный состав органических кислот [8].

1.3 Выделение адипиновой кислоты из водно-кислого стока

Потребность в адипиновой кислоте, как в продукте химической промышленности, с каждым годом заметно возрастает. Мировое производство адипиновой кислоты составляет несколько десятков тысяч тонн в год, что обусловлено количеством предприятий, использующих кислоту в качестве исходного сырья.

«Несмотря на высокий мировой спрос, в России наблюдается недостаток собственного производства. Поэтому выделение адипиновой кислоты из промышленных отходов производства капролактама, и получение на ее основе продукции с высокой рыночной стоимостью решает и экологические, и экономические вопросы» [12].

«Экспериментальное выделение концентрата дикарбоновых кислот из водно-кислого стока проводится двумя способами в несколько стадий: с использованием органических растворителей (бензол, толуол), или с применением водного раствора перекиси водорода. В обоих случаях содержание адипиновой кислоты в концентрате находится в пределах 93-99 %».

«Одностадийное выделение концентрата с применением растворителей проводится в колбе с насадкой Дина-Старка. Смесь растворителя и ВКС в равных соотношениях выдерживают при температуре кипения в течение 3 часов. Полученную смесь охлаждают до 20 °С при постоянном перемешивании, при этом наблюдается выделение кристаллов адипиновой кислоты, которые отфильтровывают под вакуумом и высушивают. Для удаления растворителя полученный после фильтрования маточный раствор упаривают. Полученная таким способом адипиновая кислота имеет темно-коричневую окраску, и не соответствует регламентированным требованиям ГОСТ. Для осветления кристаллов используют вторую стадию – окисление раствором перекиси водорода. Сначала получают смесь 30 % раствора перекиси, взятой в избытке, с водным концентратом первой стадии. Процесс

проводится в термостатированном реакторе с обратным холодильником, где полученную смесь выдерживают при температуре кипения до осветления. После завершения реакции массу постепенно охлаждают до 20 °С, а выпавшие кристаллы высушивают до постоянной массы».

Выделение адипиновой кислоты из ВКС с использованием перекиси водорода проводится по методике, описанной выше. При одностадийном выделении кристаллы кислоты имеют светло-желтую окраску. Для улучшения цветности проводят вторую стадию окисления. Сравнение методов выделения адипиновой кислоты из водно-кислого стока и состав концентрата дикарбоновых кислот представлен в таблице 2.

Таблица 2 – Состав концентрата дикарбоновых кислот, выделенных из ВКС

Название кислоты	Выделение с использованием растворителя	Выделение с использованием перекиси водорода	Выделение с использованием растворителя и перекиси водорода	Двухстадийное окисление перекисью водорода
Адипиновая	93,16	97,1	99	98,63
Оксикапроновая	1,01	0,82	0	0,55
Янтарная	0,47	0,13	0	0
Глутаровая	0,7	0,47	0	0,22
Неопределенные продукты	4,66	1,48	1	0,6
Всего:	100	100	100	100

«При выходе концентрата кислот 85–95 % от теоретического, при мощности производства капролактама 100–120 тыс. т/год из водно-кислого стока можно выделить до 9–10 тыс. т/год товарной адипиновой кислоты» [32].

Физико-химические показатели адипиновой кислоты в соответствии с ГОСТ 10558-80 указаны в таблице 3.

Таблица 3 – Физико-химические показатели адипиновой кислоты

Наименование показателя	Высший сорт ОКП 24 3162 0120	Первый сорт ОКП 24 3162 0130
1. Внешний вид	Белое кристаллическое вещество	
2. Массовая доля адипиновой кислоты, %, не менее	99,7	99,7
3. Цветность раствора по платиново-кобальтовой шкале, ед. Хазена, не более	5	20
4. Температура плавления, °С, не ниже	151,5	151,0
5. Массовая доля воды, %, не более	0,27	0,30
6. Массовая доля золы, %, не более	0,003	0,005
7. Массовая доля азотной кислоты, %, не более	0,0010	0,008
8. Массовая доля железа, %, не более	0,0001	0,0003
9. Массовая доля окисляемых веществ в пересчете на щавелевую кислоту, %, не более	0,006	0,007
10. Цветность расплава по платиново- кобальтовой шкале, ед. Хазена, не более	50	50

Технологическая схема выделения адипиновой кислоты из водно-кислого стока производства капролактама представлена на рисунке 9» [32].

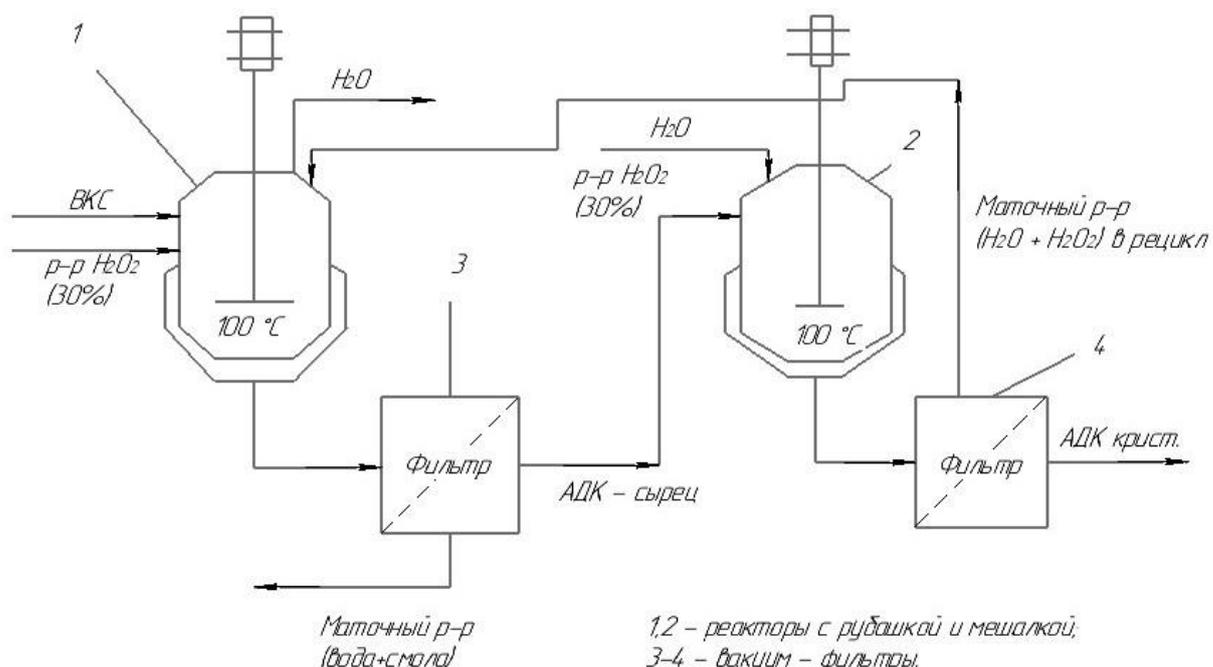


Рисунок 9 - Принципиальная технологическая схема выделения адипиновой кислоты из водно-кислого стока производства капролактама

Вывод: при использовании предложенных технологических операций выделенная адипиновая кислота может быть использована в качестве сырья, в том числе для получения кальциевых солей.

1.4 Промышленное производство адипиновой кислоты

В настоящее время основным способом производства адипиновой кислоты является двухстадийное окисление циклогексана.

Метод основан на получении смеси циклогексанола и циклогексанона при окислении циклогексана кислородом воздуха, и дальнейшей ее ректификации. Циклогексанон могут в дальнейшем можно использовать при получении капролактама. Полученную смесь окисляют 40-60 % азотной кислотой. Выход адипиновой кислоты по циклогексану при этом составляет 80-90 %. Выбор параметров двухстадийного окисления циклогексана представлен в таблице 4 [39].

Схема двухстадийного окисления представлена на рисунке 10.

Таблица 4 – Выбор параметров двухстадийного процесса

Условия	Первая стадия	Вторая стадия
Исходный реагент	Циклогексан	Смесь – циклогексанол и циклогексанон
Окислитель	Кислород воздуха	60%-ная азотная кислота
Температура, °С	120-140	80-85
Давление, мПа	1,5	0,2-1
Катализатор	Нафтенаты и стеараты металлов (Co, Mn, Cu, Fe, Cr)	Твердые – мель и ванадий
Выход смеси по ЦГ, %	70	-
Выход АК по ЦГ, %	-	90

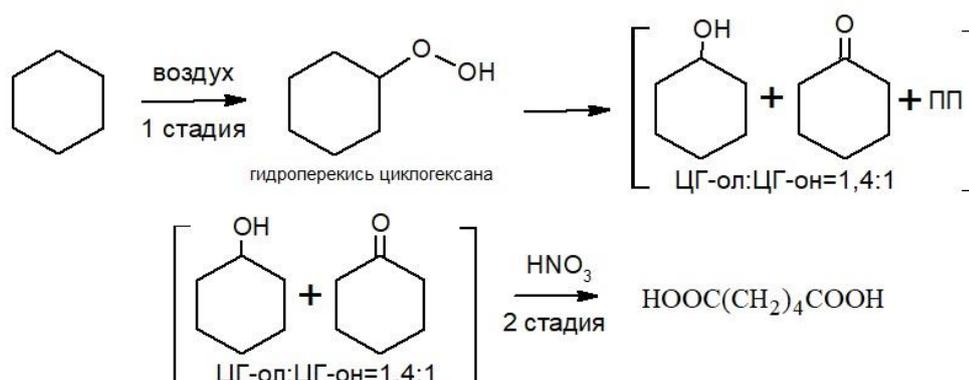


Рисунок 10 – Двухстадийное окисление циклогексана

Высокий спрос адипиновой кислоты в мире способствует развитию новых, экономически выгодных способов ее получения.

«К одному из распространенных методов получения адипиновой кислоты относится процесс одностадийного окисления циклогексана в адипиновую кислоту изображен на рисунке 11. Окисление происходит в растворе уксусной кислоты при температуре 80-100 °С в присутствии катализатора – ацетата кобальта. В данном процессе необходимо присутствие промотора – ацетальдегида. Реактором окисления является барботажная

колонна, выход адипиновой кислоты не превышает 50 %. Побочные продукты процесса – сложные эфиры, карбоновые кислоты» [21].

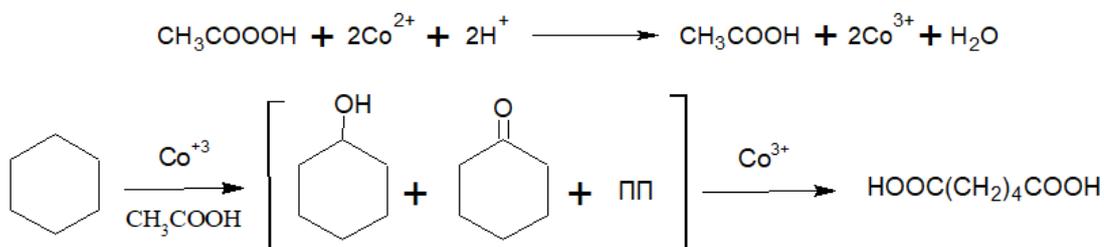


Рисунок 11 – Одностадийное окисление циклогексана

Выгодный способ получения адипиновой кислоты для малотоннажных предприятий – получение циклогексанола гидрированием фенола. Гидрирование проводят в присутствии катализаторов, содержащих в своем составе никель, платину, палладий или медь.

В промышленности при гидрировании фенола с сохранением гидроксильной группы используют никелевые катализаторы в паровой фазе, из-за их высокой устойчивости и активности. Побочные продукты – циклогексан, циклогексен, метан. Схема процесса представлена на рисунке 12.

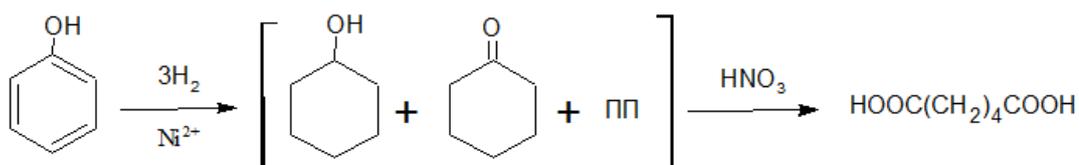


Рисунок 12 – Схема гидрирования фенола

Гидрокарбонилирование бутадиена с использованием оксида углерода (IV) и воды – перспективный способ со стороны экономии сырья. Недостатком процесса является его многостадийность (стадии – карбонилирование, окисление, гидроформалирование, изомеризация и

гидролиз), что не подходит для многотоннажного производства. Получение АК из бутадиена через адиподинитрил показано на рисунке 13.

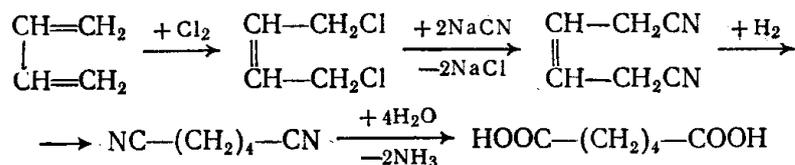


Рисунок 13 – Получение АК через адиподинитрил

Метод окисления циклогексана азотной кислотой изображен на рисунке 14. В качестве побочного продукта из-за высоких температур образуется оксид азота (I), поэтому данный способ используется редко [17].

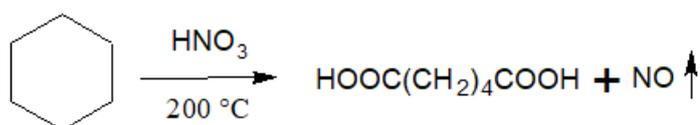


Рисунок 14 – Окисление циклогексана азотной кислотой

Способ производства адипиновой кислоты из нефенольного сырья – присоединение к тетрагидрофурану окиси углерода в присутствии катализаторов карбонила никеля и иодистого никеля показан на рисунке 15 [1].

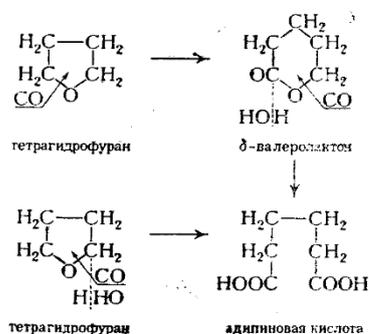


Рисунок 15 – Получение АК из тетрагидрофурана

Окислительные методы основаны на использовании более дешевого сырья, поэтому из всех предложенных способов производства адипиновой кислоты они являются наиболее экономически выгодными.

1.5 Получение кальциевых солей адипиновой кислоты

При увеличении числа метиленовых групп между двумя карбоксильными группами дикарбоновых кислот, их кислотная сила уменьшается. Это связано с тем, что реакция депротонирования при электростатическом притяжении карбоксилат-иона протекает труднее.

Адипиновая кислота является более слабой, чем ее низшие гомологи, такие как янтарная и глутаровая кислоты, из-за ослабления индуктивного эффекта карбоксильных групп за счет четырех метиленовых звеньев в молекуле. Для того, чтобы достигнуть высокую степень конверсии процесса, реакцию образования кальциевых солей адипиновой кислоты нужно проводить в щелочной среде [34].

Предлагаемый способ получения кальциевых солей адипиновой кислоты включает декантирование твердого осадка водно-кислого стока производства капролактама. Полученный осадок растворяют при 80 °С в воде, и добавляют растворы гидроксида натрия и хлорида кальция, в соотношении 2:1 соответственно. Полученный раствор выдерживают при 70 °С в течение 2 часов при постоянном перемешивании. Далее раствор постепенно охлаждают, выделившийся осадок фильтруют под вакуумом и сушат в сушильном шкафу при 100 °С [38].

1.6 Термическое разложение кальциевых солей адипиновой кислоты

В отличие от гомологов с низкой молекулярной массой, которые при термическом разложении образуют монокарбоновые кислоты и ангидриды, адипиновая кислота подвергается внутримолекулярной конденсации с

декарбоксилированием, и последующим образованием циклопентанона. Этот процесс может происходить как без катализатора, так и в присутствии уксусного ангидрида или адипината кальция.

«Модифицированный механизм декарбоксилирования адипиновой кислоты представлен на рисунке 16. Первая стадия включает депротонирование субстрата адипиновой кислоты с использованием основания, в результате чего получают моноадипинат. Карбоксилат при повышенных температурах отщепляет диоксид углерода, одновременно происходит атака второй карбоксильной группы кислоты полученным карбанионом с образованием депротонированного гидрата циклопентанона, который разлагается соответственно на гидроксид-анион и кетон. Новый моноадипат генерируется образовавшимся гидроксид-анионом по двум направлениям: депротонированием адипиновой кислоты или регенерацией основания» [41].

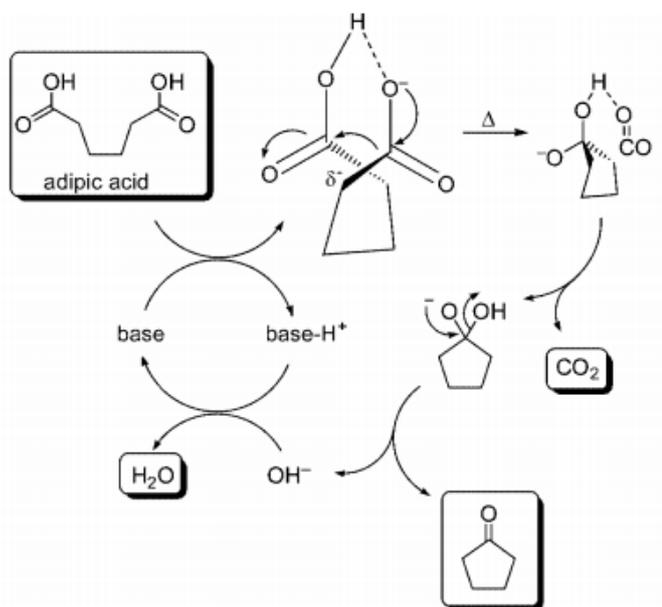


Рисунок 16 – Модифицированный механизм декарбоксилирования АК

«Без использования катализаторов циклопентанон можно получить медленной перегонкой адипиновой кислоты в кварцевой посуде при температурах выше 300 °С, при этом выход циклопентанона достигает 98 %».

Один из методов получения циклических кетонов с размером цикла от 5 до 7 атомов углерода основан на пиролизе кальциевых солей соответствующих дикарбоновых кислот. Например, синтетически циклопентанон получают пиролизом адипината кальция, схема которого изображена на рисунке 17 [14].

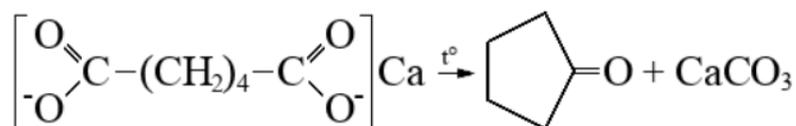


Рисунок 17 – Схема пиролиза адипината кальция

«Каталитические методы получения циклопентанона чаще всего проводят в газовой фазе с использованием гетерогенных катализаторов. К одному из таких методов относят пропускание паров адипиновой кислоты над оксидом марганца при температуре 350 °С, при этом выход циклопентанона составляет 80 %. При реализации пиролиза солей адипиновой кислоты в газовой фазе необходимо полное отсутствие воды. Наличие воды в процессе пиролиза уменьшает выход циклопентанона за счет того, что адипинат кальция разлагается с образованием адипиновой кислоты и оксида кальция. Кроме того, в присутствии воды и избытка оксида кальция образование целевого продукта не наблюдается, но образуются циклопентен и кокс» [25].

Если при получении адипината кальция отсутствуют стадии очистки или сушки, реакция пиролиза протекает при более высоких температурах 400-600 °С, с выходом циклопентанона 84 %.

Схема возможных процессов пиролиза представлена на рисунке 18 [26].

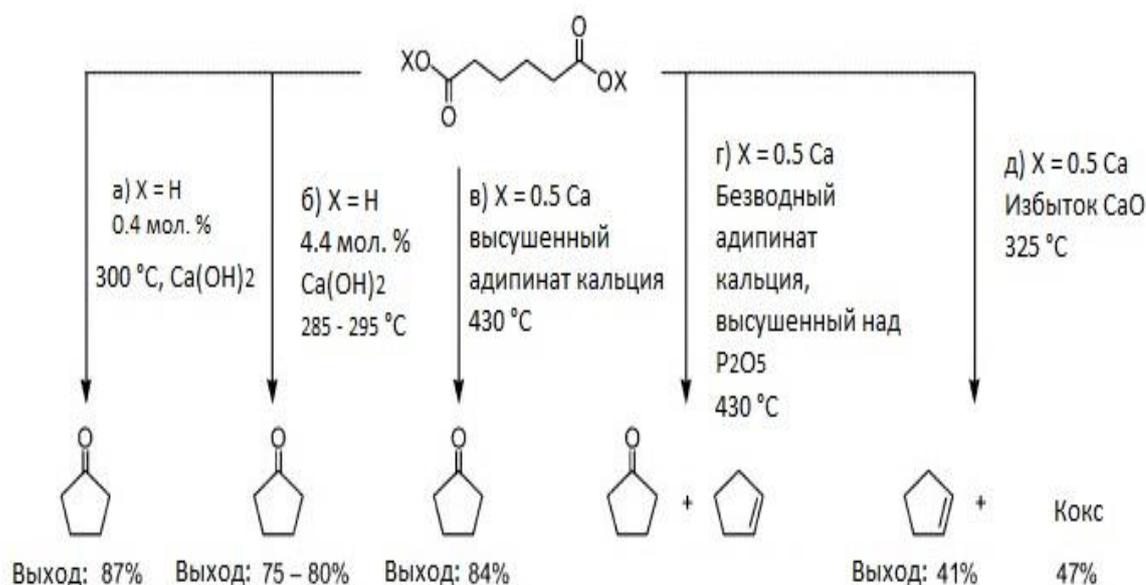


Рисунок 18 – Схема протекания процесса пиролиза

Из рисунка видно, что в зависимости от температуры проведения процесса, а также от выбора исходного продукта пиролиза (адипиновая кислота или адипинат кальция) возможно образование различных продуктов – циклопентанона, циклопентена и кокса.

1.7 Синтез циклопентена

К одному из лабораторных способов синтеза циклопентена относится проведение кислотной дегидратации циклопентанола, полученного в результате восстановления циклопентанона.

Для получения циклических кетонов чаще всего используется метод сухой перегонки щелочноземельных солей дикарбоновых кислот. Поэтому циклопентанон получают в ходе реакции Ружички адипиновой кислоты в присутствии солей бария. Реакция получения циклопентанона представлена на рисунке 19.

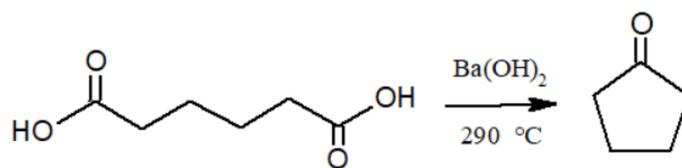


Рисунок 19 – Реакция получения циклопентанона

Для синтеза спиртов из карбонильных соединений, в частности кетонов, используют реакцию восстановления, которую проводят в присутствии доноров гидрид-анионов. В качестве восстановителей чаще всего используют комплексные гидриды металлов, например, боргидрид натрия и алюмогидрид лития. Боргидрид натрия более предпочтителен, в связи с более высокой безопасностью при работе, связанной с возможностью его использования в водном и спиртовом растворах. Механизм восстановления карбонильных соединений заключается в нуклеофильной атаке карбонильной группы гидрид-анионом и последующий гидролиз с образованием спирта [30].

Реакция получения циклопентанола из циклопентанона восстановлением боргидридом натрия представлена на рисунке 20.

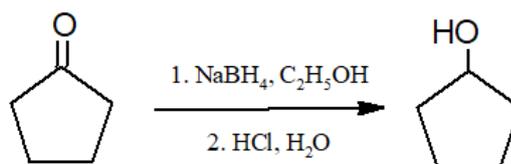


Рисунок 20 – Реакция получения циклопентанола

«Дегидратация спиртов с получением алкенов является частной реакцией элиминирования, протекающей по мономолекулярному E1-механизму, который изображен на рисунке 21. Благодаря E1-характеру дегидратации возможно протекание различных перегруппировок промежуточного иона карбения, приводящих к образованию изомерных алкенов с различным положением двойной связи. Для того, чтобы сдвинуть

соотношение между реакциями элиминирования и замещения необходимо проводить процесс при высоких температурах (140-190 °С) и с использованием сильной кислоты высокой концентрации. Реакция получения циклопентена кислотной дегидратацией циклопентанола показана на рисунке 22» [3].

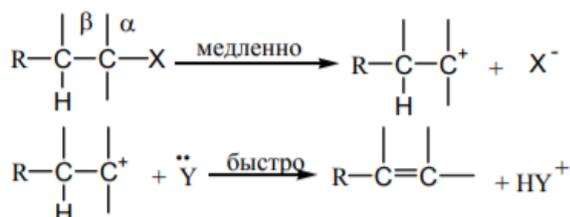


Рисунок 21 – Мономолекулярный механизм дегидратации

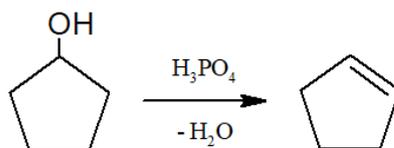


Рисунок 22 – Реакция получения циклопентена

Дегидратация вторичных спиртов проводится с использованием концентрированной фосфорной кислоты.

1.8 Применение целевого продукта пиролиза

Циклопентанон – циклический кетон, который состоит из четырех метиленовых и одной карбонильной группы. Этот циклический кетон представляет собой бесцветную летучую жидкость с характерным запахом, относится к легковоспламеняющимся веществам, умеренно растворяется в воде.

Циклопентанон относится к общим предшественникам ароматов – жасмина и жасмона, является универсальным синтетическим

промежуточным продуктом. Его основное применение – в качестве ароматизатора, и прекурсора в синтезе различных органических веществ. Другие направления применения циклопентанона включают медицину, производства биологических препаратов, промежуточных продуктов пестицидов и синтетического каучука. Данный циклический кетон находит применение в производстве гибких электронных дисплеев, пластификаторов, инсектицидов, растворителей, средств для удаления лаков и красок.

На сегодняшний день потребность в циклопентаноне, как в продукте химической промышленности, заметно возрастает. Это обусловлено увеличением количества предприятий фармацевтической промышленности за счет растущего спроса на различные препараты, прекурсором которых является данный циклический кетон. Особенно высокий спрос на продукт наблюдается в Северной Америке и Китае [40].

Вывод: на основе проведенного литературного поиска установлено, что для более эффективного выделения адипиновой кислоты из водно-кислых стоков производства капролактама используют метод с использованием растворителя и перекиси водорода.

Показано, что для получения циклопентанона целесообразно использовать пиролиз адипината кальция.

1.9 Анализ продукта, полученного в результате пиролиза

1.9.1 Хроматографический метод анализа

Жидкие органические соединения, такие как циклопентанон, циклопентанол и циклопентен удовлетворяют основным требованиям анализа - летучестью, инертностью, термостабильностью и молекулярной массой менее 400 единиц, поэтому газовая хроматография является серийным методом их анализа.

«Газовая хроматография представляет собой физико-химический метод разделения веществ, в основе которого лежит разделение компонентов

анализируемой смеси между двумя движущимися относительно друг друга, несмешивающимися фазами. В газожидкостной хроматографии подвижной фазой является газ (азот, аргон, гелий), а неподвижной – жидкость, нанесенная на поверхность инертного носителя. Разделение смеси основано на различии в летучести и адсорбируемости компонентов. Схема газожидкостного хроматографа показана на рисунке 23» [36].

«Пары исследуемых веществ смешиваются с газом носителем и проходят через колонку. За счет повторяющихся процессов растворения и испарения происходит многократное установление равновесия между подвижной газовой и неподвижной жидкой фазами. В неподвижной фазе дольше удерживаются вещества, лучше растворимые в ней, благодаря чему происходит разделение смеси на компоненты, которые отдельно выходят из колонки и регистрируются на выходе с помощью непрерывно работающих детекторов. Поведение анализируемого в колонке вещества характеризуется временем удерживания. Это время с момента ввода пробы до момента выхода максимума хроматографического пика компонента» [27].

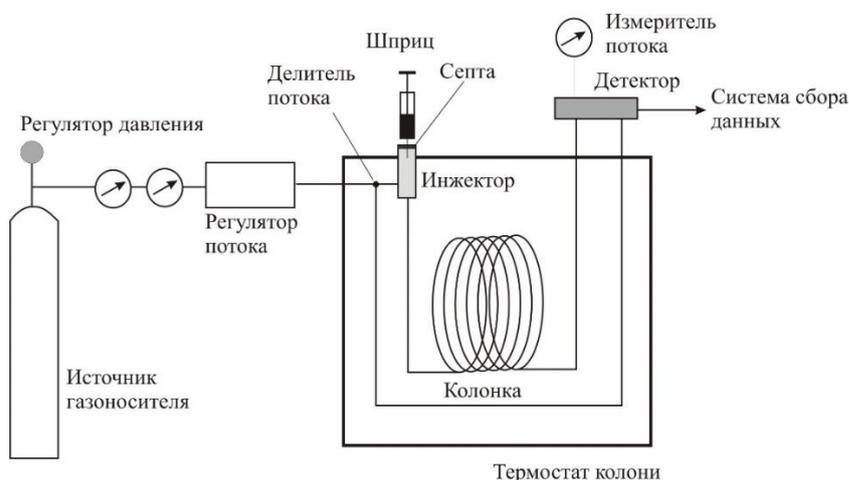


Рисунок 23 – Схема газожидкостного хроматографа

Метод газовой хроматографии кислот и спиртов является более сложной задачей, чем хроматографирование углеводородов. Сложность разделения кислот состоит в их склонности к образованию водородных

связей с твердым носителем, поэтому хроматографические пики получаются несимметричными и размытыми [31].

Адипиновая кислота является нелетучим соединением, поэтому для ее анализа метод газовой хроматографии не является эффективным. Чтобы проанализировать содержание адипиновой кислоты в полученном в результате пиролиза жидком продукте, необходимо получить диметиладипинат, т.е. перевести адипиновую кислоту в более летучее соединение.

Для получения сложных метиловых эфиров дикарбоновых кислот используют способ метилирования диазометаном. Реакция метилирования карбоновой кислоты диазометаном представлена на рисунке 24.

«Первым этапом выступает депротонирование кислоты с образованием нестабильного катиона диазония. Карбоксилат-анион в качестве нуклеофила вступает в реакцию с протонированным диазометаном и происходит образование диметилового эфира и газообразного азота в качестве уходящей группы. Реакция протекает по SN₂- механизму нуклеофильного замещения» [9].

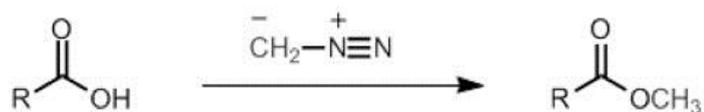


Рисунок 24 – Реакция метилирования карбоновой кислоты диазометаном

1.9.2 Инфракрасная спектроскопия

Инфракрасная спектроскопия является распространенным методом качественного анализа, применяется во многих областях химии для установления структуры органических соединений.

«При прохождении инфракрасного излучения через вещество происходит возбуждение колебательных движений молекул и их фрагментов, наблюдается ослабление интенсивности проходящего через образец света.

При этом поглощение света происходит не во всем спектре излучения, а только на тех длинах волн, энергия которых соответствует энергиям возбуждения колебаний. Поэтому на присутствие в молекулах исследуемого образца определенных функциональных групп могут указывать длины волн, на которых наблюдается максимальное поглощение ИК-излучения. В ходе эксперимента получают инфракрасный спектр, который является функцией зависимости интенсивности пропущенного излучения от его частоты. По положению и относительной интенсивности полос поглощения инфракрасного спектра приходят к выводу о строении исследуемого образца. В ходе ИК-анализа тысячи органических соединений были получены корреляционные таблицы, связывающие функциональные группы с частотой и интенсивностью колебаний» [5].

«Интерферометр Майкельсона является главным элементом ИК-спектрометра с Фурье-преобразованием. При попадании луча света на светоделитель образуется два луча одинаковой интенсивности. Каждый из лучей отражается от зеркала, и при возвращении на светоделитель лучи объединяются и создают интерференцию, затем попадают на детектор. Оптическая схема ИК-спектрометра Фурье представлена на рисунке 25» [33].

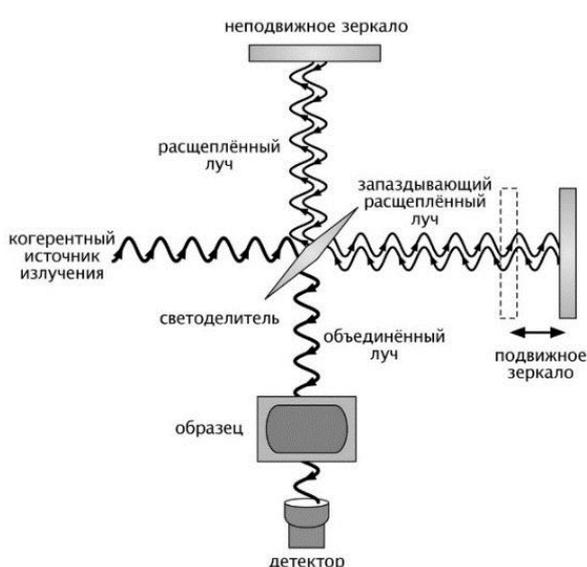


Рисунок 25 – Оптическая схема ИК-спектрометра

Для регистрации спектров жидких веществ их преобразуют в тонкие пленки, расположенные между стеклами из материалов, способных пропускать инфракрасное излучение. Для идентификации органических соединений применяется бромид калия.

1.9.3 Спектроскопия ядерного магнитного резонанса

Спектроскопия ядерного магнитного резонанса позволяет выявлять информацию о строении молекул химических веществ, является удобным методом для изучения органических веществ. ЯМР-спектроскопия имеет ряд преимуществ перед ИК-спектрометрией - дает более полную информацию о исследуемом образце, позволяет изучать динамические процессы, определять константы скорости реакций, величину энергетических барьеров внутримолекулярных вращения, записывать спектры промежуточных частиц реакций.

«Образец исследуемого вещества находится в тонкостенной стеклянной ампуле, которую помещают в магнитное поле. Активные ядра ЯМР (^1H , ^{13}C) поглощают электромагнитную энергию. Силе магнитного поля пропорциональны интенсивность испущенного сигнала и резонансная частота. Разные протоны в молекуле резонируют на отличающихся частотах в зависимости от локального электронного окружения. Смещение частоты является независимой от магнитного поля безразмерной величиной и называется химическим сдвигом. Химический сдвиг находится в прямой зависимости от строения вещества и используется для получения структурной информации о молекулах в исследуемом образце. Детальную информацию о связях атомов в молекуле дает спин-спиновое взаимодействие между активными ЯМР-ядрами, которое возникает при переходах между различными спиновыми состояниями ядер и приводит к расщеплению сигналов ЯМР» [13].

Схема ЯМР-спектрометра с преобразованием Фурье показана на рисунке 26.

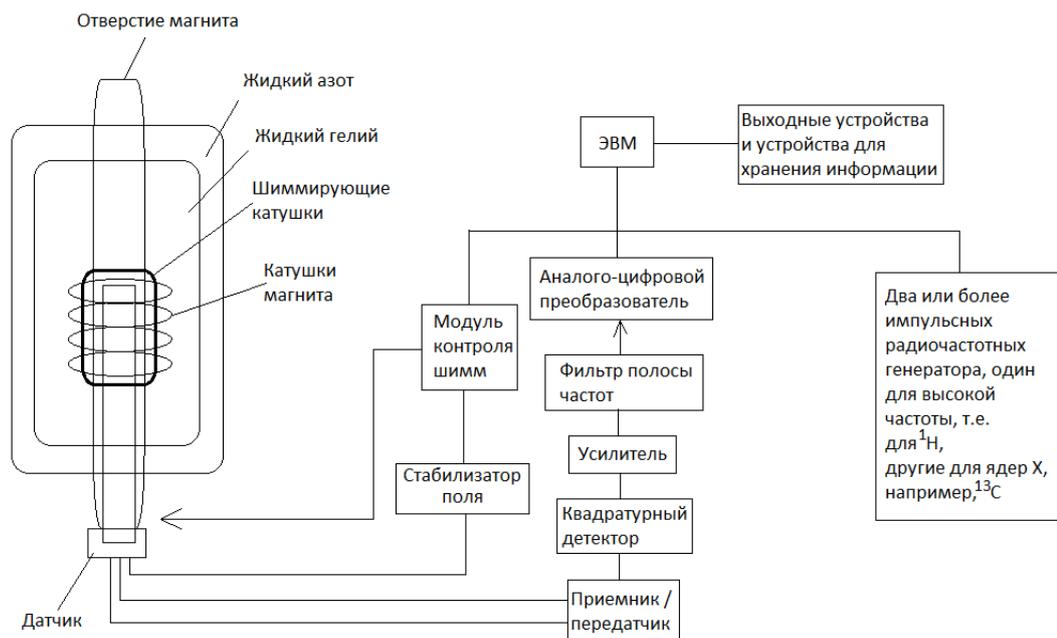


Рисунок 26 – Схема ЯМР-спектрометра

Вывод: для доказательства структуры полученного в ходе пиролиза образца жидкого продукта были выбраны методы хроматографического анализа, ИК- и ЯМР спектроскопии.

2 Экспериментальная часть

2.1 Постановка задач экспериментального исследования

Задачи экспериментального исследования:

- выделить адипиновую кислоту из водно-кислого стока производства капролактама «ЩекиноАзот»;
- получить гидроксид кальция из хлорида кальция и гидроксида натрия;
- получить адипинат кальция из гидроксида натрия и адипиновой кислоты с последующей сушкой;
- провести пиролиз кальциевой соли адипиновой кислоты в кварцевом реакторе при разных температурах (400, 500, 600 °С);
- провести анализ проб жидкого продукта пиролиза методами хроматографии, ИК- и ЯМР спектроскопии;
- приготовить гидроксид бария из хлорида бария. Получить циклопентанон из адипиновой кислоты по реакции Ружички;
- провести хроматографический анализ полученных проб жидкого продукта по реакции Ружички;
- получить промежуточный циклопентанол восстановлением циклопентанона боргидридом натрия;
- получить циклопентен дегидратацией циклопентанола в присутствии фосфорной кислоты;
- получить циклопентен пиролизом циклопентанола в присутствии фосфорной кислоты;
- провести хроматографический анализ циклопентена, полученного по разным реакциям;
- составить материальный и тепловой балансы процесса пиролиза адипината кальция производительностью 1000 кг/час;

– провести конструкционный расчет основных размеров выбранной печи.

2.2 Получение кальциевых солей адипиновой кислоты

Уравнение реакции получения адипината кальция представлено на рисунке 27.

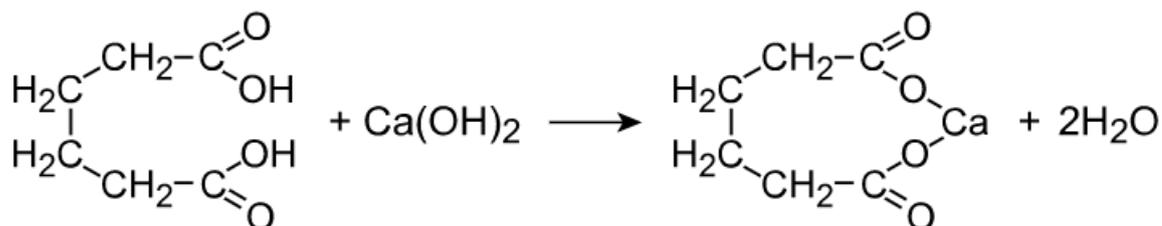


Рисунок 27 – Получение адипината кальция

Сначала 100 г (1,25 мол.) адипиновой кислоты растворяют в 513,7 мл воды при температуре 90 °С (рН = 2,0). Для удаления примесей полученный раствор отфильтровывают. Затем в раствор кислоты добавляют порциями 54,4 г (2,5 мол.) гидроксида натрия (рН = 7,0) и перемешивают в течение 30 минут при постоянной температуре 70 °С. По истечении времени в реакционную массу добавляют раствор 75,47 г (1,25 мол.) хлорида кальция в 340 мл воды. Полученную смесь выдерживают 40 минут при 70 °С, при этом наблюдают выпадение белого осадка адипината кальция. Выпавшие кристаллы охлаждают до 50 °С, промывают холодной дистиллированной водой, фильтруют и сушат в сушильном шкафу до постоянной массы. Масса полученного сухого адипината кальция моногидрата составила 70,19 г [10].

2.3 Пиролиз кальциевых солей адипиновой кислоты

В ходе работы изучают процесс термического разложения кальциевой соли адипиновой кислоты при разных температурах. Дериватографическим анализом установлено, что температура разложения адипината кальция составляет 400 °С [37].

Эксперимент проводят с использованием кварцевого реактора в виде полый цилиндрической емкости с полной загрузкой 2,5 г. Пиролиз проходит в электрической печи при одинаковой загрузке соли - 1,5 г, в течение 2 часов при температурах 400, 500 и 600 °С. К кварцевой пробирке присоединяют холодильник, а к холодильнику – аллонж. Для сбора образующегося продукта используют коническую колбу. По истечению времени в колбе образуется жидкий продукт с характерным запахом, цвет жидкости в зависимости от температуры пиролиза изменяется от светло-желтого к светло-коричневому. В реакторе остается твердая часть в виде темно-коричневого, черного порошка.

В результате эксперимента получены два образца жидкости массой 0,1 г. Скорость процесса пиролиза при 400 °С оказалась достаточно низкой, поэтому получить продукты количественно не удалось.

После проведения термического разложения адипината кальция полученные продукты хроматографируют. Было предположено, что протекание пиролиза проходит по двум направлениям по схеме на рисунке 28 – с образованием смеси циклопентанона и циклопентена.

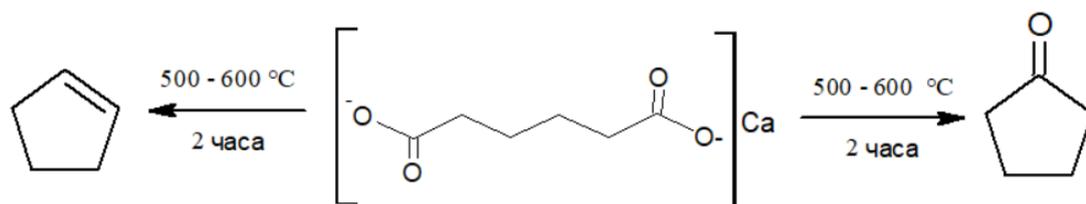


Рисунок 28 – Схема протекания процесса пиролиза

Анализ жидкостей проводят на хроматографе Кристаллюкс-4000М. Хроматограммы исследуемых образцов, полученных при 500 и 600 °С,

представлены на рисунках 29 и 30 соответственно. Для идентификации времени удерживания в хроматограф вводят чистый циклопентанон, хроматограмма которого представлена на рисунке 31.

Разница между временами удерживания чистых веществ и полученных образцов обусловлена наличием примесей в технических продуктах.

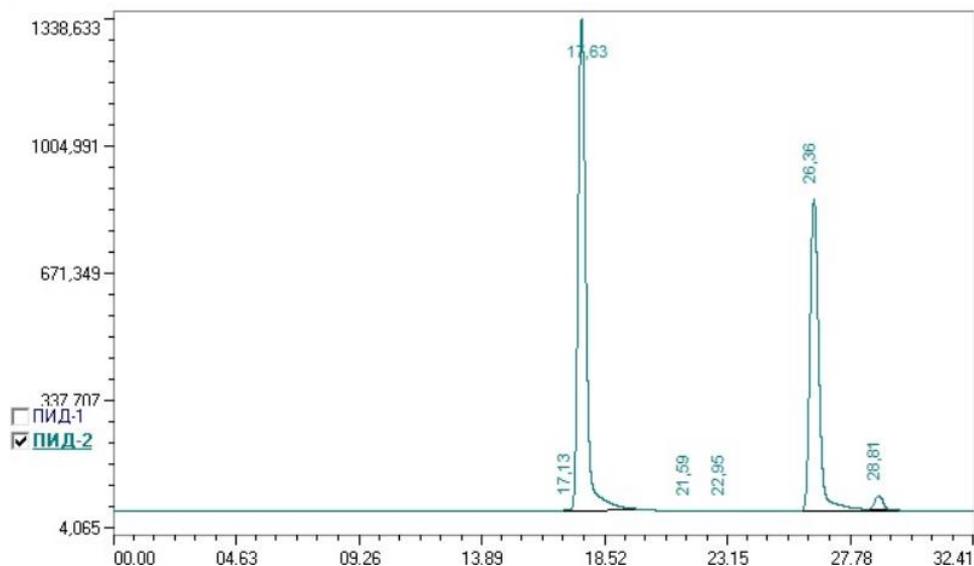


Рисунок 29 – Хроматограмма продукта, полученного при 500 °С (2 часа)

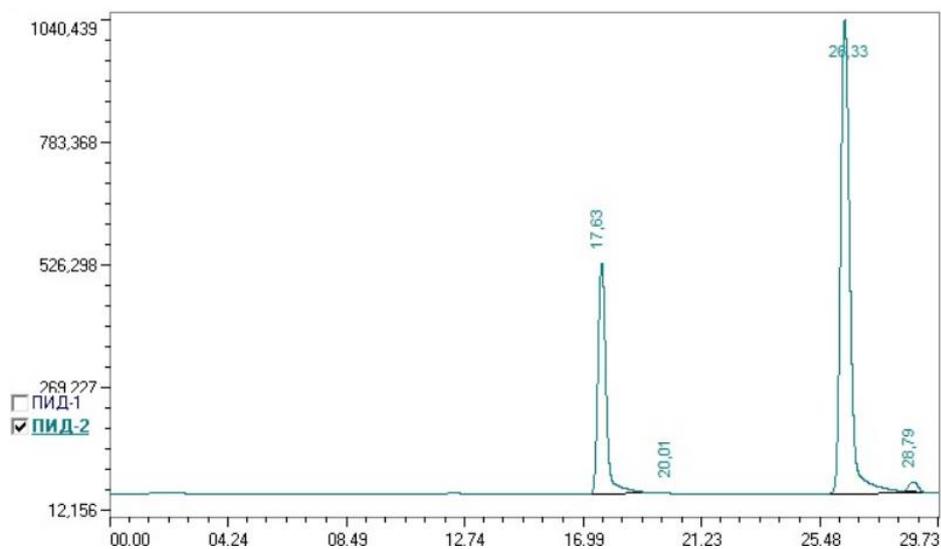


Рисунок 30 – Хроматограмма продукта, полученного при 600 °С (2 часа)

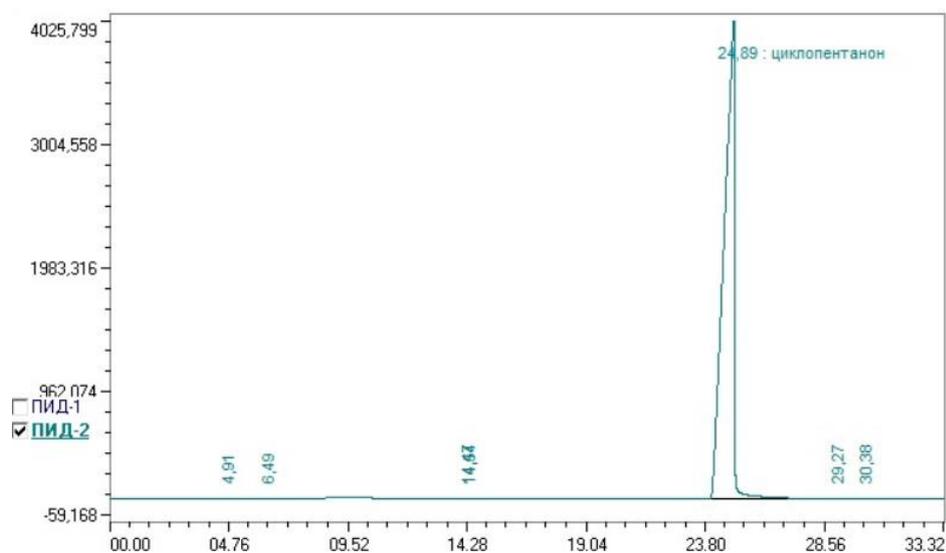


Рисунок 31 – Хроматограмма чистого циклопентанона

Из полученных хроматограмм видно, что увеличение температуры процесса приводит к увеличению выхода циклопентанона. Поэтому пиролиз при 600 °С повторяют с сокращением времени до 1 часа. Масса загрузки адипината кальция составляет 2,0 г, масса полученного жидкого продукта – 0,16 г. Хроматограмма продукта, полученного при пиролизе 600 °С в течение 1 часа показана на рисунке 32.

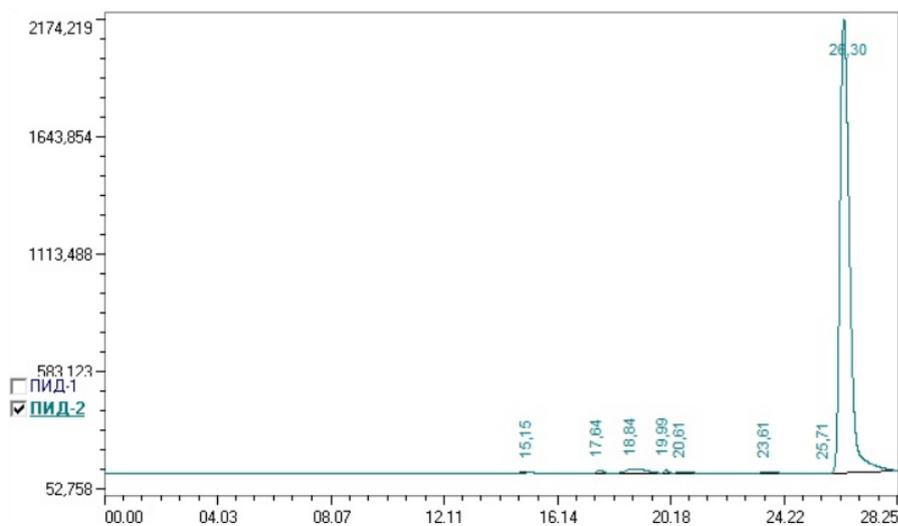


Рисунок 32 – Хроматограмма продукта, полученного при 600°C (1 час)

Сравнение результатов пиролиза при разных температурах и времени, а также количества полученного жидкого продукта и выхода циклопентанона представлены в таблице 5.

Таблица 5 – Сравнение результатов пиролиза при разных температурах

Температура процесса, °С	Время проведения процесса, ч	Загрузка адипината кальция, г	Масса жидкого продукта, г	Масса твердого остатка, г	Чистота	Выход
					циклопентанона, %	
500	2	1,5	0,10	1,04	41,5929	6,07
600	2	1,5	0,10	0,84	69,7174	10,18
600	1	2,0	0,16	1,54	95,9277	16,81

Вывод: в ходе проведенных экспериментов пиролиза адипината кальция при разных температурах были получены образцы жидких продуктов, содержание циклопентанона в которых, было доказано хроматографически. Показано, что увеличение температуры процесса приводит к увеличению выхода циклопентанона. Предположено, что протекание пиролиза протекает по двум направлениям – с образованием циклопентанона и циклопентена.

2.4 Анализ продукта пиролиза методами ИК- и ЯМР спектроскопии

Жидкий продукт для анализа выделяют в ходе пиролиза твердого остатка, полученного в результате перечисленных выше экспериментов, при 500 °С в течение 2 часов. Масса загрузки твердого остатка составляет 6,51 г, полученного продукта – 0,14 г.

Хроматограмма и ИК-спектр, полученного жидкого продукта, представлены на рисунках 33 и 34 соответственно. ИК-спектр чистого

циклопентанона показан на рисунке 35. ЯМР-спектр жидкого продукта представлен на рисунке 36.

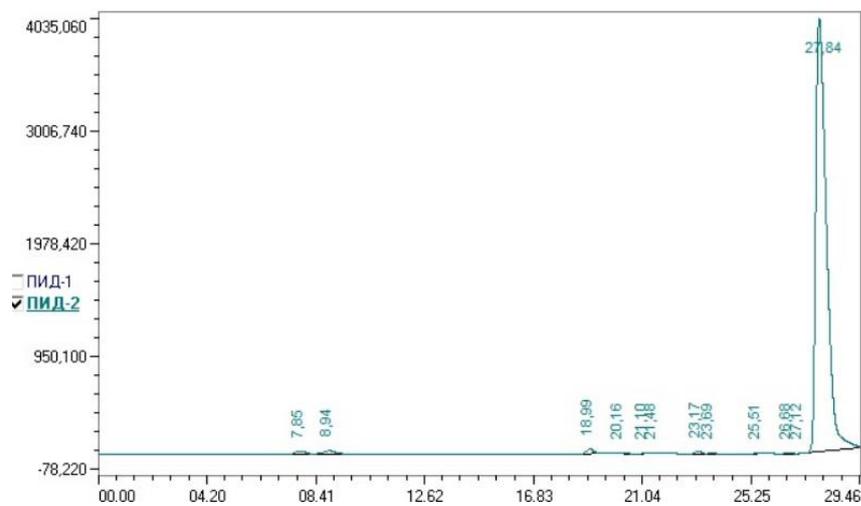


Рисунок 33 – Хроматограмма продукта из твердого остатка при 500°C

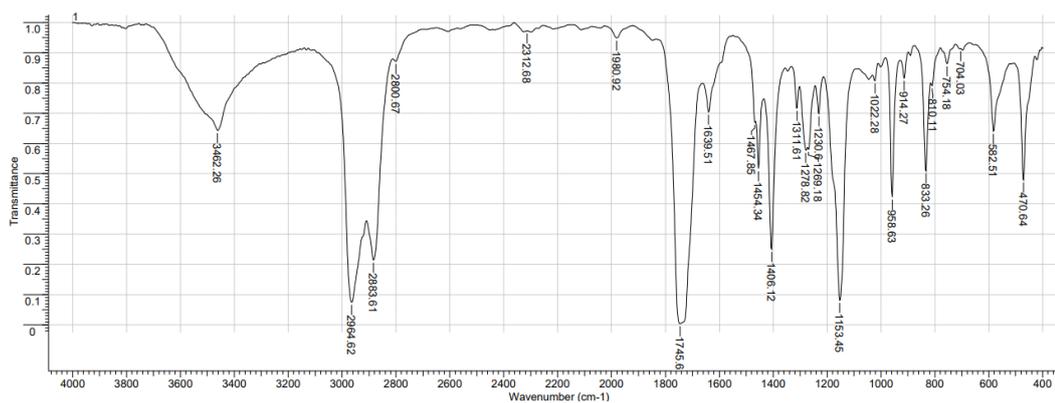


Рисунок 34 – ИК-спектр жидкого продукта

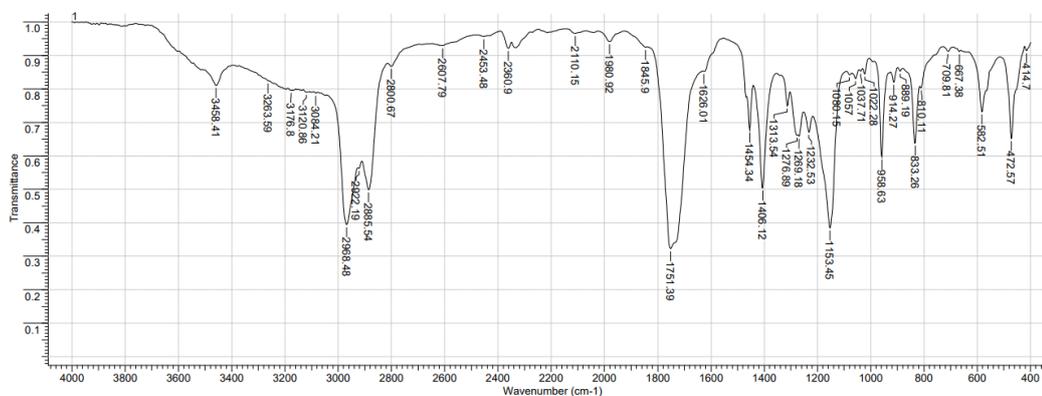


Рисунок 35 – ИК-спектр циклопентанона

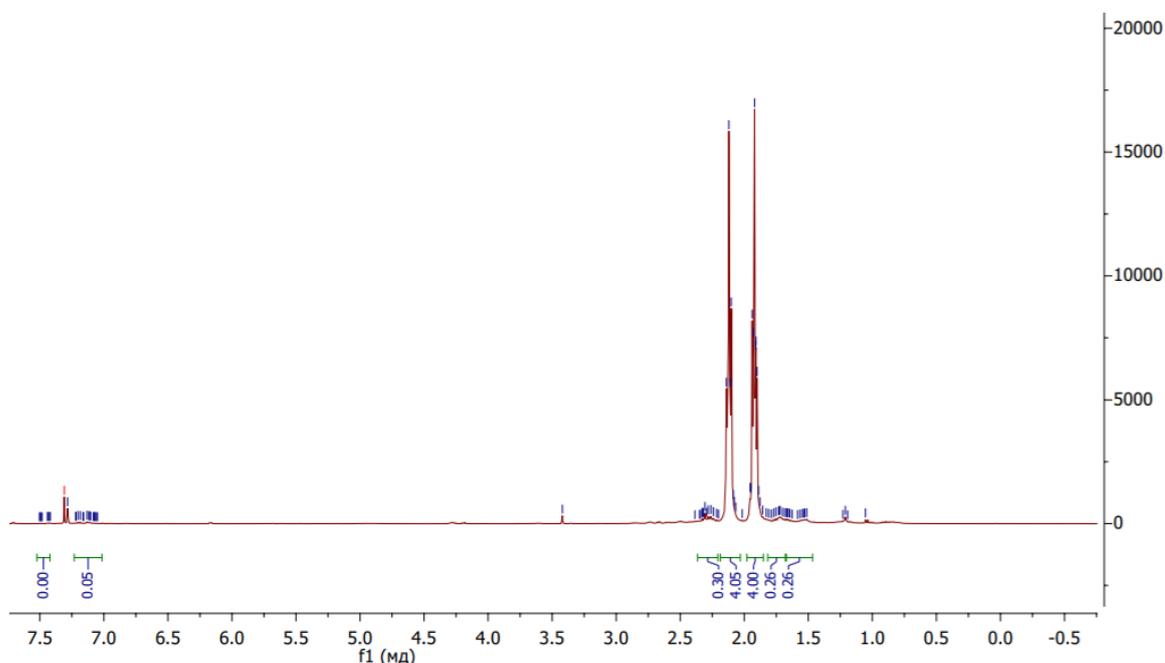


Рисунок 36 – Спектр ЯМР ^1H жидкого продукта

Вывод: в ходе проведенных исследований методами ИК- и ЯМР спектromетрии было доказано, что полученный в ходе пиролиза жидкий продукт, содержит циклопентанон.

2.5 Синтез циклопентена

Синтез циклопентена проводят последовательно в 3 стадии – сначала реакцией Ружички из адипиновой кислоты получают циклопентанон, затем при восстановлении циклопентанона боргидридом натрия получают циклопентанол, который подвергается кислотной дегидратации с образованием целевого продукта.

Для получения циклопентанона в колбу вместимостью 1 литр, снабженную термометром, помещают смесь 200 г (1,34 мол.) порошкообразной адипиновой кислоты и 10 г тонкоизмельченного кристаллизованного гидроксида бария. Реакционную смесь нагревают на металлической бане (для лучшего контроля температуры) до 285-295 °С и

выдерживают при этой температуре около 2 часов, пока в колбе не останется небольшое количество сухого остатка. Кетон промывают небольшим количеством водной щелочи, водой, затем сушат над хлоридом кальция и перегоняют через фракционную колонну. Циклопентанон представляет фракцию с температурой кипения 128-131 °С. Масса полученного циклопентанона составляет 88 г [6].

Кристаллическую массу гидроксида бария для синтеза циклопентанона получают при взаимодействии хлористого бария с гидроксидом натрия по реакции:



«Для этого 100 г двухводной соли хлорида бария растворяют в 167 мл воды и вносят 85 мл раствора гидроксида бария плотностью 1,20 г/мл. Полученную смесь нагревают до кипения и фильтруют горячей в охлаждаемую фарфоровую чашку с 30 мл воды. Выпавшие кристаллы гидроксида бария несколько раз промывают водой и фильтруют на воронке Бюхнера. Для очистки 80 г полученного влажного препарата его растворяют при температуре 90 °С в 100 мл воды, добавляют 1 мл 3 % перекиси водорода и высушивают в атмосфере, свободной от углекислого газа. Выход гидроксида бария составляет 40 г» [16].

«Циклопентанол получают в трехгорлой колбе с мешалкой, капельной воронкой и обратным холодильником. В колбе растворяют 0,64 г (0,03 мол.) боргидрида натрия в 14 мл этилового спирта. При постоянном перемешивании к полученному раствору из капельной воронки добавляют 5 мл (0,1 мол.) циклопентанона так, чтобы температура смеси не превышала 50 °С, наблюдают выпадение белого осадка. После добавления всего количества кетона реакционную смесь перемешивают 15 минут при комнатной температуре, затем при перемешивании по каплям добавляют 5,65 мл 10 % соляной кислоты.

Наблюдают выделение водорода и растворение части белого осадка. Из полученной смеси отгоняют этиловый спирт до тех пор, пока жидкость не разделится на два слоя. Оба слоя помещают в делительную воронку и добавляют 15 мл диэтилового эфира. Эфирную вытяжку промывают насыщенным раствором хлорида натрия и сушат сульфатом натрия, после чего растворитель отгоняют и остаток перегоняют» [7].

Полученный жидкий продукт хроматографируют. Хроматограммы циклопентанола и циклопентена изображены на рисунках 37 и 38 соответственно.

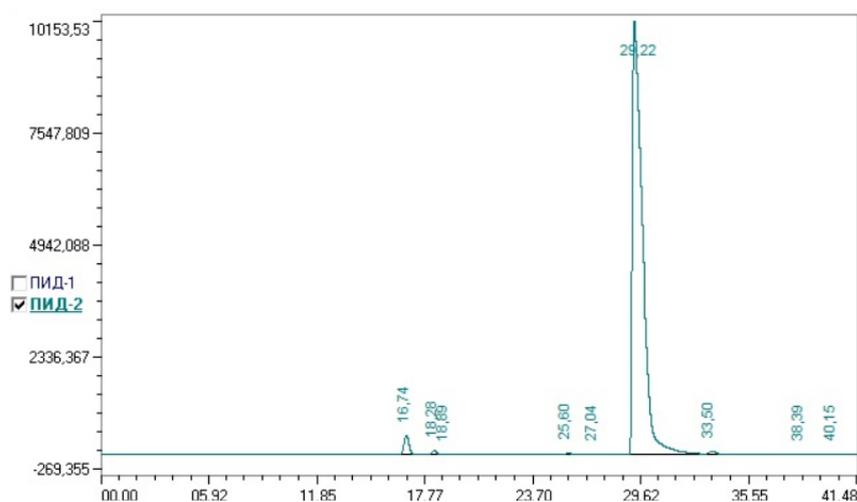


Рисунок 37 – Хроматограмма чистого циклопентанола

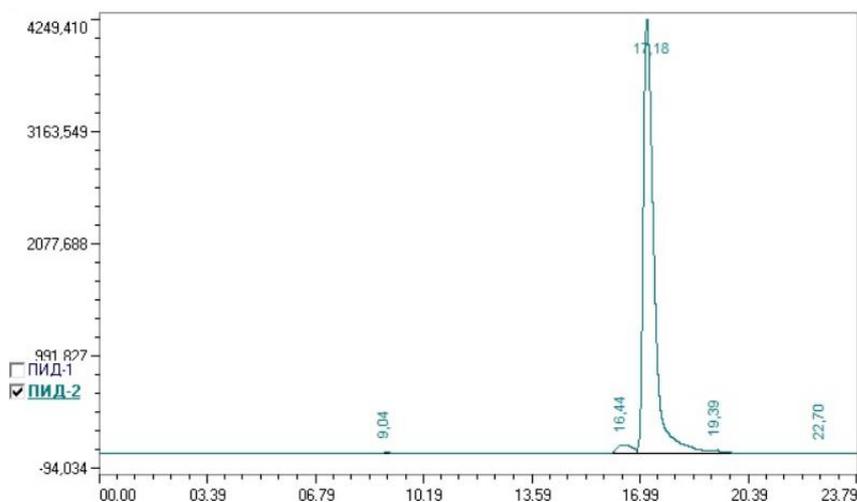


Рисунок 38 – Хроматограмма чистого циклопентена

Дегидратацию циклопентанола проводят в двухгорлой колбе вместимостью 100 мл. В одно горло колбы помещают капельную воронку, второе горло соединяют с приемником через дефлегматор, насадку Вюрца с термометром, нисходящий холодильник и аллонж. Приемник помещают в баню с эффективным охлаждением. В колбу помещают 3 г 85 % фосфорной кислоты и нагревают на масляной бане до 165-170 °С. При этой температуре в течение 40 минут добавляют 6,23 г циклопентанола, температура вверху дефлегматора не должна превышать 90°С. После добавления всего количества циклопентанола температуру повышают до 200 °С и поддерживают ее 30 минут. По окончании синтеза нижний слой дистиллята сушат хлористым натрием, а верхний отделяют в делительной воронке и сушат сернокислым магнием. Циклопентен перегоняют с хорошо действующим дефлегматором [18].

Вывод: в ходе трехстадийного синтеза из адипиновой кислоты был получен циклопентен. Содержание циклопентена в полученном в ходе пиролиза жидком продукте было доказано методом газожидкостной хроматографии.

2.6 Расчеты технологических процессов

2.6.1 Расчет материального баланса

Температура пиролиза 600 °С;

Пиролиз протекает по следующей реакции:



1) Найдем теоретический выход циклопентанона:

Количество загруженного адипината кальция:

$$m_{C_6H_8O_4Ca} = 2,0 \text{ г,}$$

$$n_{C_6H_8O_4Ca} = \frac{m_{C_6H_8O_4Ca}}{M_{C_6H_8O_4Ca}} = \frac{2,0 \text{ г}}{184 \text{ г/моль}} = 0,01087 \text{ моль.}$$

Найдем теоретическую массу циклопентанона:

$$n_{C_6H_8O_4Ca} = n_{C_5H_8O} = 0,01087 \text{ моль,}$$

$$m_{C_5H_8O, \text{теор}} = n_{C_5H_8O} \cdot M_{C_5H_8O} = 0,01087 \text{ моль} \cdot 84 \frac{\text{г}}{\text{моль}} = 0,91308 \text{ г.}$$

Масса полученного жидкого продукта с содержанием циклопентанона 95,9277 %:

$$m_{C_5H_8O, \text{техн}} = 0,16 \text{ г.}$$

Найдем массу циклопентанона в полученной в ходе пиролиза жидкой части:

$$m_{C_5H_8O, \text{практ}} = 0,16 \text{ г} \cdot 0,959277 = 0,15348 \text{ г.}$$

Выход циклопентанона в процентах от теоретического:

$$\beta_{C_5H_8O} = \frac{m_{C_5H_8O, \text{практ}}}{m_{C_5H_8O, \text{теор}}} \cdot 100 \% = \frac{0,15348 \text{ г}}{0,91308 \text{ г}} \cdot 100 \% = 16,81 \%$$

2) Составим материальный баланс процесса:

Рассчитаем материальный баланс на 1000 кг готовой продукции – циклопентанона. Примем, что приход жидкого продукта после пиролиза адипината кальция составляет 1000 кг/ч.

Найдем количество практически полученного циклопентанона:

$$m_{C_5H_8O, \text{практ}} = 1000 \frac{\text{КГ}}{\text{Ч}} \cdot 0,959277 = 959,277 \frac{\text{КГ}}{\text{Ч}},$$

$$n_{C_5H_8O, \text{практ}} = \frac{959,277 \text{ КГ/Ч}}{84 \text{ КГ/КМОЛЬ}} = 11,420 \frac{\text{КМОЛЬ}}{\text{Ч}}.$$

Определим теоретический приход циклопентанона:

$$m_{C_5H_8O, \text{теор}} = \frac{m_{C_5H_8O, \text{практ}}}{\beta_{C_5H_8O}} = \frac{959,277}{0,1681} = 5706,585 \frac{\text{КГ}}{\text{Ч}},$$

$$n_{C_5H_8O, \text{теор}} = \frac{5706,585}{84 \text{ КГ/КМОЛЬ}} = 67,935 \frac{\text{КМОЛЬ}}{\text{Ч}}.$$

Загрузка адипината кальция составила:

$$m_{C_6H_8O_4Ca} = 67,935 \frac{\text{КМОЛЬ}}{\text{Ч}} \cdot 184 \frac{\text{КГ}}{\text{КМОЛЬ}} = 12500,040 \frac{\text{КГ}}{\text{Ч}}.$$

Количество непрореагировавшего адипината кальция:

$$n_{C_6H_8O_4Ca \text{ ост.}} = 67,935 \frac{\text{КМОЛЬ}}{\text{Ч}} - \left(\frac{1000 \frac{\text{КГ}}{\text{Ч}} \cdot 0,959277}{84 \frac{\text{КГ}}{\text{КМОЛЬ}}} \right) = 56,515 \frac{\text{КМОЛЬ}}{\text{Ч}},$$

$$m_{C_6H_8O_4Ca \text{ ост.}} = 56,515 \frac{\text{КМОЛЬ}}{\text{Ч}} \cdot 184 \frac{\text{КГ}}{\text{КМОЛЬ}} = 10398,763 \frac{\text{КГ}}{\text{Ч}}.$$

Найдем количество образующегося в ходе пиролиза карбоната кальция:

$$m_{CaCO_3} = 11,420 \frac{\text{КМОЛЬ}}{\text{Ч}} \cdot 100 \frac{\text{КГ}}{\text{КМОЛЬ}} = 1142,0 \frac{\text{КГ}}{\text{Ч}}.$$

Найдем количество примесей:

$$m_{\text{примесей}} = 1000 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} - 959,277 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} = 40,723 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}.$$

Полученные данные сведем в таблицу материального баланса 6.

Таблица 6 – Материальный баланс процесса пиролиза

Приход			Расход		
Компоненты	кг/ч	% масс	Компоненты	кг/ч	% масс
Адипинат кальция $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4\text{Ca}$	12500,040	99,675	Циклопентанон $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}$	959,277	7,649
Примеси	40,723	0,325	Карбонат кальция CaCO_3	1142,000	9,106
			Непрореагировавший адипинат кальция $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4\text{Ca}_{\text{ост}}$	10398,763	82,920
			Примеси	40,723	0,325
Итого	12540,763	100	Итого	12540,763	100

Из таблицы материального баланса следует, что для получения 1000 кг/ч циклопентанона необходимо 12500 кг/ч адипината кальция.

2.6.2 Расчет теплового баланса

Температура на входе в реактор $600\text{ }^\circ\text{C} = 873\text{ K}$;

Температура на выходе из реактора $700\text{ }^\circ\text{C} = 923\text{ K}$;

Уравнение теплового баланса для реакции выражается следующим видом:

$$Q_{\text{вх}} = Q_{\text{вых}} + Q_{\text{отв}} + Q_{\text{реак}} + Q_{\text{потерь}}, \quad \#(3)\#$$

где $Q_{\text{вх}}$ – количество тепла, поступающее в реактор вместе с исходными реагентами;

$Q_{\text{реак}}$ – количество тепла, которое поглощается в результате реакции;

$Q_{\text{вых}}$ – количество тепла, которое выходит из реактора с продуктами реакции;

$Q_{\text{потерь}}$ – тепловые потери.

Таблица 7 – Данные по удельным теплоемкостям веществ, участвующих в реакции (из справочника) [4]

Вещество	Теплоемкость, кДж/кг×К
Адипинат кальция	2,730
Карбонат кальция	1,624
Циклопентанон	1,217

Количество теплоты рассчитываем по формуле:

$$Q = C_p \cdot m \cdot T, \#(4)$$

где Q – количество теплоты, кДж/ч,

C_p – удельная теплоемкость вещества, кДж/кг×К,

m – расход вещества, кг/ч (из таблицы материального баланса),

T – температура веществ на входе или выходе из реактора, К.

1) Определим количество теплоты, поступающее с потоком адипината кальция:

$$Q_{\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4\text{Ca}} = 2,730 \frac{\text{кДж}}{\text{К} \times \text{кг}} \cdot 12500,040 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} \cdot 873 \text{ К} = 29791220,30 \frac{\text{кДж}}{\text{ч}}$$

2) Определим количество теплоты, уходящее с непрореагировавшим адипинатом кальция:

$$Q_{C_6H_8O_4Ca \text{ непрор}} = 2,730 \frac{\text{кДж}}{\text{К} \times \text{кг}} \cdot 10398,763 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} \cdot 923 \text{ К} = 26202699 \frac{\text{кДж}}{\text{ч}}.$$

3) Найдем количество теплоты, уходящее с карбонатом кальция:

$$Q_{CaCO_3} = 1,624 \frac{\text{кДж}}{\text{К} \times \text{кг}} \cdot 1142,000 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} \cdot 923 \text{ К} = 1711803,18 \frac{\text{кДж}}{\text{ч}}.$$

4) Найдем количество теплоты, уходящее с циклопентаном:

$$Q_{C_5H_8O} = 1,217 \frac{\text{кДж}}{\text{К} \times \text{кг}} \cdot 959,277 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} \cdot 923 \text{ К} = 1077547,22 \frac{\text{кДж}}{\text{ч}}.$$

5) По данным дериватографического исследования тепло эндотермической реакции составило 5,68 кДж/ч, а в пересчете на массовый приход адипината кальция 71000,23 кДж/ч.

6) Определим потери тепла:

$$Q_{\text{потерь}} = Q_{\text{прих}} \cdot \% \text{ потерь, \#(5)}$$

$$Q_{\text{потерь}} = 29791220,30 \frac{\text{кДж}}{\text{ч}} \cdot 2,44424 \% = 1922912,41 \frac{\text{кДж}}{\text{ч}}.$$

Потери составляют 2,44 %.

Полученные данные сведем в таблицу теплового баланса 8.

Таблица 8 – Тепловой баланс процесса

Приход			Расход		
Тепловой поток	кДж/ч	%	Тепловой поток	кДж/ч	%
Адипинат кальция	29791220,30	100	Циклопентанон	1077547,22	3,617
-	-	-	Карбонат кальция	1711803,18	5,746
			Адипинат кальция непрореагировавший	26202699	87,955
			Тепло реакции	71000,23	0,238
			Потери	728170,70	2,444
Итого	29791220,30	100	Итого	29791220,30	100

В ходе расчета был вычислен тепловой баланс процесса получения циклопентанона пиролизом адипината кальция производительностью 1000 кг/час.

2.6.3 Подбор печи пиролиза. Конструкционный расчет аппарата

«Процесс пиролиза кальциевых солей адипиновой кислоты проводился в электрической трубчатой печи «СУОЛ-0,25.1/12-И1», которая предназначена для проведения химических анализов в лабораторных условиях. Нагревательный блок печи представлен цилиндрическим муфелем со спиральными нагревателями. Рабочий объем создает сквозная керамическая труба, закрепленная внутри нагревательного блока» [29].

Для промышленного пиролиза солей органических кислот целесообразно использовать барабанную вращающуюся печь. Такой вид печи используется в промышленности для офизико-химической обработки сыпучих материалов. Барабанная вращательная печь представляет собой горизонтально расположенный цилиндр, медленно вращающийся вокруг своей оси. Обрабатываемое вещество загружается в верхний конец барабана. При вращении печи вещество переходит в нижний конец, где происходит перемешивание. Горячие газы движутся противотоком обрабатываемому веществу [15].

Представленные формулы для расчета были взяты из источника [19].

1. Определение геометрических размеров печи:

1) Найдем суточную производительность печи, используя данные материального баланса процесса:

$$G_T = \frac{24 \cdot G_{C_6H_8O_4Ca}}{1000}, \#(6)$$

$$G_T = \frac{24 \cdot 12500,04 \frac{\text{КГ}}{\text{Ч}}}{1000} = 300,00 \frac{\text{Т}}{\text{сутки}}$$

2) Определим диаметр барабана:

$$D = 0,4542 \cdot G_T^{0,34}, \#(7)$$

$$D = 0,4542 \cdot 300^{0,34} = 3,16 \text{ м.}$$

3) Определим длину барабана:

$$L = 2,59 \cdot G_T^{0,447}, \#(8)$$

$$L = 2,59 \cdot 300^{0,447} = 33,16 \text{ м.}$$

2. Определение геометрических размеров печи с использованием отношения L/D

Пусть L/D=10, тогда L=10D.

1) Определим диаметр барабана:

$$D = \sqrt[3]{\frac{V_{\text{аппарата}}}{2,5 \cdot \pi}}, \#(9)$$

$$V_{\text{аппарата}} = \frac{G_{\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4\text{Ca}} \cdot \tau}{\rho \cdot \varphi}, \#(10)$$

где τ - время процесса разложения, 1 час,

ρ – плотность обрабатываемого материала, 2721 кг/м³;

φ – коэффициент заполнения аппарата, 0,2.

$$V_{\text{аппарата}} = \frac{12500,04 \frac{\text{КГ}}{\text{Ч}} \cdot 1 \text{ ч}}{2721 \text{ КГ/М}^3 \cdot 0,2} = 22,97 \text{ м}^3,$$

$$D = \sqrt[3]{\frac{22,97 \text{ м}^3}{2,5 \cdot 3,14}} = 1,71 \text{ м.}$$

2) Найдем длину барабана:

$$L = 10 \cdot 1,71 \text{ м} = 17,1 \text{ м.}$$

Принимаем диаметр печи $D = 1,7$ м, длина печи $L = 17$ м.

Конструкционная схема барабанной вращающейся печи представлена в приложении А.

3. Определение мощности печи

1) Найдем число оборотов барабана:

$$n = \frac{0,06}{0,13 \cdot \sqrt{D}}, \#(11)$$

$$n = \frac{0,06}{0,13 \cdot \sqrt{1,7}} = 0,35 \frac{\text{об}}{\text{с}}$$

Пусть $n = 0,4 \frac{\text{об}}{\text{с}}$;

2) Определим мощность, необходимую для вращения барабана:

$$N = 0,0013 \cdot D^3 \cdot L \cdot \rho \cdot n \cdot \varphi, \#(12)$$

$$N = 0,0013 \cdot 1,7^3 \cdot 17 \cdot 2721 \cdot 0,4 \cdot 0,2 = 23,64 \text{ кВт.}$$

Вывод: были вычислены материальный и тепловой баланс процесса пиролиза адипината кальция производительностью 1000 кг/час. На основе расчетных данных для процесса пиролиза адипината кальция производительностью 300 т/сутки выбрана барабанная вращающаяся печь, длина которой составила 17 метров, диаметр 1,7 метров.

Заключение

В данной выпускной квалификационной работе была рассмотрена проблема квалифицированного использования технической адипиновой кислоты, выделенной из водно-кислых стоков производства капролактама.

Исследования показали возможность получения циклопентанона из адипиновой кислоты, как пиролизом, так и в ходе реакции Ружички.

Экспериментально установлено, что при пиролизе твердой кальциевой соли образуется второй компонент – циклопентен. Показано, что выход продуктов меняется с ростом температуры и времени реакции. Циклопентанон преобладает при температуре 600 °С и времени 1 час. Циклопентен преобладает при температуре 500 °С и времени 2 часа.

Для доказательства структуры циклопентанона и циклопентена были использованы методы органического синтеза, основанные на проведение иных реакций, приводящих к образованию этих веществ. Для идентификации полученных образцов жидкого продукта были использованы методы хроматографического анализа, ИК- и ЯМР-спектроскопии.

По результатам эксперимента были рассчитаны выходы продуктов реакции, материальный и тепловой балансы процесса. Подобрана и рассчитана барабанная вращающаяся печь пиролиза адипината кальция, ее основные конструкционные параметры производительностью 300 т/сутки.

В ходе проведения литературного и патентного поиска, было показано, что циклопентанон и циклопентен имеют широкое применение в современной промышленности. Циклопентанон используется в качестве ароматизатора, и прекурсора, циклопентен – в качестве мономера для синтеза пластмасс.

Таким образом, проведенные эксперимент и расчеты, показывают, что разработанный способ пиролиза адипината кальция, полученного на основе водно-кислого стока производства капролактама целесообразно использовать

для получения ценных веществ органического синтеза – циклопентанона и циклопентена.

Список используемых источников

1. Бартон Д. Общая органическая химия. Карбоновые кислоты и их производные. Том 4. М., Химия, 2012. - 729 с.
2. Березин И. В., Эмануэль Н. М., Денисов Е. Т. Окисление циклогексана. Изд. МГУ, 2018. - 456 с.
3. Быкова Н.Н., Кузьмин А.П. Органический синтез: Лабораторный практикум. - Тамбов: Издательство ТГТУ, 2007 – 54 с.
4. Вагафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей/ Н.Б. Варгафтик. 2-е издание, переработанное и дополненное. – М.: Наука, 2009. – 721 с.
5. Васильев А.В., Гриненко Е.В., Щукин А.О., Федулина Т.Г.. Инфракрасная спектроскопия органических и природных соединений: Учебное пособие. СПб.: СПбГЛТА, 2007, 54 с.
6. Веревкин А.Н., Азаров В.И., Нилова Т.И. Органическая химия. Учебное пособие для выполнения лабораторных работ по синтезу органических веществ. - М.: Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана, 2011. – 39 с.
7. Восстановление кетонов боргидридом натрия в спирте (общая методика) [Электронный ресурс] – режим доступа: <https://helpiks.org/3-3091.html> (дата обращения: 27.04.2021).
8. Глазко И.Л., Леванова С.В., Дружинина Ю.А. Методы химической ремедиации в процессах переработки многотоннажных отходов производств капролактама и изопрена. Создание промышленных кластеров. Самара: Самар. гос. техн. ун-т; 2014. - 213 с.
9. Голованов А.А., Писарева В.С. Анализ продуктов этерификации адипиновой кислоты методом реакционной газовой хроматографии: Башкирский химический журнал. Том 19, №1, 2012. – 42-45 с.

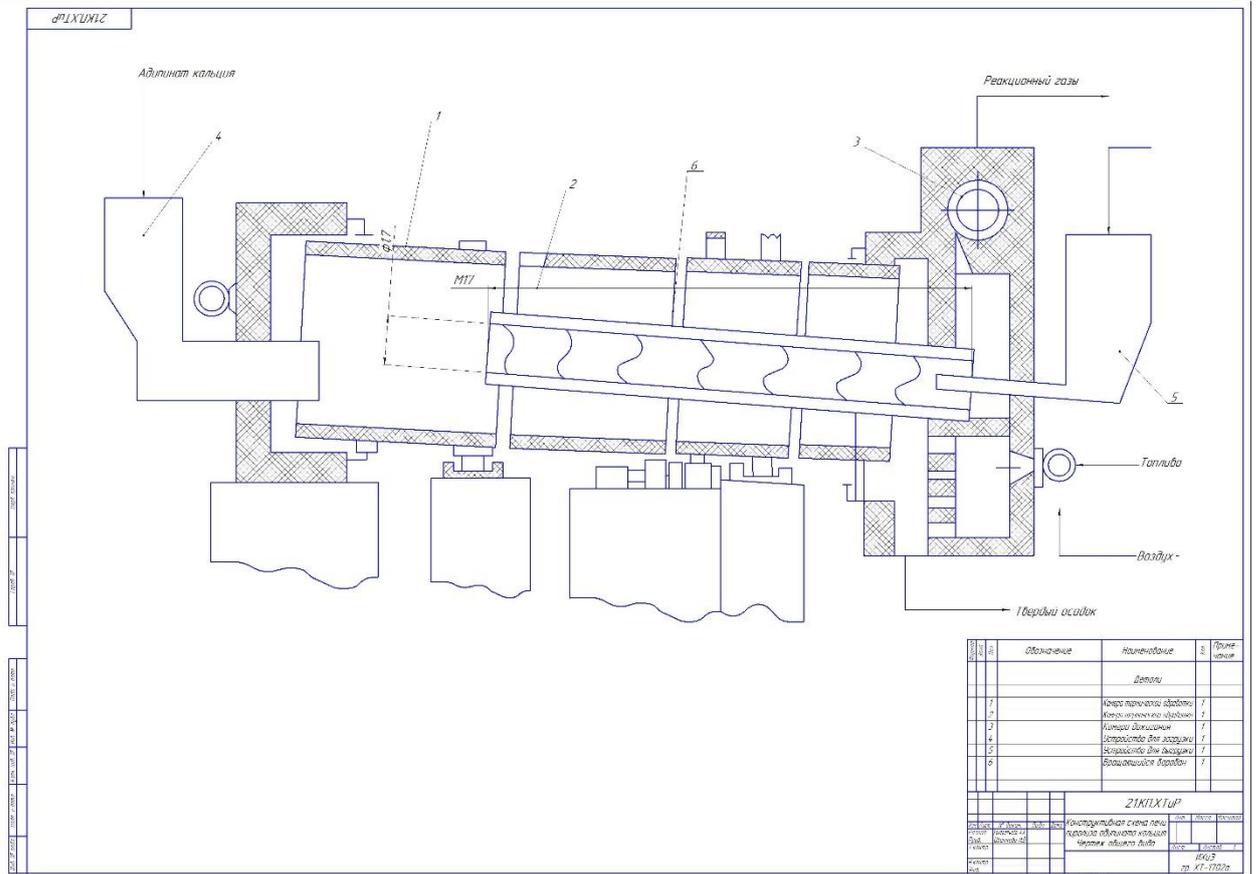
10. Голодников Г.В. Практические работы по органическому синтезу. Л., Изд-во ЛГУ, 2018. – 697 с.
11. Денисов Е.Т., Эмануэль Н.М., Майзус З.К. Цепные реакции окисления углеводов в жидкой фазе, М., «Наука», 2021. - 274 с.
12. Дружинина Ю.А., Глазко И.Л., Леванова С.В. Переработка капролактамосодержащих стоков в адипиновую кислоту. Экология и промышленность России. 2008. - 9 с.
13. Ершов Б.А. Спектроскопия ЯМР в органической химии: Учеб.пособие. – СПб., Издательство С.-Петербургского университета. 2013. – 264 с.
14. Золотов Ю.А. Основы аналитической химии. В 2 т. Т.1: учеб. для студ. учреждений высшего проф. образования / [Т.А. Большова и др.]– 5-е изд., стер. – М.: Издательский центр «Академия», 2012. – 384 с.
15. Игнатович, Э. Химическая техника. Процессы и аппараты. Часть 1-3/Э. Игнатович. – М.: Техносфера, 2007. – 656 с.
16. Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические вещества. Изд. 4-е, доп. и пер. - М.: Химия, 1974. - 408 с.
17. Ким С. Куда текут адипиновые реки. The Chemical Journal. № 10.2008. - 36-39 с.
18. Когай Т.И., Васильева Н.Ю. Синтез, очистка и идентификация органических соединений: методические указания/Краснояр.гос.ун-т; Красноярск, 2005. – 90 с.
19. Лащинский А.А. Основы конструирования и расчеты химической аппаратуры / А.А. Лащинский, А.Р. Толчинский. – Л.: Машиностроение, 2012. – 752 с.
20. Леванова С.В., Соколов А.Б. Получение пластификатора из отходов производства капролактама. // Экол. и промышл. России, июль 1999. - 22-23 с.
21. Обзор рынка адипиновой кислоты в СНГ. М., ООО «ИНФОМАЙН РЕСЕЧ», 2006. 62 с.

22. Овчинников В.И., Ручинский В.П. Производство капролактама. М.: Химия, 2011. - 264 с.
23. Панов Г.И., Дубков К.А., Староконь Е.В., Пирютко Л.В.; Способ получения циклопентанона. Патент № 2227135С2 РФ, Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН; Заявл. 02.03.2002; Оpubл. 02.04.2004. (дата обращения: 10.02.2021).
24. Писаренко А.П., Хавин З.Я. Курс органической химии. М.: Высшая школа, 2016. - 531 с.
25. Платэ А.Ф., Синтез органических препаратов. Сборник 1, М.: Иностранная литература, 1949. - 655 с.
26. Платэ А.Ф., Синтез органических препаратов. Сборник 3, М.: Иностранная литература, 1952. - 581 с.
27. Платэ А.Ф., Синтез органических препаратов. Сборник 4, М.: Иностранная литература, 1953. - 659 с.
28. Робертс Дж. Основы органической химии: в 2 т.: пер. англ. / Дж. Робертс, М. Кассерио; пер. с англ. Ю.Г. Бунделя; под ред. А.Н. Несмеянова. М.: Мир, 1981. 1 т. - 419 с.
29. Семакина О.К. Машины и аппараты химических производств: Учебное пособие. Часть I / Томский политехнический университет. - Томск, 2003. - 118 с.
30. Смит В.А., Дильман А.Д. Основы современного органического синтеза: учебное пособие. - М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. - 750 с.
31. Смольянинов С.И., Кравцов А.В., Гончаров И.В. Газохроматографический анализ спиртов и кислот жирного ряда: Том 253. – М.: Известия Томского ордена Октябрьской революции и ордена трудового красного знамени политехнического института им. С.М. Кирова, 2012. – 78-79 с.
32. Соколова А.А., Глазко И.Л., Мартыненко Е.А., Леванова С.В., Соколов А.Б. Выделение адипиновой кислоты из водно-кислых стоков производства капролактама. Самара. Самар. гос. техн. ун-т; 2013. 78 - 81 с.

33. Тарасевич Б.Н. Основы ИК спектроскопии с преобразованием Фурье. Подготовка проб в ИК спектроскопии. Пособие к спецпрактикуму по физико-химическим методам для студентов-дипломников кафедры органической химии. М: Московский г-ный ун-т имени М.В. Ломоносова, 2012. - 22 с.
34. Физер, Л. Органическая химия. Углубленный курс. В 2 томах. Том 1. М.: Химия, 2015. - 186 с.
35. Фурман М.С., Гольдман А.М. Производство циклогексанона и адипиновой кислоты окислением циклогексана. М.: Химия, 2008. - 240 с.
36. Царев Н.И., Царев В.И., Катраков И.Б. Практическая газовая хроматография: Учебно-методическое пособие для студентов химического факультета по спецкурсу «Газохроматографические методы анализа». — Барнаул: Изд-во Алт. ун-та, 2000. – 156 с.
37. Цветкова И.В., Кондратьева А.А. Исследование процесса пиролиза адипината кальция при разных температурах. Сборник «Студенческие Дни науки в ТГУ», 2021.
38. Юнникова, Л.П. Органический синтез : учебное пособие.– Пермь: ИПЦ «Прокрость», 2017. - 126 с.
39. Adipic Acid: A Techno-Commercial Profile / Special Report // Chemical Weekly. April 7, 2009. p. 187-195.
40. Cyclopentanone [Электронный ресурс] – режим доступа: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Cyclopentanone>, свободный, – Загл. с экрана. (дата обращения: 01.02.2021).
41. Kwart H., King K., in *The Chemistry of Carboxylic Acids and Esters* (Ed.: Saul Patai), John Wiley & Sons, London, 1969. - p. 363–370.
42. Loder J. Патент 2223494 (США) C07C29/50. Production of cyclic alcohols and ketones. – Заявл. 06.06.1939. – Оpubл. 03.12.1940. (дата обращения: 24.03.2021).
43. Thorpe J. F. and Kon G. A. R. "Cyclopentanone". *Org. Synth.* 5: 37.; Coll. Vol. 1, 1925. p. 192.

Приложение А

Конструкционная схема печи



1,2 – камеры термической обработки, 3 – камера дожигания, 4 – устройство для загрузки, 5 – устройство для выгрузки, 6 – вращающийся барабан

Рисунок А1 – Конструкционная схема печи пиролиза адипината кальция