

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)

Химическая технология органических и неорганических веществ

(профиль)

## **ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА (БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА)**

на тему Получение продуктов на основе возобновляемых отходов производства  
капролактама

Обучающийся

Д.Д. Орлова

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

к.х.н., доцент, И.В. Цветкова

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

Тольятти 2023

## Аннотация

Целью выпускной квалификационной работы является разработка способа получения продуктов на основе возобновляемых отходов производства капролактама.

Задачи работы: изучить состав водно-кислого стока производства капролактама; изучить свойства полученных продуктов на основе адипиновой и янтарной кислот и их солей, а также провести количественный и качественный анализ полученных продуктов методами газожидкостной хроматографии, ИК-спектроскопии и дериватографии.

Объектом исследования являются адипиновая и янтарная кислоты, полученные при декантировании образца водно-кислого стока производства капролактама на ОХК "ЩекиноАзот". В работе рассмотрены теоретические материалы по выделению адипиновой и янтарной кислот из водно-кислых стоков производства капролактама и получению кальциевых солей этих кислот. Рассмотрены механизмы термического разложения адипината и сукцината кальция и возможные продукты реакции.

Экспериментальная часть работы включает в себя проведение пиролиза адипината и сукцината кальция при разных температурах, изучение зависимости выхода целевых продуктов пиролиза от условий проведения процесса - температура, время, атмосфера. Подбор оптимальных параметров для наилучшего выхода продуктов, а также изучение жидких продуктов методами хроматографического анализа и ИК-спектроскопии. В ходе работы произведены расчеты материального и теплового баланса процесса, подобрана печь пиролиза и произведён её конструкционный расчет.

Выпускная квалификационная работа расположена на 69 страницах, состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной и расчетной частей, включает 39 рисунков, 8 таблиц, литературный список из 36 ссылок, включая 9 иностранных источников.

## Abstract

The title of the graduation work is «Obtaining products from the renewable waste of caprolactam production».

This thesis deals with the development of a method for the production of products from renewable caprolactam production waste (in a pyrolysis process at different temperatures).

The graduation work consists of an explanatory note on 69 pages, introduction, including 39 figures, 8 tables, the list of 36 references, including 9 foreign sources.

The object of the thesis is adipic acid and succinic acid obtained by decanting a sample of water-acid effluent from caprolactam production by the company "ShekinoAzot".

In this work theoretical material on isolation of adipic acid and succinic acid from water-acidic waste from caprolactam production is considered, as well as the preparation of calcium salts of these acids. Mechanisms of thermal decomposition of calcium adipate and calcium succinate as well as possible reaction products are considered.

In the experimental part pyrolysis of calcium adipate and calcium succinate at different temperatures was carried out, the dependences of target pyrolysis products yield on process conditions - temperature, time, atmosphere were studied. The optimum parameters for the best yield of products were selected, and liquid products were studied by chromatographic analysis and infrared spectroscopy. The material and thermal balance of the process is calculated, the pyrolysis furnace is selected and its structural calculation 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.....	6
1 Литературный обзор .....	8
1.1 Производство капролактама .....	8
1.1.1 Характеристика водно-кислого стока производства капролактама .....	11
1.2 Выделение адипиновой и янтарной кислот из водно-кислых стоков .	13
1.3 Промышленное производство адипиновой и янтарной кислот .....	19
1.4 Получение кальциевых солей адипиновой и янтарной кислот.....	25
1.5 Пиролиз солей адипиновой и янтарной кислот .....	25
1.6 Свойства полученных продуктов пиролиза .....	29
1.7 Анализ продуктов, полученных в результате пиролиза .....	31
1.7.1 Хроматографический метод анализа .....	31
1.7.2 Инфракрасная спектроскопия .....	34
1.7.3 Дериватография .....	36
1.7.4 Газовая хроматография-масс-спектроскопия .....	37
2 Экспериментальная часть.....	41
2.1 Постановка задач экспериментального исследования .....	41
2.2 Получение кальциевых солей адипиновой и янтарной кислот.....	41
2.3 Анализ соли янтарной кислоты методом дериватографии .....	43
2.4 Пиролиз солей адипиновой и янтарной кислот .....	44
2.5 Анализ продуктов пиролиза методом ИК-спектроскопии .....	48
2.6 Анализ продукта пиролиза методом газовой хроматографии-масс-спектрометрии .....	49
2.7 Синтез ангидрида янтарной кислоты.....	51
3 Результаты и обсуждение экспериментальной части .....	53
4 Расчеты технологических процессов.....	55
4.1 Расчет материального баланса.....	55
4.2 Расчет теплового баланса.....	59

4.3 Предложение по модернизации узла выделения ВКС в процессе окисления циклогексана.....	62
4.4 Подбор печи пиролиза и её конструкционный расчет.....	63
Заключение .....	66
Список используемой литературы и используемых источников .....	67
Приложение А .....	71

## Введение

«Капролактама считается одним из часто используемых в химической промышленности продуктом. Его используют для производства полиамида (капрон, поликапрамид, нейлон-6), который идет на изготовление пленок, пластмасс и волокон» [32].

«Приблизительно 4млн. тонн нейлонового волокна производится ежегодно по всему миру; нейлон-6 и нейлон 6,6 составляют около 98% от общего объема производства. Нейлоновые волокна используются в производстве полов, одежды, промышленности и транспорта. Преимущества нейлоновых волокон над другими синтетическими волокнами – высокая прочность, долговечность, эластичность, легкость окрашивания и низкий удельный вес» [32].

Производством капролактама занимаются такие предприятия как: ООО «Щекиноазот» (Тульская область) и ПАО «Куйбышевазот» (Тольятти).

«Основными способами получения капролактама являются: окисление циклогексана и гидрирование фенола. Оба способа являются многостадийными. Первый способ применяется для производства капролактама в ПАО «КуйбышевАзот». В ходе производства выполняется газожидкостное окисление циклогексана воздухом (или смесью кислорода и азота) до циклогексанола и циклогексанона» [2].

«В процессе производства капролактама образуются водно-кислые стоки, которые в дальнейшем подвергаются утилизации сжиганием. В таких стоках скапливается большое количество побочных кислородсодержащих продуктов. К одному из таких соединений относится адипиновая кислота. Она представляет интерес, как источник сырья для получения циклопентанона и циклопентена» [22].

Адипиновая кислота является одной из наиболее важных алифатических дикарбоновых кислот.

Янтарная кислота является базовым химическим веществом, приобретающим все большее значение, из которого путем химической конверсии могут быть получены многие промышленно важные химические вещества.

Существует возможность объединения технологий с последующим выделением адипиновой и янтарной кислот и получение из них ценного продукта – циклопентанона.

«Циклопентанон представляет собой бесцветную жидкость с характерным запахом. В основном циклопентанон используют в качестве ароматизатора» [28].

Целью выпускной квалификационной работы является разработка способа получения продуктов на основе возобновляемых отходов производства капролактама.

Задачи работы:

- изучить состав водно-кислого стока производства капролактама;
- изучить свойства полученных продуктов на основе пиролиза адипиновой и янтарной кислот и их солей;
- провести количественный и качественный анализ полученных продуктов методами газожидкостной хроматографии, ИК-спектроскопии и дериватографии;
- составить материальный и тепловой баланс процесса;
- провести конструктивный расчет печи для процесса термического разложения солей адипиновой и янтарной кислот.

# 1 Литературный обзор

## 1.1 Производство капролактама

За многие годы было разработано множество способов производства капролактама, и основные коммерческие пути представлены на рисунке 1. Из этих путей основная часть производства осуществляется с помощью циклогексанона и циклогексаноноксида [33].

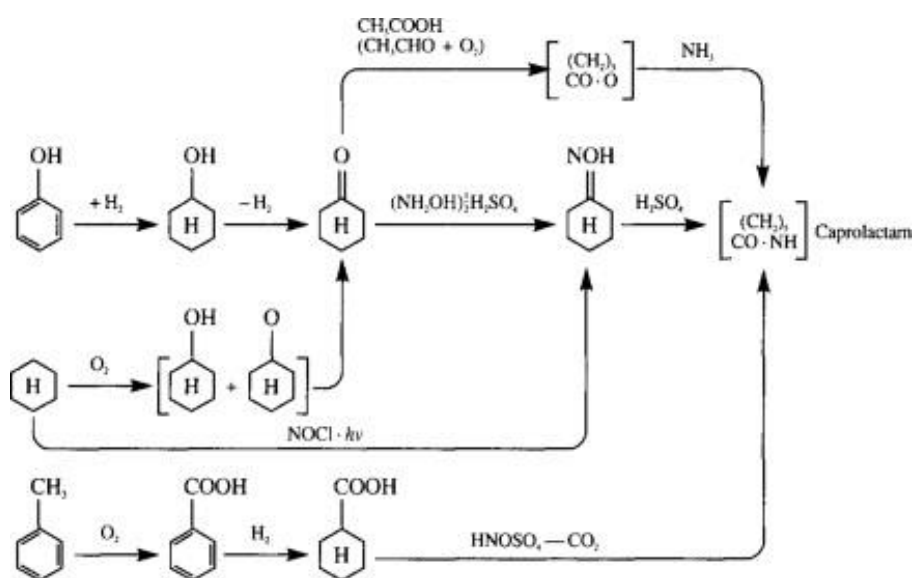


Рисунок 1 – Пути производства капролактама

Циклогексанон обычно получают либо из фенола, либо из циклогексана. Фенольный путь представляет собой двухстадийный процесс. На первой стадии происходит взаимодействие фенола и водорода в присутствии никелевого катализатора при температуре около 180°C с образованием циклогексанола. Полученный циклогексанол дегидрируют в газовой фазе при температуре около 400°C в присутствии медного катализатора с получением циклогексанона.



Альтернативный путь включает окисление циклогексана воздухом и происходит через производство смеси циклогексанола и циклогексанона, часто известной как масло КА.

Превращение циклогексанона в оксим циклогексанона осуществляется за счет использования сульфата гидроксилamina. Серную кислоту нейтрализуют аммиаком до сульфата аммония, который отделяют от оксима. В присутствии олеума оксим подвергается процессу, известному как перегруппировка Бекмана, с получением сырого капролактама. После дополнительной нейтрализации аммиаком капролактама и дополнительное количество сульфата аммония отделяют экстракцией растворителем (рисунок 2).

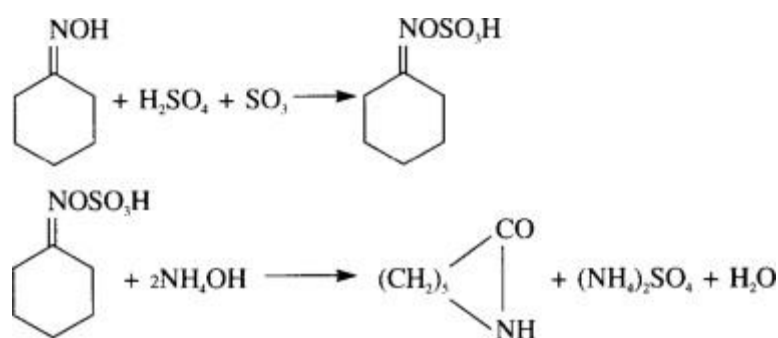


Рисунок 2 – Схема превращения циклогексанона в оксим циклогексанона

В одном процессе полученный раствор непрерывно отбирают и быстро охлаждают до температуры ниже  $75^{\circ}C$  для предотвращения гидролиза, а затем дополнительно охлаждают перед нейтрализацией аммиаком. После разделения фаз масляную фазу обрабатывают трихлорэтиленом для извлечения капролактама, который затем перегоняют с водяным паром. Чистый капролактама имеет температуру кипения  $120^{\circ}C$  при давлении 10 мм.рт.ст. В указанном выше процессе образуется 5,1 тонны сульфата аммония в качестве побочного продукта и тонну капролактама.

Производством капролактама занимаются такие предприятия как: ООО «Щекиноазот» (Тульская область) и ПАО «Куйбышевазот» (Тольятти).

«Основными способами получения капролактама являются: окисление циклогексана и гидрирование фенола. Оба способа являются многостадийными. Первый способ применяется для производства капролактама в ПАО «КуйбышевАзот». В ходе производства выполняется газожидкостное окисление циклогексана воздухом (или смесью кислорода и азота) до циклогексанола и циклогексанона. Схема процесса показана на рисунке 3» [2].

«После окисления продукт подвергается разделению с отведением непрореагировавшего циклогексана. При этом получают капролактама высокой чистоты. Циклогексанол после ректификации смеси направляется на стадию дегидрирования» [2].

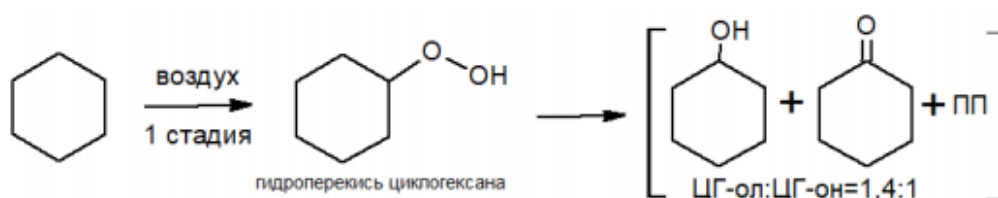


Рисунок 3 – Окисление циклогексана

«Реакция жидкофазного окисления циклогексана отличается низкой селективностью и протекает по радикально-цепному механизму, как показано на рисунке 4» [7].

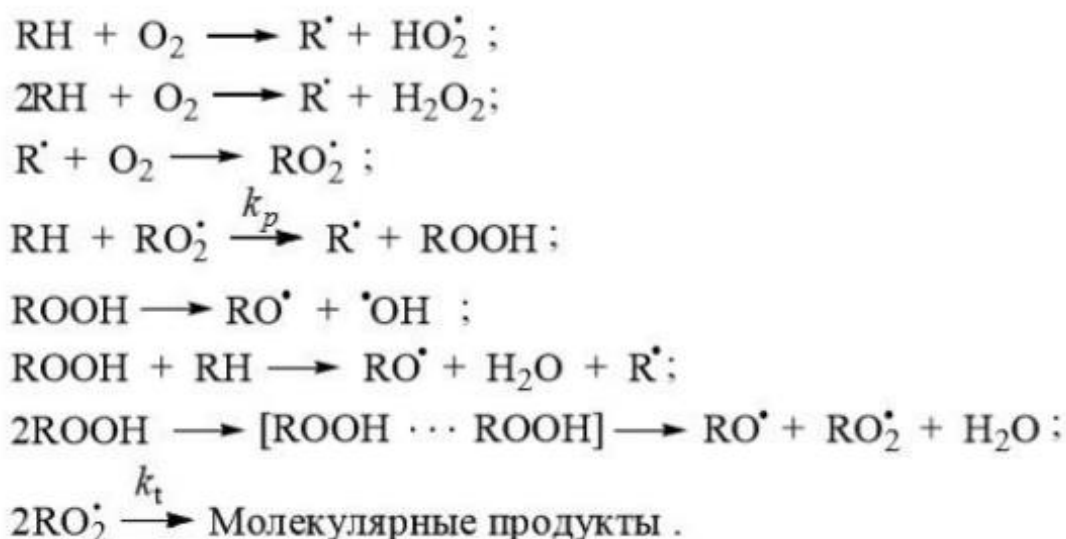


Рисунок 4 – Схема окисления по радикально-цепному механизму

«Согласно приведенной схеме, происходит ряд побочных реакций с ветвящимися цепями вырожденного разветвления, в результате которых в большинстве реакций жидкофазного окисления образуется гидропероксиды. Низкая степень превращения циклогексана связана с образованием более реакционно способных побочных продуктов в сравнении с исходным веществом в окислительной среде. Ключевую роль в механизме реакции играет промежуточный продукт окисления (циклогексилгидропероксид), из которого впоследствии образуются альдегиды или кетоны, кислоты, спирты и сложные эфиры» [7].

### **1.1.1 Характеристика водно-кислого стока производства капролактама**

Возникающий в производстве капролактама водно-кислый сток (ВКС) представляет собой светло-желтую жидкость. 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

Высококачественный и количественный тесты состава стока, приобретенного при жидкофазном окислении циклогексана, проводят в две стадии: первая- химическая, вторая- хроматографическая.

«Содержание органических кислот определяют нормальным способом титрования. Двухосновные органические кислоты считаются малолетучими соединениями с высочайшими температурами кипения, вследствие чего отсутствует вероятность их анализа способом газо-жидкостной хроматографии. Химическая стадия анализа включает перевод дикарбоновых кислот в эфиры. Дальнейшая хроматографическая стадия приобретенных эфиров разрешает квалифицировать компонентный состав органических кислот. Данный способ отличается сложностью технологии и аппаратного оформления процесса. Когда происходит упаривание водного слоя, образуется вязкий плав, который требует обогрева труб» [19].

«Использование в качестве катализатора кислоты приводит к повышенному расходу щелочи на стадии нейтрализации реакционной смеси, полученной после этерификации, необходимости отделения водно-солевого слоя и многократной водной промывки эфирного слоя, что ведет к потерям целевого продукта, образованию большего количества сточных вод и ухудшению экологических показателей производства» [27].

## 1.2 Выделение адипиновой и янтарной кислот из водно-кислых стоков

«На производствах капролактама в ходе окисления циклогексана кислородом воздуха образуется большое количество водно-кислых стоков, которые не находят практического применения. Ранее стоки производства капролактама подвергали термической обработке. Образующиеся органические отходы, которые содержат смесь моно- и дикарбоновых кислот. Смесь на 60-80% состоит из адипиновой и на 10-15% из янтарной кислот. Большинство способов утилизации производственных отходов является дорогостоящими и сложно реализуемыми» [9].

«В настоящее время адипиновая кислота (АК) является востребованным продуктом и находит применение в различных областях промышленности, в том числе машиностроении, медицине, текстильной, пищевой, легкой промышленности. Адипиновая кислота является ценным сырьем для производства полиэфиров (для получения пенополиуретанов; пластификаторов для поливинилхлоридных полимеров и полиамида). Потребность России в адипиновой кислоте оценивается величиной в несколько десятков тысяч тонн в год» [12].

Янтарная кислота (ЯК) считается одним из основных химикатов для производства сыпучих химикатов, полимеров, смол, растворителей и т. д. Традиционно ЯК производили путем нефтехимического каталитического гидрирования малеиновой кислоты или малеинового ангидрида.

Янтарная кислота является базовым химическим веществом, приобретающим все большее значение, из которого путем химической конверсии могут быть получены многие промышленно важные химические вещества. Примерами таких химических веществ являются небольшие органические молекулы, такие как 1,4-бутандиол, тетрагидрофуран и  $\gamma$ -бутиролактон. Путем полимеризации с 1,4-бутандиолом янтарная кислота,

будучи дикарбоновой кислотой, может образовывать полибутиленсукцинат (ПБС), который является биоразлагаемым полимером.

«Янтарная кислота (ЯК) находит применение в некоторых областях промышленности, в том числе медицине. Янтарная кислота является ценным сырьем для производства пластмасс, смол, а также лекарственных препаратов. Некоторые эфиры ЯК находят применение в пищевой и парфюмерной промышленности. Так, например моноамиды и диамины янтарной кислоты используют в производстве красителей» [27].

Янтарную кислоту получают как побочный продукт в смеси с другими карбоновыми кислотами в ряде промышленных процессов. Таким образом, окисление смесей циклогексанола и циклогексанона азотной кислотой дает адипиновую кислоту в качестве основного продукта и смесь янтарной и глутаровой кислот в качестве побочных продуктов. При жидкофазном окислении парафиновых углеводородов молекулярным кислородом в качестве основных продуктов образуются низшие карбоновые кислоты, а также многочисленные побочные продукты, в том числе янтарная кислота, глутаровая кислота и адипиновая кислота в дополнение к другим высококипящим органическим веществам, включая сложные эфиры, кетоны, альдегиды, лактоны, полимерные смолы и смолы, которые могут составлять до 50% по массе.

Существует ряд способов выделения янтарной кислоты из ее примесей с другими карбоновыми кислотами. Один из таких процессов включает в себя охлаждение, кристаллизацию и центрифугирование с последующим повышением качества продукта с помощью относительно сложной процедуры промывки/перекристаллизации. Другой способ включает извлечение янтарной кислоты чистотой более 70% масс./масс. из смесей, содержащих ее вместе с адипиновой и глутаровой кислотами, путем контактирования смеси с жидким эфиром, содержащим этил, н-бутил или сек-бутилацетат или его смесь при температуре в диапазоне от 0 до 75 °С, вызывая тем самым осаждение твердого вещества, содержащего более 70%

масс./масс. янтарной кислоты, и последующее отделение указанного твердого вещества, содержащего более 70% масс./масс. янтарной кислоты из смеси.

Также выделение концентрата дикарбоновых кислот (КДК) из ВКС возможно несколькими способами:

- с помощью растворителя (бензол, толуол);
- с помощью 30% водного раствора перекиси водорода;
- разделением методом электролиза с использованием ионообменной мембраны.

«При одностадийном выделении концентрата кислот с использованием растворителей цвет кристаллов кислоты является темно-коричневым. Для осветления кристаллов предусматривается вторая стадия очистки – окисление перекисью водорода. Процесс проводят в термостатированном реакторе, снабженном обогреваемой рубашкой и обратным холодильником. Концентрат кислот с первой стадии подают в реактор, растворяют в расчетном (минимальном) количестве воды, добавляют 30% раствор перекиси водорода, нагревают до кипения и выдерживают при этой температуре до осветления. После завершения реакции массу медленно охлаждают до температуры 200°C при постоянном перемешивании. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают дистиллированной водой и высушивают до постоянной массы» [1].

Один из вариантов способа извлечения кислот с растворителями включает следующие стадии: подщелачивание реакционной смеси окисления циклогексана гидроксидом натрия; отделение нижнего слоя, представляющего щелочной раствор натриевых солей органических кислот, и подкисление его слоя серной кислотой; отделение полученного маслянистого слоя, содержащего органические кислоты, от водного слоя, содержащего сульфат натрия; экстракцию отделенного маслянистого слоя раствором сульфата натрия, не содержащим органических веществ, с концентрацией 15 мас.% или более; объединение полученного водного

экстракта и ранее полученного водного слоя, содержащего сульфат натрия, и повторную экстракцию объединенного раствора органическим растворителем, отгонку растворителей в органическом экстракте и использование полученных остатков для получения 1,6-гександиола путем этерификации/гидрирования. Подобный способ имеет следующие недостатки:

- поскольку маслянистый слой, содержащий органические кислоты, экстрагируют водным раствором сульфата натрия, эффективность экстракции органических кислот, таких как адипиновая кислота и б-гидроксикапроновая кислота, не представляется возможным;

- после экстракции водным раствором сульфата натрия обработанный маслянистый слой будет иметь более высокую концентрацию ионов натрия. когда указанный слой отработанного масла, отдельно или вместе с другими продуктами, сжигают в котле или печи для сжигания, это может приводить к коррозии оборудования для сжигания, поэтому срок службы указанного оборудования может сократиться;

- органические растворители для экстракции полезных органических кислот из водного слоя могут быть выбраны неправильно;

- при объединении водного экстракта, полученного экстрагированием маслянистого слоя раствором сульфата натрия, с водным слоем, отделенным от щелочного раствора натриевых солей органических кислот после подкисления серной кислотой, концентрация органических веществ в объединенном водном растворе будут увеличиваться.

«В обоих случаях (выделение с применением растворителей и выделение с помощью окисления) выход двухосновных органических кислот составлял 60-62% от их общего содержания в ВКС при анализе хроматографическим методом. Содержание АК в концентрате варьировалось в пределах 93–99%» [1].

«Другой способ переработки стоков производства капролактама предусматривает электролиз щелочных стоков в трехкамерном электролизере



с двумя катионообменными мембранами. В ходе процесса через анодную камеру электролизера циркулирует раствор серной кислоты, в катодную камеру подается разбавленный гидроксид натрия, а в промежуточную подается щелочной сток. Недостатками данного способа являются высокое напряжение электролизера, обусловленное повышенным сопротивлением пары катионообменных мембран и связанное с этим большое потребление энергии, увеличивающееся в процессе электролиза из-за осаждения на мембранах смолистых веществ, а также быстрое расходование дорогостоящих мембран. Кроме того, концентрация раствора адипиновой кислоты на выходе из промежуточной камеры электролизера не превышает 290 г/л, что снижает экономические показатели последующих стадий выделения готового продукта» [1].

Физико-химические свойства адипиновой кислоты представлены в таблице 2 (ГОСТ 10558-80).

Таблица 2 – Физико-химические свойства адипиновой кислоты

Показатель	Высший сорт ОКП	Первый сорт ОКП
Внешний вид	кристаллическое вещество белого цвета	
Массовая доля	99,7	99,7
Цветность раствора (платиново-кобальтовая шкала)	5	20
Температура плавления	151,5	151,0
Массовая доля воды	0,27	0,30
Массовая доля золы	0,003	0,005
Массовая доля азотной кислоты	0,0010	0,008
Массовая доля железа	0,0001	0,0003
Цветность расплава (платиново-кобальтовая шкала)	50	50

Физико-химические свойства янтарной кислоты представлены в таблице 3 (ГОСТ 6341-75).

Таблица 3 – Физико-химические свойства янтарной кислоты

Показатель	Химически чистый ОКП	Чистый ОКП	Чистый для анализа ОКП
Внешний вид	кристаллическое вещество белого цвета		
Массовая доля	99,9	99,7	99,9
Температура плавления	185-187	184-187	185-187
Массовая доля нерастворимых в воде веществ	0,002	0,005	0,002
Массовая доля остатка после прокаливания в виде сульфатов	0,005	0,020	0,010
Массовая доля сульфатов	0,002	0,005	0,002
Массовая доля фосфатов	0,0005	0,0020	0,0010
Массовая доля хлоридов	0,0005	0,0010	0,0010
Массовая доля аммонийных солей	0,001	0,005	0,001
Массовая доля железа	0,0005	0,0040	0,0005
Массовая доля тяжелых металлов	0,0005	0,0020	0,0010

Принципиальная технологическая схема выделения адипиновой кислоты из водно-кислого стока производства капролактама представлена на рисунке 5, а также в приложении А рисунок А.1.

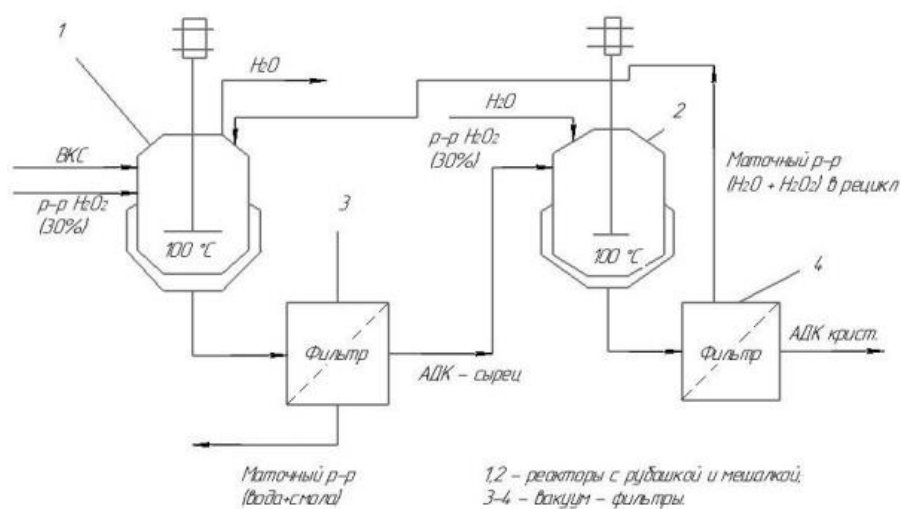


Рисунок 5 - Схема выделения адипиновой кислоты из водно-кислого стока

По результатам исследования данный технологический процесс позволяет получить адипиновую кислоту в наиболее чистом виде.

Карбоновые кислоты при взаимодействии с водой образуют водородные связи, поэтому они растворимы в воде. Так как почти все соединения в составе водно-кислого стока имеют большую растворимость.

Среди кислот присутствующих в ВКС помимо адипиновой кислоты стоит отметить присутствие таких кислот как янтарная и глутаровая. Растворимость данных соединений в воде (г. на 100г.) при 20 °С составляет для адипиновой кислоты – 1,5; янтарная кислота – 5,8; глутаровая кислота – 63,9. Но так как растворимость последней достаточно высока, то она не препятствует выделению адипиновой кислоты из водно-кислого стока.

Янтарная кислота имеет близкое значение растворимости к значению адипиновой кислоты. А так как для процесса выделения кислоты из ВКС предложен метод с помощью 30% водного раствора перекиси водорода, то существует вероятность неполного растворения янтарной кислоты. Поэтому в твердом остатке может присутствовать некоторое количество янтарной кислоты.

### **1.3 Промышленное производство адипиновой и янтарной кислот**

Адипиновую кислоту производят следующими способами.

«В настоящее время основным способом производства является двухстадийное окисление циклогексана (основной процесс). Оно основано на получении смеси циклогексанола ( $C_6H_{11}OH$ ) и циклогексанона ( $C_6H_{10}O$ ) при окислении циклогексана ( $C_6H_{12}$ ) кислородом воздуха, и дальнейшей ее ректификации. Циклогексанон могут в дальнейшем можно использовать при получении капролактама. Полученную смесь окисляют 40-60%-ной азотной кислотой. Выход адипиновой кислоты по циклогексану при этом составляет 80-90%. Схема двухстадийного окисления циклогексана показана на рисунке 6» [27].

«Самый выгодный в промышленном масштабе метод получения АК – двухстадийное окисление циклогексана в производстве капролактама, был предложен ведущими специалистами Российского химико-технологического университета - Комаровым А. Г., Семеновым М. В., Литвинцевым И. Ю. После их работы был получен ряд образцов адипиновой кислоты, которая была выделена из водных стоков производства» [2].

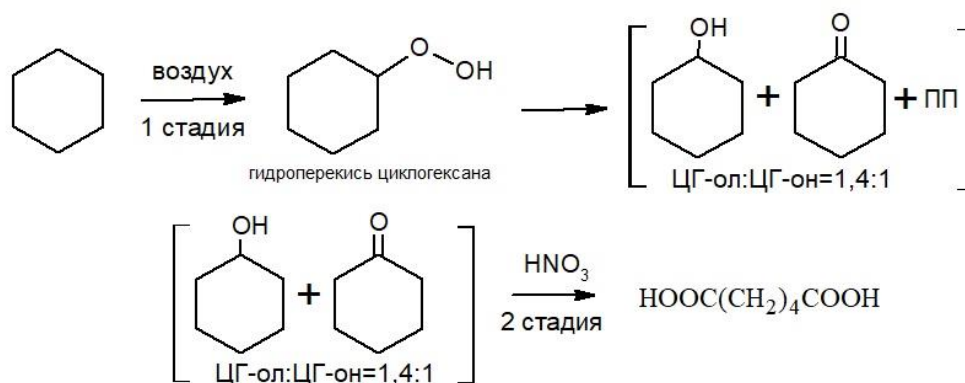


Рисунок 6 – Двухстадийное окисление циклогексана

«Относительно новый способ - одностадийное окисление циклогексана в адипиновую кислоту. Окисление проводят в растворе уксусной кислоты при температуре 80-100 °С в присутствии катализатора – ацетата кобальта. В данной реакции необходимо присутствие промотора – ацетальдегида, т.к. образующаяся при его окислении надуксусная кислота поддерживает кобальт в трёхвалентном состоянии. Окисление проводят в барботажной колонне, при этом выход адипиновой кислоты не превышает 50%. Побочные продукты – сложные эфиры, карбоновые кислоты. Схема одностадийного окисления циклогексана показана на рисунке 7» [2].

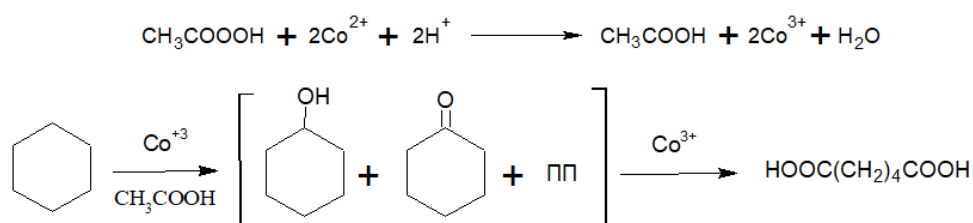


Рисунок 7 – Одностадийное окисление циклогексана

«Получение циклогексанола ( $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH}$ ) гидрированием фенола ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ ) является выгодным способом получения адипиновой кислоты для малотоннажных предприятий (рисунок 8). В промышленности при гидрировании фенола с сохранением гидроксильной группы используют никелевые катализаторы в паровой фазе, из-за их высокой устойчивости и активности. При температуре  $150\text{ }^\circ\text{C}$  равновесный выход циклогексанола составляет почти 100 %. Полученный циклогексанол окисляют 40-60%-ной азотной кислотой. Побочные продукты – циклогексан, циклогексен, метан» [2].

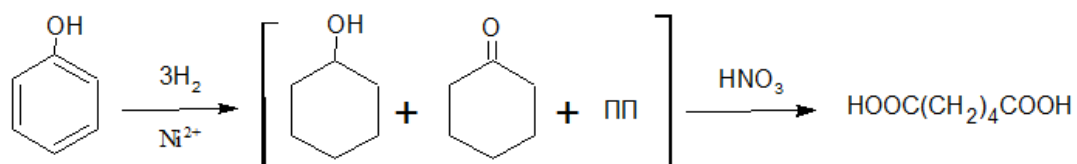


Рисунок 8 – Гидрирование фенола

«Гидрокарбонилирование бутадиена ( $\text{C}_4\text{H}_6$ ). Реакция происходит с использованием оксида углерода (IV) и воды. Это является перспективным способом со стороны экономии сырья. Но при этом метод включает в себя 5 стадий (карбонилирование, окисление, гидроформалирование, изомеризация и гидролиз), что не подходит для многотоннажного производства. Получение АК из бутадиена через адиподинитрил показано на рисунке 9» [15].

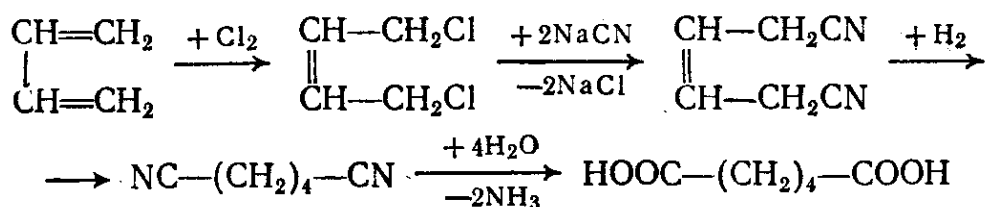


Рисунок 9 – Получение АК через адиподинитрил

«Окисление циклогексана ( $\text{C}_6\text{H}_{12}$ ) азотной кислотой при температуре от 100 до 200 °С (рисунок 10). Так как процесс проводится при высоких температурах происходит образование большого количества оксид азота (I), в качестве побочного продукта, поэтому данный способ используется редко» [15].

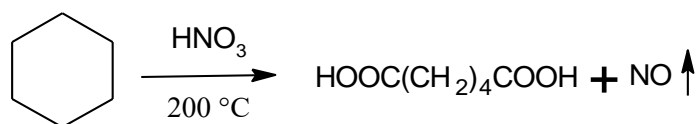


Рисунок 10 – Окисление циклогексана азотной кислотой

«Окисление циклогексана ( $\text{C}_6\text{H}_{12}$ ) пероксидом водорода (рисунок 11) является нерациональным из-за высокой стоимости» [16].

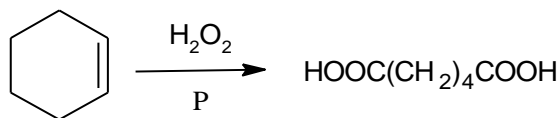


Рисунок 11 – Окисление циклогексана пероксидом водорода

«Получение циклогексана ( $\text{C}_6\text{H}_{12}$ ) частичным гидрированием бензола ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ) с последующей его гидратацией до циклогексанола, из которого получают адипиновую кислоту (рисунок 12). Данный метод требует использование дорогостоящего рутениевого катализатора, а также высокое давление» [16].

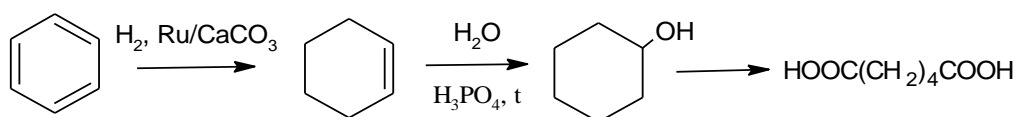


Рисунок 12 – Частичное гидрирование бензола с последующей гидратацией

«Метод производства из нефенольного сырья – присоединение к тетрагидрофурану (ТГФ) окиси углерода в присутствии катализаторов карбонила никеля и иодистого никеля показан на рисунке 13. В качестве побочных продуктов образуются нормальная валериановая и изовалериановые кислоты, метилглутаровая кислота. Процесс состоит из двух стадий, которые протекают по следующей схеме» [19].

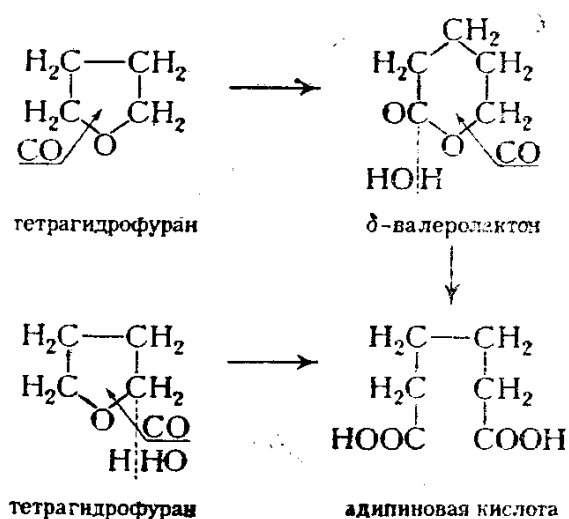


Рисунок 13 – Получение АК из тетрагидрофурана

«Окислительные методы основаны на использовании более дешевого сырья, поэтому из всех предложенных способов производства адипиновой кислоты они являются наиболее экономически выгодными» [2].

Янтарную кислоту производят следующими способами:

– «каталитическое гидрирование малеиновой кислоты на палладиевом катализаторе. Данный способ является дорогостоящим за счет использования палладиевого катализатора» [30];

– «янтарную кислоту можно получить путем окисления фурфурола 15-30% пероксидом водорода в водной среде при атмосферном давлении в отсутствие органического растворителя и катализатора. Так как в качестве окислителя выступает пероксид водорода, то процесс является взрывоопасным. Также стоит отметить высокую стоимость исходного сырья» [25];

– «получение янтарной кислоты путем восстановления малеиновой кислоты на вращающихся свинцовых катодах в растворе 5% серной кислоты при плотности тока 2 кА/м<sup>2</sup>. Данный способ имеет ряд недостатков: так как используется серная кислота и свинцовые электроды, то требуется дополнительная очистка ЯК от сульфат-ионов и свинца, а также проведение процесса на вращающихся катодах значительно усложняет конструкцию электролизера» [25];

– «получение янтарной кислоты путем озонирования 1,5,9-циклододекатриена при 30-40 °С в уксусной кислоте. Способ не нашел применения из-за высокой стоимости исходно сырья (1,5,9-циклододекатриена)» [30];

– «озонирование 3-хлорциклопентена с последующим доокислением продуктов озонирования азотной кислотой, или перекисью водорода, или перманганатом калия. Метод является нерациональным так как исходное сырье (3-хлорциклопентен) имеет высокую стоимость и является дефицитным веществом. Также есть сложность в отделении янтарной кислоты от побочных продуктов» [30];

– «озонирование диенового каучука СКС-30 озоно-кислородной смесью в среде растворителя бензола в присутствии ледяной уксусной кислоты или пиридина с последующим доокислением продуктов озонирования перекисью водорода в присутствии катализатора двуокиси селена. Недостатками данного способа является использование дорогого и дефицитного катализатора (двуокиси селена); высокая токсичность пиридина; сложность отделения янтарной кислоты от органической и водной



фаз и катализатора, а также взрывоопасность процесса из-за использования перекиси водорода» [30].

#### **1.4 Получение кальциевых солей адипиновой и янтарной кислот**

«С увеличением числа метиленовых групп между двумя карбоксильными группами дикарбоновых кислот сила кислот уменьшается. Это связано с усложнением депротонирования при электростатическом притяжении карбоксилат-ионов. Адипиновая кислота слабее низших гомологов, например, янтарной и глутаровой кислоты, по причине наличия четырех метиленовых звеньев в молекуле и ослабления индуктивного эффекта карбоксильных групп» [36].

«Для обеспечения высокой степени превращения в процессе получают кальциевые соли адипиновой и янтарной кислот в щелочной среде. Метод, предложенный для получения солей кальция адипиновой и янтарной кислот, предусматривает декантацию твердого осадка водно-кислых стоков производства капролактама. Получаемый осадок растворяют при 80°C в воде и добавляют растворы гидроксида натрия и хлорида кальция в соотношении 2:1. Полученный раствор выдерживают при 70°C в течение 2 часов при постоянном перемешивании. Полученный раствор постепенно охлаждают, образующийся осадок фильтруют в вакууме и сушат в сушильном шкафу при 100°C» [36].

#### **1.5 Пиролиз солей адипиновой и янтарной кислот**

Пиролиз солей карбоновых кислот является сложным вопросом, поскольку на него влияет множество параметров, включая природу кислоты, природу металла и условия пиролиза. В случае органических солей результаты пиролиза часто специфичны для конкретной молекулярной структуры.

Пиролиз солей органических кислот используется в органическом синтезе, а также для получения определенных неорганических соединений, таких как оксиды, металлы или сверхпроводящие материалы.

Термическое разложение солей карбоновых кислот может протекать по двум направлениям карбонильному и углеводородному. Так, например, результатом пиролиза солей по карбонильному направлению является образование широкого спектра кетонов различного строения или альдегидов. А результатом разложения углеводородного направления является образование насыщенных или ненасыщенных углеводородов.

Реакция декарбоксилативной кетонизации превращает карбоновые кислоты в кетоны, выделяя при этом одновременно углекислый газ и воду. Применение реакции в промышленных целях подразумевает оптимальный выбор катализаторов, реагентов и условий процесса.

«В сравнении с низкомолекулярными гомологами, которые при термическом разложении образуют монокарбоновые кислоты и ангидрид, адипиновая кислота подвергается внутримолекулярной конденсации при декарбоксилации с последующим образованием циклопентанона. Процесс может быть как некаталитическим, так и при добавлении уксусного ангидрида или адипината кальция» [35].

«Механизм декарбоксилации адипиновой кислоты показан на рисунке 14. На первом этапе происходит депротонирование субстрата адипиновой кислоты в присутствии основания, в результате образуется моноадипинат. Карбоксилат в высокотемпературной среде разлагается до углекислого газа, а вторая группа карбоновой кислоты формирует гидрат при депротонировании циклопентанона, который превращается в гидроксид-анион и кетон. Моноадипат образуется из гидроксид-аниона по двум направлениям: депротонирование адипиновой кислоты или извлечение с основанием» [35].

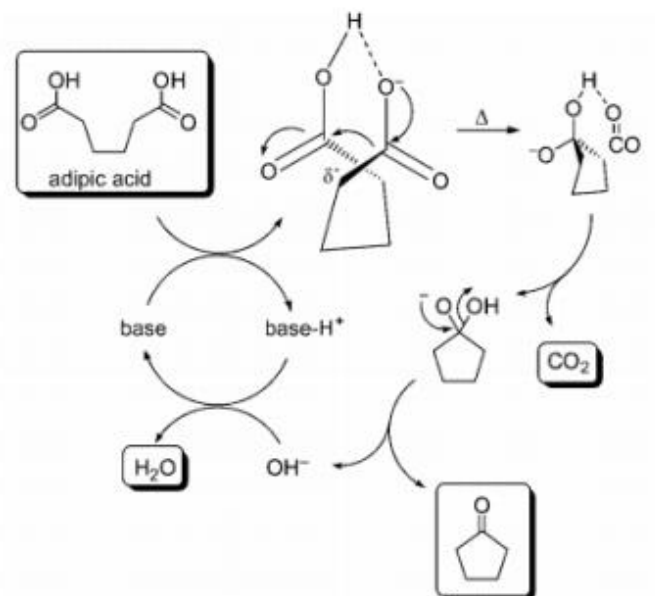


Рисунок 14 — Механизм декарбосилирования АК

Получение циклопентанона из кальциевой соли адипиновой кислоты показано на рисунке 15.

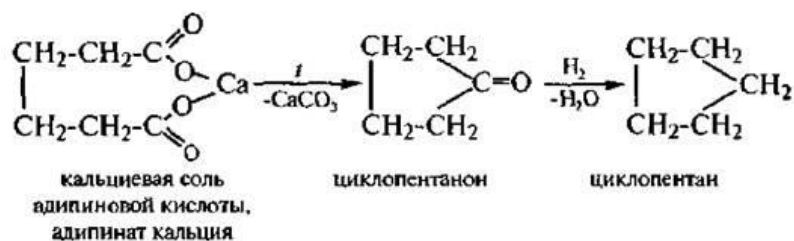


Рисунок 15 — Получение циклопентанона из кальциевой соли адипиновой кислоты

Пиролиз адипината может протекать по двум направлениям (рисунок 16):

- с образованием циклопентанона;
- с образованием циклопентена.

Поэтому на основании экспериментальных данных предположили, что в состав продукта входят указанные соединения [26].

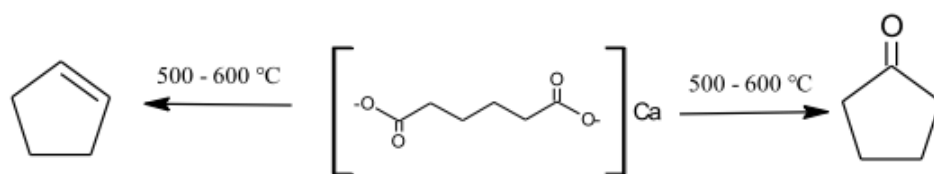


Рисунок 16 — Направления пиролиза адипината

Схема пиролиза адипината кальция представлена на рисунке 17.

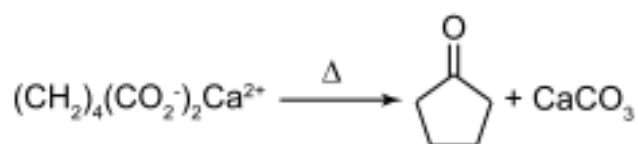


Рисунок 17 — Реакция разложения адипината кальция

При термическом разложении янтарная кислота, которая характеризуется слабым взаимным влиянием карбоксильных групп, не декарбоксилируется, а происходит внутримолекулярная дегидратация, с образованием циклических ангидридов (рисунок 18).

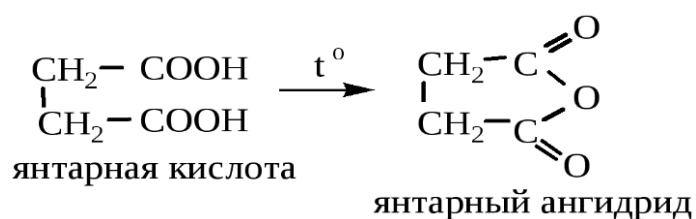


Рисунок 18 – Дегидратация янтарной кислоты

Янтарная кислота подвергается дегидратации с образованием янтарного ангидрида, пятичленного циклического ангидрида, который является стабильным.

Янтарная кислота начинает разлагаться при температуре около 200 °С. Замещенные янтарные кислоты также образуют ангидриды и выделяют воду при пиролизе. Реакция удаления воды с образованием ангидридов, хотя и

типична для кислот со структурой янтарного типа, но не всегда применяется для кислот с аналогичной локальной структурой, если остальная часть молекулы навязывает другие реакции. Например, 3,5-диметил-пирролидин-3,4-дикарбоновая кислота не образует ангидрид при нагревании выше 250 °С, но при этом после реакции происходит элиминирование CO<sub>2</sub>.

Такое же поведение - не образование ангидрида - наблюдается и для других дикарбоновых кислот с двумя группами COOH.

На основании экспериментальных данных предположили, что пиролиз сукцината протекает с образованием янтарного ангидрида.

В работе [4] представлены исследования термического разложения солей карбоновых кислот. По результатам исследования показано, что при разложении преимущественно образуются циклические C<sub>5</sub> углеводороды, образование же циклических C<sub>4</sub> углеводородов невозможно.

Смесь кальциевых солей различных кислот может привести к кетонам с различными радикальными заместителями к карбонильной группе. Если одним из компонентов смеси является адипинат кальция, то получаются кетоны.

## **1.6 Свойства полученных продуктов пиролиза**

«Циклопентанон представляет собой органическое соединение и является циклическим кетоном, состоящим из циклопентана с одним оксо-заместителем. Циклопентанон является продуктом реакции Майяра. Представляет собой бесцветную летучую жидкость. Циклопентанон используется в качестве промежуточного продукта для синтеза парфюмерных продуктов и ароматизаторов, агрохимических средств, лекарственных препаратов и в качестве вспенивающего агента для производства жестких полиуретановых пенопластов. Циклопентанон не разрушает озоновый слой и применим в качестве заменителя фреонов» [17].

Молекулярная формула соединения показана ниже на рисунке 19.

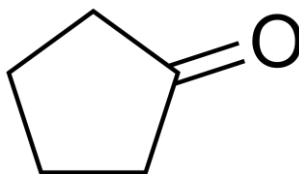


Рисунок 19 - Молекулярная формула циклопентанона

Циклопентанон оказывает раздражающее действие на кожу и органы дыхания. Смесь паров циклопентанона с воздухом взрывоопасна. В больших концентрациях обладает наркотическим действием [14].

Шаростержневая модель молекулы циклопентанона показана на рисунке 20.

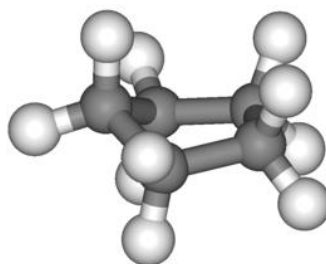


Рисунок 20 - Шаростержневая модель молекулы циклопентанона

Янтарный ангидрид представляет собой белые кристаллы. Янтарный ангидрид представляет собой циклический ангидрид янтарной кислоты с пятичленным кольцом. Он широко используется в производстве полимерных материалов, фармацевтических препаратов, агрохимикатов, красителей, поверхностно-активных веществ и органических огнезащитных материалов. Он также находит применение в качестве сшивающего агента в ионообменных мембранах и отвердителя для эпоксидных смол.

Молекулярная формула соединения показана ниже на рисунке 21.

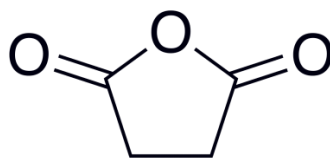


Рисунок 21 - Молекулярная формула ангидрида янтарной кислоты

Янтарный ангидрид оказывает раздражающее действие на кожу, органы дыхания и глаза. Опасная концентрация частиц в воздухе может быстро достигаться при распылении, особенно в виде порошка.

Янтарный ангидрид можно использовать: при приготовлении ковалентно сшитых гидрогелей окисленный альгинат/N-сукцинилхитозан в качестве инъекционных систем для тканевой инженерии; при подготовке функционализированных оксидных поверхностей на чипе; в качестве исходного материала для синтеза сложных полиэфиров в присутствии трифлата металла в качестве катализатора; в качестве сшивающего агента для улучшения механических свойств и антимикробной активности зеиновых пленок.

## **1.7 Анализ продуктов, полученных в результате пиролиза**

### **1.7.1 Хроматографический метод анализа**

Все органические соединения в жидкой фазе, такие как циклопентаноны, циклопентанолы и циклопентены, имеют характеристики, которые позволяют анализировать их газохроматографическим методом (летучесть, термическая стабильность, молекулярная масса менее 400).

Газовая хроматография (ГХ) – это хроматографический метод, используемый для разделения летучих соединений. Летучие соединения - это соединения, которые легко испаряются при комнатной температуре. Разделение происходит на основе взаимодействия молекул с подвижной и неподвижной фазой. Менее летучие молекулы больше взаимодействуют со стационарной фазой и движутся медленно [21].

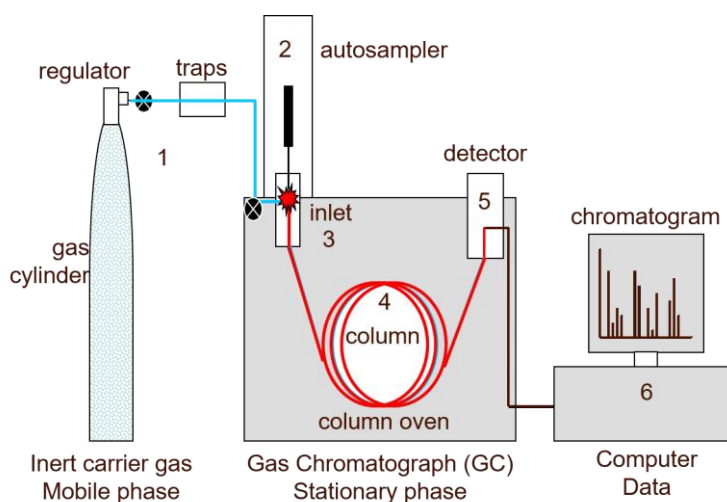
В то время как более летучие молекулы больше взаимодействуют с подвижной фазой и движутся быстро. При обнаружении образца компьютер выдает пик, соответствующий времени удерживания образца.

Площадь под пиком дает информацию о концентрации образца.

Как следует из названия, в ГХ при разделении используется газ-носитель, который играет роль подвижной фазы (рисунок 22 (1)). Газ-носитель переносит молекулы образца через систему ГХ, в идеале не вступая в реакцию с образцом и не повреждая компоненты прибора.

Проба сначала вводится в газовый хроматограф (ГХ) либо с помощью шприца, либо переносится из автодозатора (рисунок 22 (2)), который также может извлекать химические компоненты из твердых или жидких матриц проб. Образец вводится во входное отверстие ГХ (рисунок 22 (3)) через перегородку, которая позволяет вводить смесь образцов без потери подвижной фазы. К входу подключается аналитическая колонка (рис. 22 (4)) - длинная (10-150 м), узкая (внутренний диаметр 0,1-0,53 мм) трубка из плавленого кварца или металла, которая содержит неподвижную фазу, покрытую на внутренних стенках. Аналитическая колонка находится в печи для колонок, которая нагревается во время анализа для удаления менее летучих компонентов. Выход из колонки вставляется в детектор (рис. 22 (5)), который реагирует на химические компоненты, выходящие из колонки, и генерирует сигнал. Сигнал регистрируется программным обеспечением на компьютере для получения хроматограммы (рисунок 22 (6)).





(1) газ-носитель, (2) автодозатор, (3) вход, (4) аналитическая колонка, (5) детектор и (6) компьютер

Рисунок 22 – Упрощенная схема газового хроматографа

Существует также множество типов детекторов для ГХ, например, детекторы, реагирующие на связи С-Н, как детектор ионизации пламени (ПИД); детекторы, реагирующие на определенные элементы, например, серу, азот или фосфор; и детекторы, реагирующие на определенные свойства молекулы, например, способность захватывать электрон, как это используется в детекторе захвата электронов.

С увеличением удерживания неподвижной фазы сорбентом происходит увеличения растворения, и разделение компонентов смеси. Компоненты последовательно выходят из колонки и обнаруживаются детектором на выходе из хроматографической системы. Любое анализируемое вещество имеет определенное время удержания. Время удерживания – период времени от момента ввода образца до выхода хроматографического пика на максимум.

Метод газовой хроматографии кислот и спиртов в сравнении с анализом углеводородов отличается большей сложностью, которая в отличие от этих веществ имеет способность к образованию водородных связей с подложкой. Это приводит к появлению несимметричных и размытых хроматографических пиков.

## 1.7.2 Инфракрасная спектроскопия

Одним из методов качественного анализа структуры органических соединений является инфракрасная спектроскопия.

Инфракрасная (ИК) спектроскопия - это метод поглощения, широко используемый как в качественном, так и в количественном анализе. Инфракрасная область спектра включает электромагнитное излучение, которое может изменять колебательные и вращательные состояния ковалентных связей в органических молекулах.

ИК-спектр органического соединения является уникальным физическим свойством и может быть использован для идентификации неизвестных веществ путем интерпретации характерных поглощений и сравнения со спектральными библиотеками.

ИК-спектроскопия также используется в количественных методах благодаря своей чувствительности и селективности. Она может быть использована для количественного определения аналитов в сложных смесях и широко применяется для обнаружения промышленных загрязнителей в окружающей среде.

«Основные приборы для ИК-спектроскопии включают источник излучения, селектор длины волны, контейнер для образца, преобразователь (детектор) и процессор сигналов. Источники, преобразователи и разветвители пучка варьируются в зависимости от того, измеряются ли спектры ближнего, среднего или дальнего ИК-диапазона» [5].

«В основном идентификация органических соединений может быть проведена в среднем ИК-диапазоне. Для среднего ИК-диапазона источником излучения может быть свечение Нернста, глобар или лазер. ИК-преобразователи (детекторы) представляют собой термочувствительные устройства, которые при небольших изменениях температуры претерпевают значительные изменения определенных свойств (например, электрического сопротивления и температурно-зависимого потенциала)» [20].

«Примерами могут служить болометры, термопары и фотопроводящие преобразователи. Источники и преобразователи одинаковы для дисперсионных и инфракрасных приборов с преобразованием Фурье (FTIR)» [20].

Оптическая схема представлена на рисунке 23.

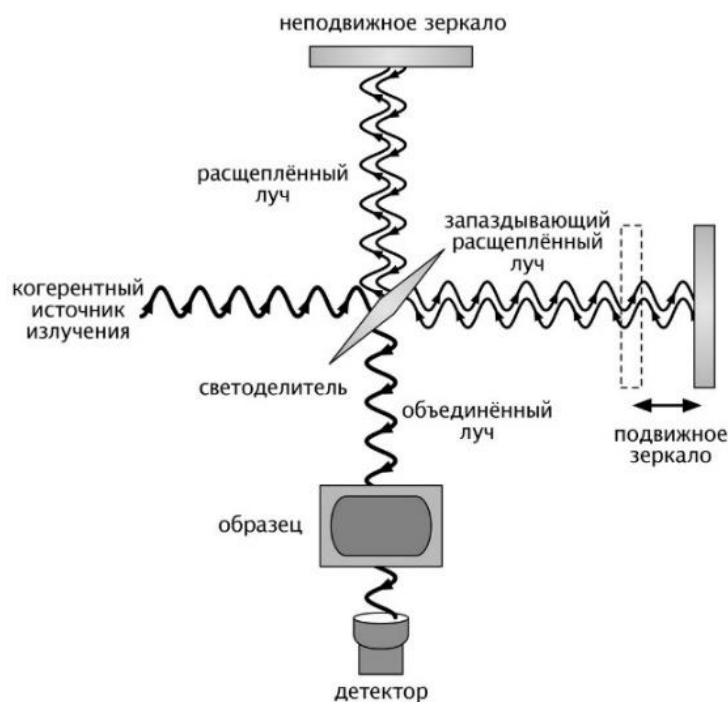


Рисунок 23 – Оптическая схема ИК-спектрометра

Дисперсионные ИК-приборы регистрируют поглощение энергии при сканировании прибора в ИК-энергетическом спектре.

Эти приборы работают в частотной области. ИК-Фурье приборы работают во временной области. В спектрах, создаваемых инфракрасными приборами с преобразованием Фурье, присутствуют все длины волн, излучаемые источником. Частотные данные, полученные с помощью прибора FTIR, получают с помощью зеркал в интерферометре Майкельсона для получения сигнала, который преобразуется в данные с гораздо более низкой частотой, но содержащие ту же информацию, что и исходный ИК-сигнал.

Использование интерферометра дает преимущество при использовании методов вычитания фона. В приборах FTIR используется интерферометр Майкельсона для модуляции входящего оптического излучения с помощью двух перпендикулярных друг другу зеркал (одного неподвижного и одного подвижного) и делителя луча, расположенного на пути входящего излучения. Лучи сначала расходятся, а затем снова сходятся, таким образом, возникает интерференция, которая зависит от разницы в длинах путей. Полученная интерферограмма затем декодируется с помощью преобразования Фурье, что позволяет получить спектр излучения цели. Интерферометр Майкельсона обеспечивает значительное улучшение чувствительности по сравнению с другими типами приборов.

### **1.7.3 Дериватография**

Дериватизация представляет собой комбинацию двух методов: термогравиметрии и дифференциального термического анализа.

«Термогравиметрия - это термоаналитический метод, который измеряет массу образца в зависимости от температуры. Это измерение позволяет получить информацию о физических явлениях, таких как фазовые изменения, поглощение и десорбция, а также о химических явлениях, включая термическое разложение (например, окисление и восстановление)» [18].

«Дифференциальный термический анализ (ДТА) в химии - это метод определения и количественной оценки химического состава вещества путем анализа его термического поведения при нагревании образца. Он основан на принципе, что при нагревании вещества претерпевают химические реакции и фазовые изменения, сопровождающиеся поглощением или выделением тепла» [18].

«ДТА измеряет температуру измеряемого образца, сравнивая ее с температурой соседнего инертного материала. Термопара состоит из образца и инертного материала и соединена таким образом, что разница температур во время цикла нагревания регистрируется на графике в виде подвижного

пика на кривой. Поскольку изменение теплотворной способности и температуры зависит от элемента или соединения, кривая ДТА для неизвестного вещества сравнивается с кривой ДТА для известного элемента или соединения для определения вещества. Количество вещества в образце связано с основной площадью пиков на кривой и может быть определено путем сравнения площадей характерных пиков ряда аналитических стандартов» [18].

#### **1.7.4 Газовая хроматография-масс-спектрометрия**

Газохроматографическая масс-спектрометрия (ГХ-МС) представляет собой инструментальный метод, включающий газовый хроматограф (ГХ), соединенный с масс-спектрометром (МС), с помощью которого можно разделить, идентифицировать и количественно определить сложные смеси химических веществ.

Это делает его идеальным для анализа сотен соединений с относительно низкой молекулярной массой, обнаруженных в материалах окружающей среды. Для анализа соединения с помощью ГХ/МС оно должно быть достаточно летучим и термически стабильным. Кроме того, перед анализом функционализированных соединений может потребоваться химическая модификация (дериватизация) для устранения нежелательных эффектов адсорбции, которые в противном случае повлияли бы на качество полученных данных. Образцы обычно анализируются как органические растворы, следовательно, интересующие материалы (например, почвы, отложения, ткани и т. д.)

«Раствор образца вводится во входное отверстие ГХ, где он испаряется и переносится на хроматографическую колонку газом-носителем (обычно гелием). Образец проходит через колонку, и соединения, составляющие интересующую смесь, разделяются благодаря их относительному взаимодействию с покрытием колонки (неподвижная фаза) и газом-носителем (подвижная фаза). Последняя часть колонки проходит через

нагретую транспортную линию и заканчивается у входа в источник ионов, где соединения, элюирующиеся из колонки, превращаются в ионы» [21].

«Существуют два потенциальных метода производства ионов. Наиболее часто используемым методом является электронная ионизация (ЭИ), а иногда используемой альтернативой является химическая ионизация (ХИ). Для EI пучок электронов ионизирует молекулы образца, что приводит к потере одного электрона. Молекула, в которой отсутствует один электрон, называется молекулярным ионом и обозначается буквой  $M^+$  (катион-радикал)» [21].

«Когда результирующий пик этого иона виден в масс-спектре, он дает молекулярную массу соединения. Из-за большого количества энергии, сообщаемой молекулярному иону, он обычно фрагментируется, образуя более мелкие ионы с характерным относительным содержанием, которое обеспечивает «отпечаток пальца» для этой молекулярной структуры» [21].

«Затем эту информацию можно использовать для идентификации представляющих интерес соединений и помощи в выяснении структуры неизвестных компонентов смесей. ХИ начинается с ионизации метана (или другого подходящего газа), создавая радикал, который, в свою очередь, ионизирует молекулу образца с образованием  $[M+H]^+$  молекулярные ионы. ХИ - это менее энергичный способ ионизации молекулы, поэтому при ХИ происходит меньшая фрагментация, чем при ЭИ, следовательно, ХИ дает меньше информации о подробной структуре молекулы, но дает молекулярный ион; иногда молекулярный ион не может быть обнаружен с помощью ЭУ, поэтому эти два метода дополняют друг друга. После ионизации небольшой позитив используется для отталкивания ионов из ионизационной камеры» [21].

«Следующим компонентом является масс-анализатор (фильтр), который разделяет положительно заряженные ионы в соответствии с различными свойствами, связанными с массой, в зависимости от используемого анализатора. Существует несколько типов анализаторов:

квадрупольный, ионные ловушки, магнитно-секторный, времяпролетный, радиочастотный, циклотронный резонанс и фокусирующий, и это лишь некоторые из них. Наиболее распространены квадруполи и ионные ловушки. После разделения ионы попадают в детектор, выходной сигнал которого усиливается для усиления сигнала. Детектор отправляет информацию на компьютер, который записывает все полученные данные, преобразует электрические импульсы в визуальные дисплеи и дисплеи на бумажных носителях. Кроме того, компьютер также контролирует работу масс-спектрометра. Упрощенная схема газового хроматографа-масс-спектрометрии представлена на рисунке 24» [21].

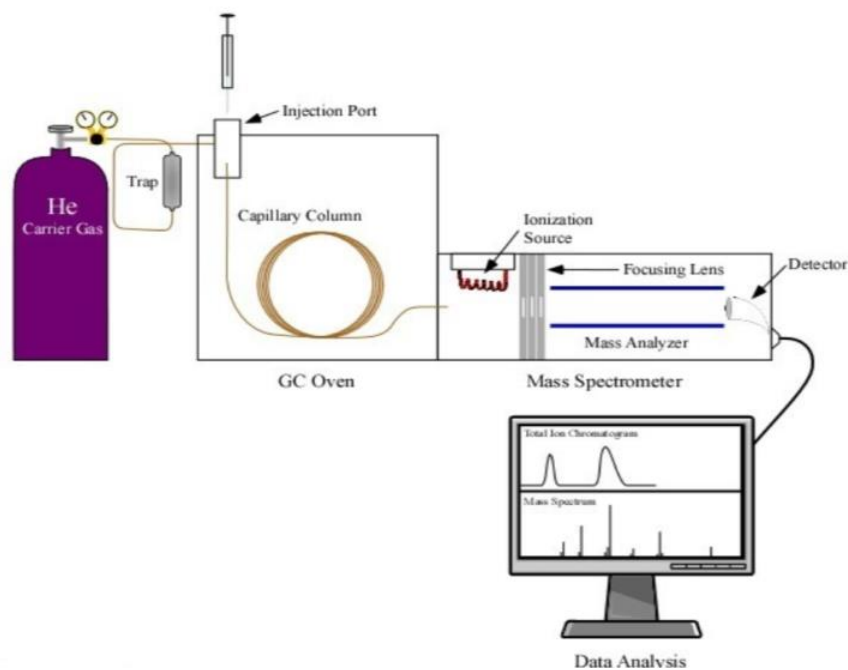


Рисунок 24 - Упрощенная схема газового хроматографа-масс-спектрометрии

Выводы по 1 разделу: в водно-кислых стоках производств капролактама содержатся кислородосодержащие соединения, такие как адипиновая и янтарная кислота.

По результатам изучения литературных данных показано, что наиболее эффективным способом выделения адипиновой и янтарной кислоты является метод с применением перекиси водорода.

Адипиновая и янтарная кислоты являются ценными продуктами производства, которые можно использовать в качестве сырья для получения органических соединений. Одним из таких соединений является циклопентанон, который востребован на рынке.

Он находит применение в фармацевтической промышленности, используется в качестве ароматизатора, а также является прекурсором для синтеза различных органических соединений.

Хорошие выходы продукта позволяет получить в процессе пиролиза соли адипиновой кислоты. При этом количество примесей минимально.

Для анализа образца жидкого продукта полученного в процессе пиролиза выбраны методы хроматографического анализа, ИК-спектроскопии и газохроматографическая масс-спектрометрия.



## 2 Экспериментальная часть

### 2.1 Постановка задач экспериментального исследования

Задачи экспериментального исследования:

- получить сукцинат кальция из гидроксида натрия и янтарной кислоты с последующей сушкой;
- провести анализ полученного твердого продукта (сукцината кальция) методом девиритографии;
- провести пиролиз кальциевой соли янтарной кислоты в кварцевом реакторе при различных температурах;
- провести пиролиз смеси состоящей из адипината и сукцината кальция в кварцевом реакторе;
- провести анализ жидкого продукта пиролиза методами газовой хроматографии и ИК-спектрометрии;
- получить янтарный ангидрид из янтарной кислоты и нитробензола;
- провести хроматографический анализ полученного встречным синтезом ангидрида янтарной кислоты;

### 2.2 Получение кальциевых солей адипиновой и янтарной кислот

Ранее в выполненных работах на кафедре был проведен синтез кальциевой соли адипиновой кислоты. Уравнение реакции получения адипината кальция представлено на рисунке 25.

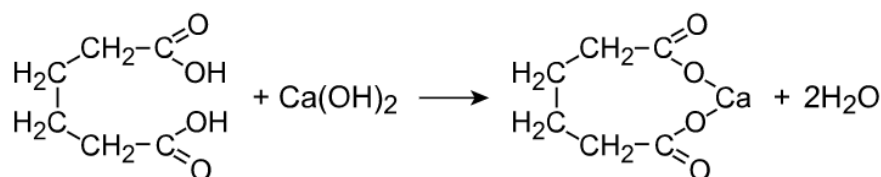


Рисунок 25 – Получение адипината кальция

«Сначала 100 г (1,25 моль) адипиновой кислоты растворяем в 513,7 мл воды при температуре 90 °С (рН = 2,0). Для удаления примесей полученный раствор отфильтровываем. Затем в раствор кислоты добавляем порциями 54,4 г (2,5 моль) гидроксида натрия (рН = 7,0) и перемешиваем в течение 30 минут при постоянной температуре 70 °С. По истечении времени в реакционную массу добавляем раствор 75,47 г (1,25 мол.) хлорида кальция в 340 мл воды. Полученную смесь выдерживаем 40 минут при 70 °С, при этом наблюдаем выпадение белого осадка адипината кальция. Выпавшие кристаллы охлаждаем до 50 °С, промываем холодной дистиллированной водой, фильтруем и сушим в сушильном шкафу до постоянной массы. Масса полученного сухого адипината кальция составила 70,19 г» [10].

Синтез кальциевой соли янтарной кислоты осуществлялся методике аналогичной получению адипината кальция.

Уравнение реакции получения сукцината кальция представлено на рисунке 26.

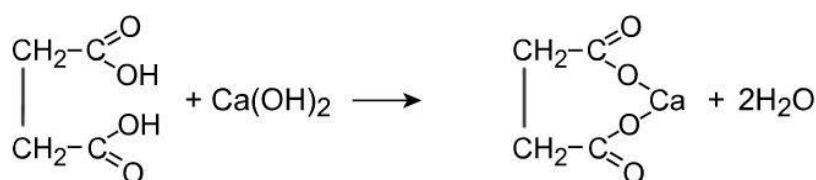


Рисунок 26 – Получение сукцината кальция

Сначала 81,99 г (0,69 моль) янтарной кислоты растворяем в 310,61 мл воды при температуре 30 °С. Для удаления примесей полученный раствор отфильтровываем. Затем в раствор кислоты добавляем порциями 55,2 г (1,38 моль) гидроксида натрия и перемешиваем в течение 30 минут при постоянной температуре 70 °С. По истечении времени в реакционную массу добавляют раствор 76,58 г (0,69 моль) хлорида кальция в 76,58 мл воды. Полученную смесь выдерживают 3 часа, при этом наблюдаем выпадение белого осадка сукцината кальция. Выпавшие кристаллы охлаждаем,

промываем холодной дистиллированной водой, фильтруем и сушим в сушильном шкафу до постоянной массы. Масса полученного сухого сукцината кальция составила 60,52 г.

### 2.3 Анализ соли янтарной кислоты методом дериватографии

Анализ адипината кальция методом дериватографии был проведен ранее и представлен в работе [26].

Анализ проводился на дериватографе Shimadzu DTG-60/60H с использованием алюминиевых кювет. Максимальная температура нагрева прибора составила 1000 °С. Дериватограмма образца представлена на рисунке 27.

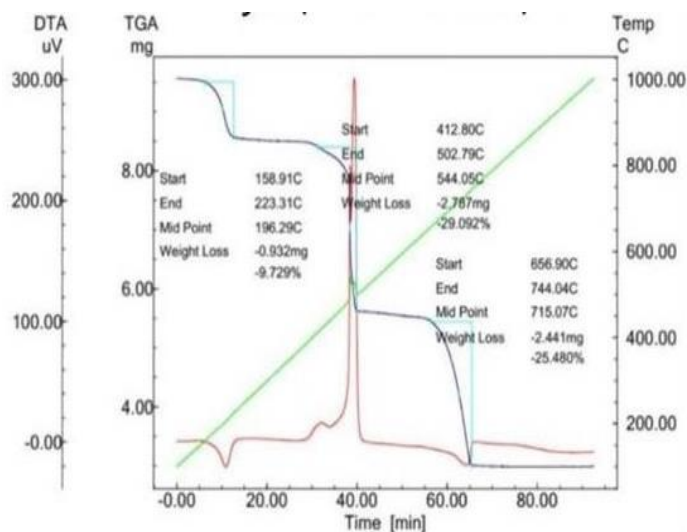


Рисунок 27 – Дериватограмма разложения сукцината кальция

При нагревании сукцината кальция в интервале от 188 до 262 °С происходит потеря в весе 3,75 г, что соответствует образованию ангидрида и составляет 37,5%. Дальнейшее нагревание до интервала 500-550 °С сопровождается потерей веса 6 г (60%) и потеря в весе 7,5 г (75%) при температуре 650-740 °С соответствует разложению ангидрида янтарной кислоты.

## 2.4 Пиролиз солей адипиновой и янтарной кислот

«Ранее в исследованиях, проведенных на кафедре, был изучен процесс пиролиза кальциевой соли адипиновой кислоты с последующим получением циклопентанона и циклопентена. Было установлено, что наилучший выход жидкого продукта достигается при температуре процесса 500 °С» [31].

Полученный циклопентанон был подтвержден встречным синтезом, а также хроматографическим анализом.

Хроматограмма полученного жидкого продукта в процессе пиролиза адипината кальция представлена на рисунке 28.

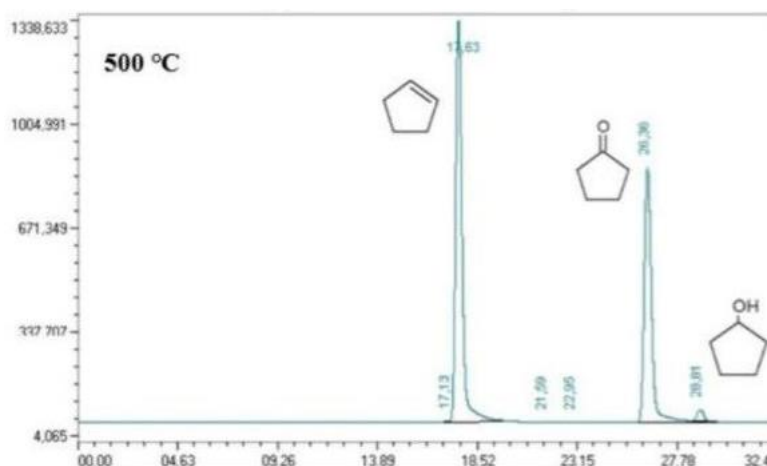


Рисунок 28 – Хроматограмма жидкого продукта пиролиза адипината кальция при 500 °С

Эксперимент проводили с использованием кварцевого реактора представляющего собой цилиндрическую емкость. Пиролиз проходит в электрической печи при одинаковой загрузке соли (сукцината кальция) – 4 г, в течение 2 часов при различных температурах. К кварцевому реактору присоединили холодильник, а к холодильнику – аллонж. Для сбора образующегося продукта используем коническую колбу. По истечении времени в колбе образуется жидкий продукт с характерным запахом и цветом

жидкости (светло-желтый). В реакторе остается твердая часть в виде темно-коричневого (черного) порошка.

Анализ состава полученных жидкостей проводился с помощью газового хроматографа Кристаллюкс-4000М с пламенно-ионизационным детектором. Хроматограммы, полученных в ходе исследования образцов, представлены на рисунках 29, 30 и 31.

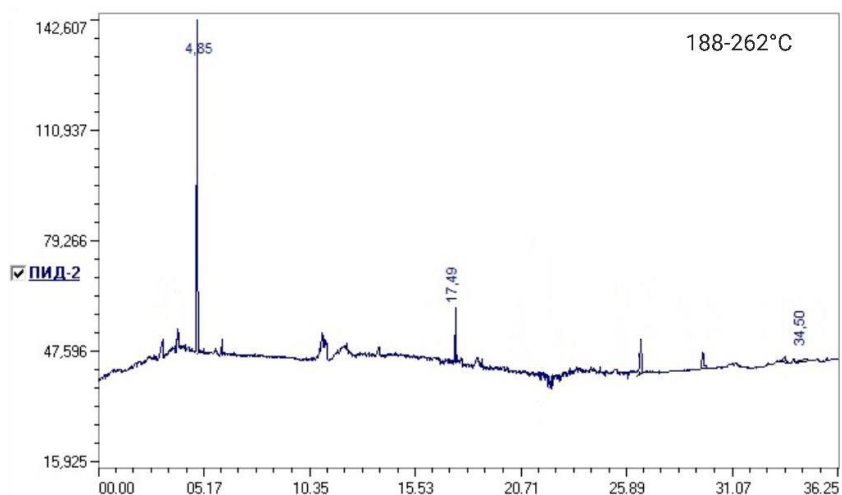


Рисунок 29 – Хроматограмма жидкого продукта пиролиза адипината кальция при температуре 188-262 °C

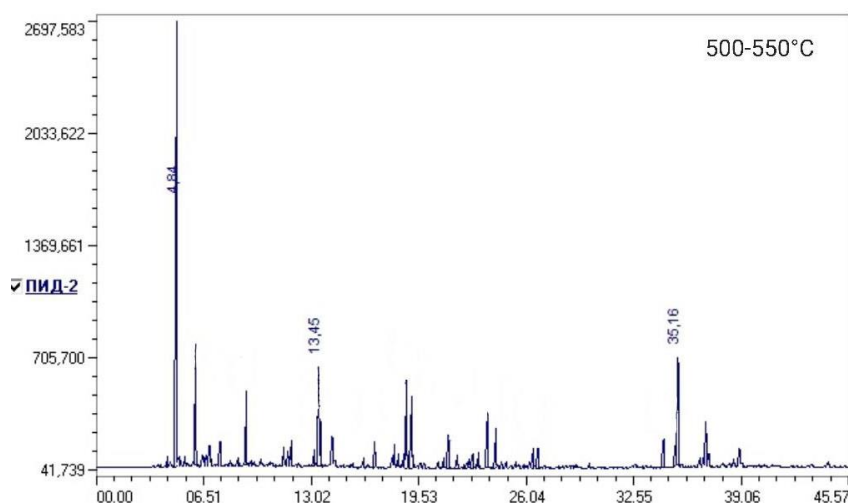


Рисунок 30 – Хроматограмма жидкого продукта пиролиза адипината кальция при температуре 500-550 °C

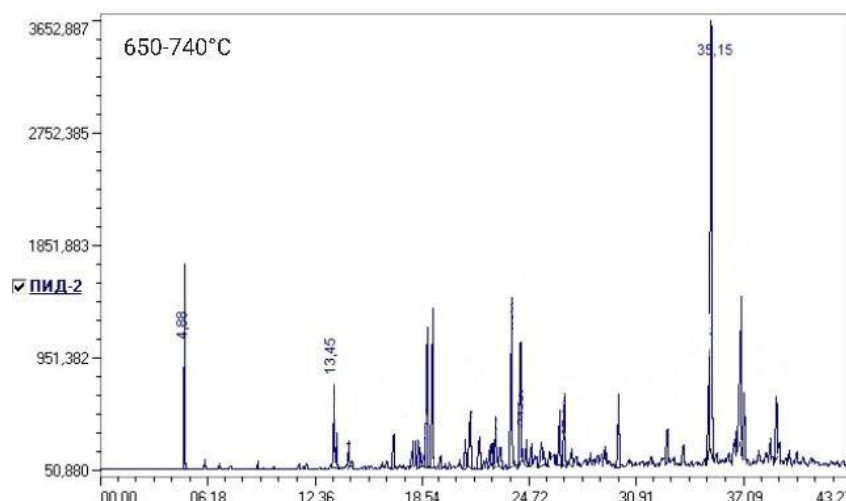


Рисунок 31 – Хроматограмма жидкого продукта пиролиза адипината кальция при температуре 650-740 °С

Также проведен пиролиз смеси кальциевых солей адипиновой и янтарной кислот с использованием кварцевого реактора представляющего собой цилиндрическую емкость. Пиролиз проходит в электрической печи при загрузке адипината кальция – 4 г и сукцината кальция – 0,45 г в течение 2 часов при температуре 500 °С. К кварцевому реактору присоединили холодильник, а к холодильнику – аллонж. Для сбора образующегося продукта используем коническую колбу. По истечении времени в колбе образуется жидкий продукт с характерным запахом и цветом жидкости (светло-желтый). В реакторе остается твердая часть в виде темно-коричневого порошка.

Анализ состава полученного жидкого продукта проводился с помощью газового хроматографа Кристаллюкс-4000М с пламенно-ионизационным детектором. Хроматограмма, полученного в ходе исследования образца, представлена на рисунке 32.

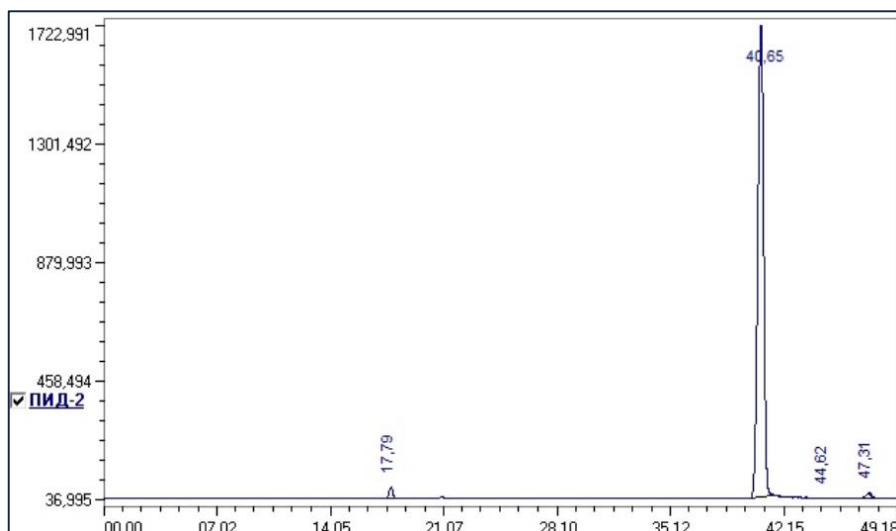


Рисунок 32 – Хроматограмма жидкого продукта пиролиза адипината и сукцината кальция при температуре 500 °С

Сравнение результатов пиролиза представлено в таблице 4.

Таблица 4 – Сравнение результатов пиролиза при разных температурах

Температура процесса, °С	Загрузка адипината кальция, г	Загрузка сукцината кальция, г	Масса жидкого продукта, г	Выход циклопентанона от теор., %
500	4,0	—	0,10	16,0758
500	4,0	0,45	0,55	25,7983

Вывод: в ходе приведенных экспериментов пиролиза сукцината кальция при различных температурах получены образцы жидкого продукта, при анализе которых было выявлено образование ангидрида янтарной кислоты при температуре 188-262 °С. При повышении температуры наблюдается разложение ангидрида. Но сложность исследования хроматографическим методом жидкого продукта заключается в том, что при температуре выше 280 °С в испарителе происходит разложение янтарного ангидрида и на выходе видны продукты его разложения. По результатам совместного пиролиза солей адипиновой и янтарной кислот наблюдается увеличение выхода циклопентанона. Поэтому можно предположить, что

содержание в водно-кислых стоках янтарной кислоты не препятствует получению циклопентанона.

## 2.5 Анализ продуктов пиролиза методом ИК-спектроскопии

ИК-спектры, чистого циклопентанона, полученного в процессе пиролиза адипината кальция жидкого продукта и жидкого продукта пиролиза сукцината кальция показаны на рисунках 33, 34 и 35 соответственно.

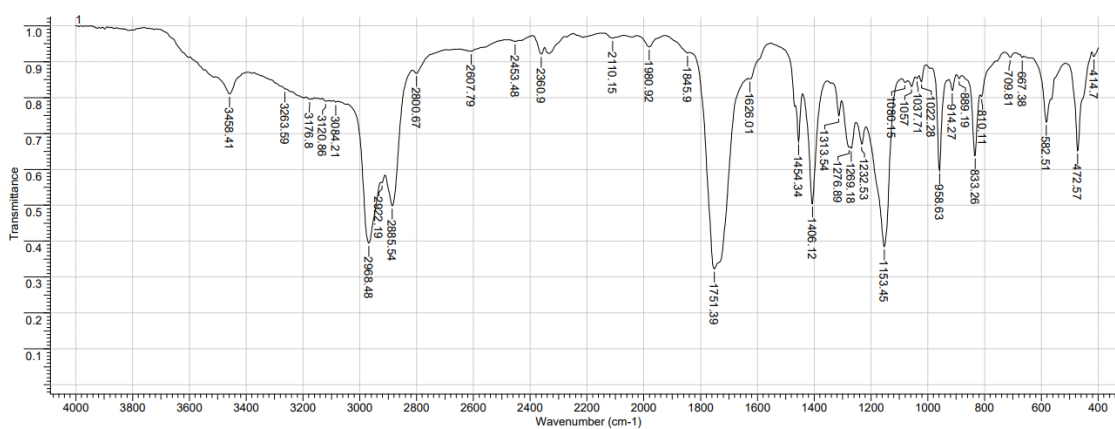


Рисунок 33 – ИК-спектр циклопентанона

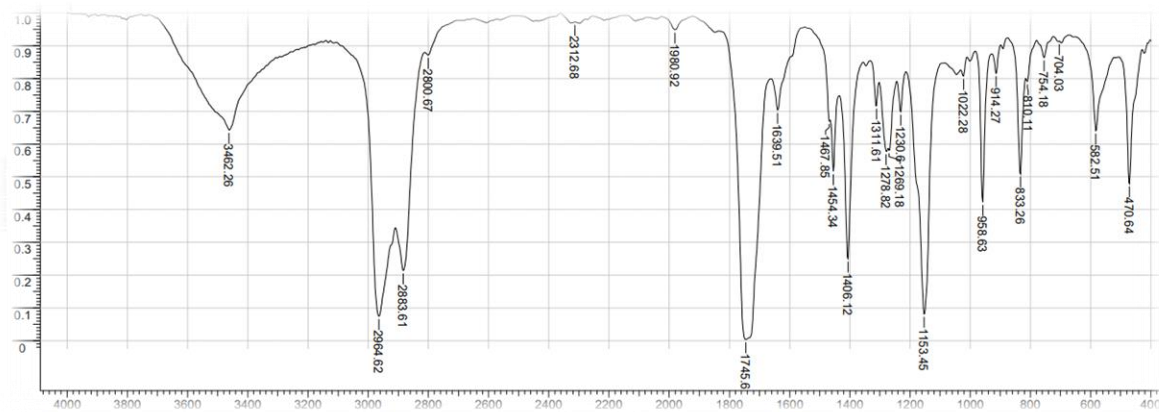


Рисунок 34 – ИК-спектр жидкого продукта пиролиза адипината кальция



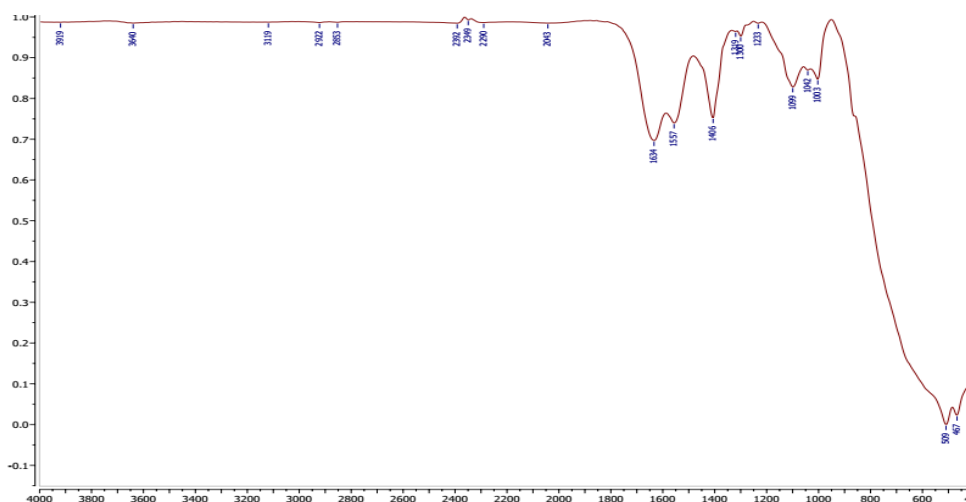


Рисунок 35 – ИК-спектр жидкого продукта пиролиза сукцината кальция

Вывод: в ранних исследованиях было доказано что жидкий продукт пиролиза адипината кальция содержит циклопентанон, а также содержание янтарного ангидрида в жидком продукте пиролиза сукцината кальция.

## 2.6 Анализ продукта пиролиза методом газовой хроматографии-масс-спектрометрии

Спектры жидких продуктов, полученных в процессе пиролиза сукцината кальция при разных температурных интервалах, а также смеси солей адипиновой и янтарной кислот показаны на рисунках 36, 37, 38 и 39.

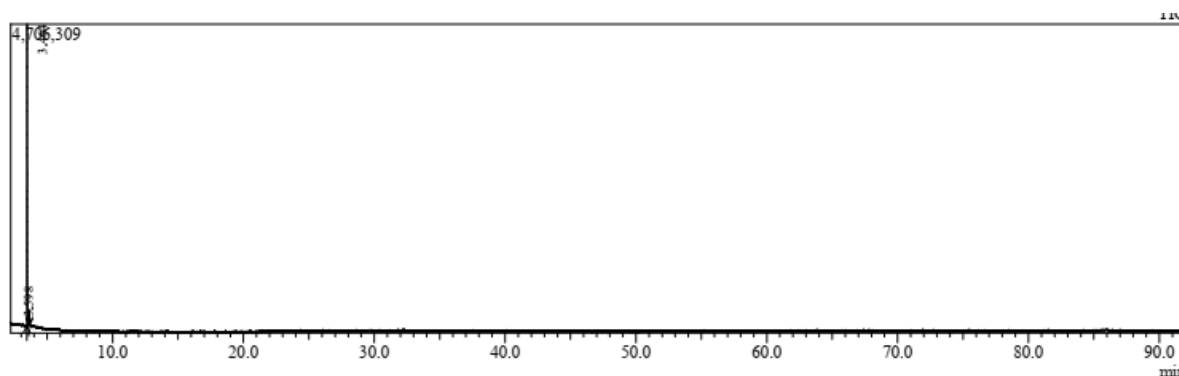


Рисунок 36 – масс-спектр жидкого продукта пиролиза сукцината кальция при 180-162 °C

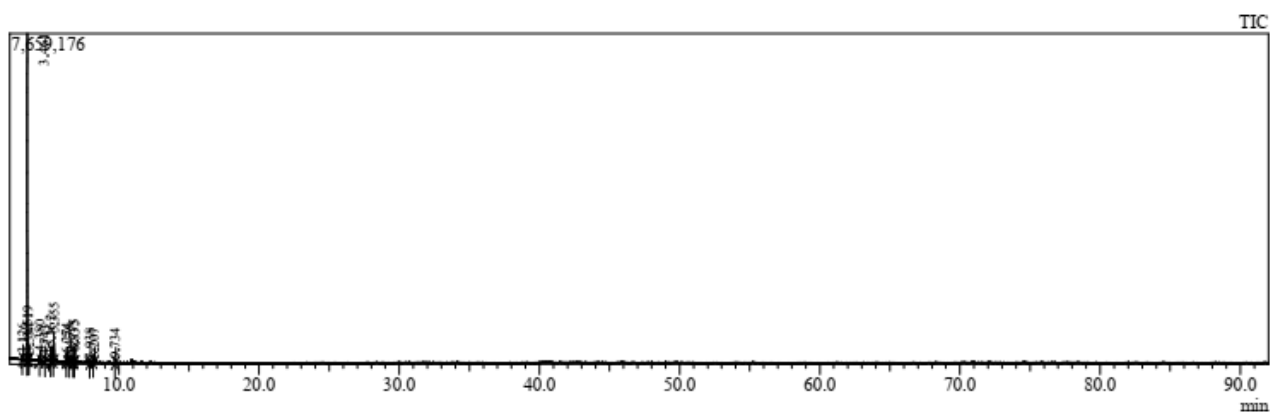


Рисунок 37 – масс-спектр жидкого продукта пиролиза сукцината кальция при 500-550 °С

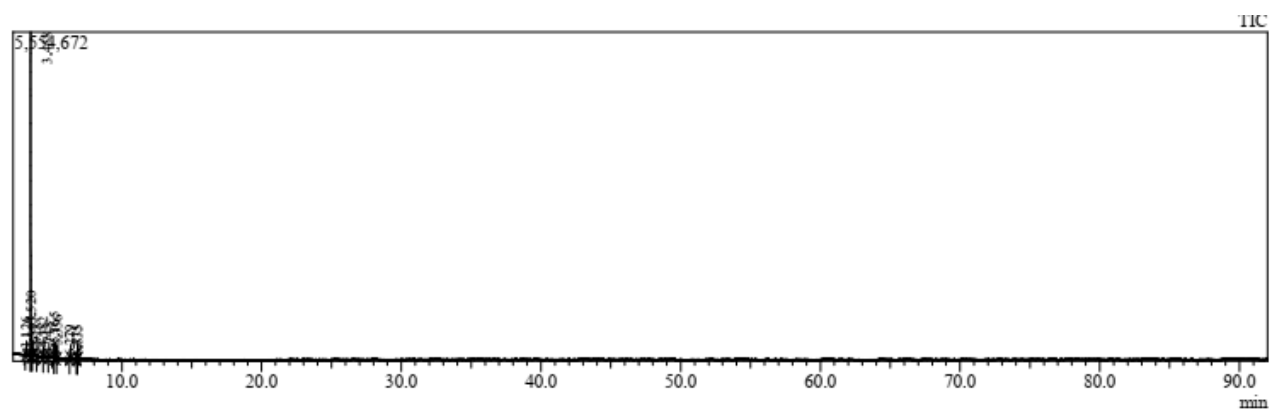


Рисунок 38 – масс-спектр жидкого продукта пиролиза сукцината кальция при 650-740 °С

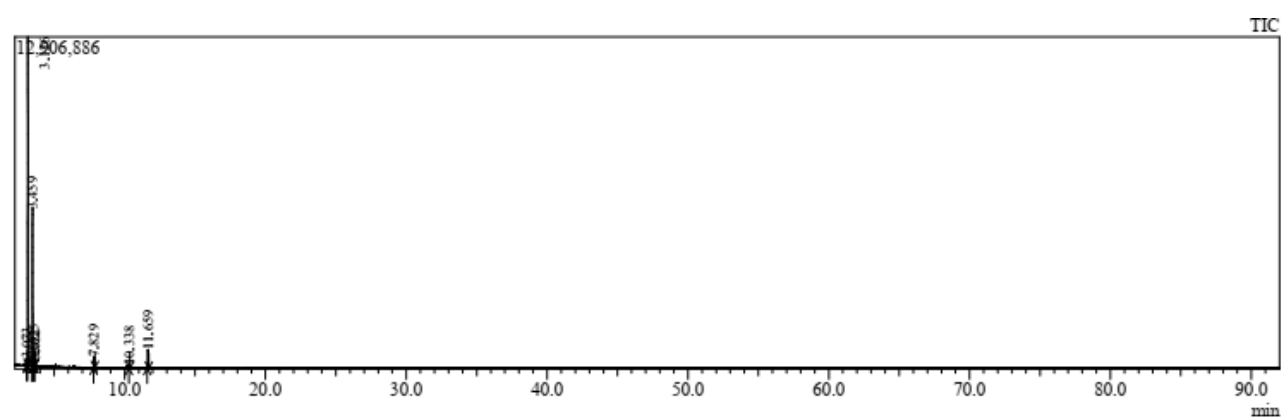
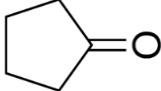
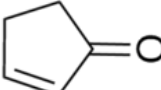
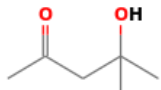
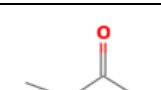
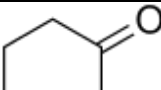
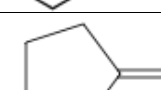
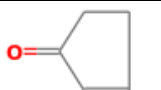


Рисунок 39 – масс-спектр жидкого продукта совместного пиролиза сукцината и адипината кальция при 500 °С

По результатам анализа были выявлены соединения, приведенные в таблице 5.

Таблица 5 – результаты анализа жидкого продукта пиролиза

Наименование	Структура
Циклопентанон	
2-Циклопентен-1-он	
2-Пентанон, 4-гидрокси-4-метил-	
2-Циклопентен-1-он, 2-метил-	
2-Циклогексен-1-он	
2-Циклопентен-1-он, 3-метил-	
2-Циклопентен-1-он, 2,3-диметил-	

Вывод: в ходе исследования были подтверждено образование циклических  $C_5$  углеводородов в процессе пиролиза сукцината кальция.

## 2.7 Синтез ангидрида янтарной кислоты

Синтез ангидрида янтарной кислоты проводят при нагревании янтарной кислоты с избытком нитробензола.

В колбу, снабженную термометром помещают 10 г янтарной кислоты, высушенной при 100 °С, смешивают с 30 мл перегнанного и сухого

нитробензола. Реакционную массу нагревают в колбе снабженной обратным холодильником и насадкой Дина-Старка в течение 30 минут при температуре 100 °С, после чего температура повышается, и выделившаяся вода отгоняется с некоторым количеством нитробензола. Количество отогнанной воды близко к теоретически вычисленному, что составляет 2,5 мл. Чистый янтарный ангидрид получен после отгонки нитробензола.

Анализ янтарного ангидрида хроматографическим методом вызывает трудности, так как при высоких температурах (280 °С в испарителе) он разлагается и на хроматограммах видны продукты его разложения. Поэтому полученный ангидрид янтарной кислоты был подтвержден физически по температуре плавления ( $T_{пл} = 104$  °С) и по внешнему виду, образовались белые кристаллы.

### 3 Результаты и обсуждение экспериментальной части

При изучении состава водно-кислого стока показано наличие в них дикарбоновых кислот таких как адипиновая, янтарная и глутаровая. Почти все соединения в составе водно-кислого стока имеют большую растворимость.

Растворимость данных соединений в воде (г. на 100г.) при 20 °С составляет для адипиновой кислоты – 1,5; янтарная кислота – 5,8; глутаровая кислота – 63,9. Но так как растворимость последней достаточно высока, то она не препятствует выделению адипиновой кислоты из водно-кислого стока.

Янтарная кислота имеет близкое значение растворимости к значению адипиновой кислоты. А так как для процесса выделения кислоты из ВКС предложен метод с помощью 30% водного раствора перекиси водорода, то существует вероятность неполного растворения янтарной кислоты. Поэтому в твердом остатке может присутствовать некоторое количество янтарной кислоты.

При анализе литературных данных выявлено, что при термическом разложении янтарная кислота, которая характеризуется слабым взаимным влиянием карбоксильных групп, не декарбоксилируется, а происходит её внутримолекулярная дегидратация, с образованием циклических ангидридов.

Определена термическая устойчивость соли янтарной кислоты методом дериватографии. По результатам анализа видна следующая зависимость при нагревании сукцината кальция в интервале от 188 до 262 °С происходит потеря в весе 37,5 %, что соответствует удалению воды и выделению углекислого газа, а также образованию ангидрида. Дальнейшее нагревание до интервала 500-550 °С сопровождается потерей веса 60 % и потеря в весе 75 % при температуре 650-740 °С происходит отдача воды и выделение углекислого газа. Также потеря массы в данных случаях соответствует разложению ангидрида янтарной кислоты.

В ходе приведенных экспериментов пиролиза сукцината кальция при различных температурах получены образцы жидкого продукта, при анализе которых было выявлено образование ангидрида янтарной кислоты при температуре 188-262 °С. Продукт, полученный при данной температуре, содержит твердые частицы. При повышении температуры наблюдается разложение ангидрида. Но сложность исследования хроматографическим методом жидкого продукта заключается в том, что при температуре выше 280 °С в испарителе происходит разложение янтарного ангидрида и в результате видны продукты его разложения. По результатам совместного пиролиза солей адипиновой и янтарной кислот наблюдается увеличение выхода циклопентанона. Поэтому можно предположить, что содержание в водно-кислых стоках янтарной кислоты не препятствует получению циклопентанона.

В ранние проведенных исследованиях было доказано, что жидкий продукт пиролиза адипината кальция содержит циклопентанон.

Также при исследовании жидкого продукта процесса пиролиза сукцината кальция было подтверждено наличие в нем янтарного ангидрида.

При исследовании были подтверждено образование циклических C<sub>5</sub> углеводородов в процессе пиролиза сукцината кальция. Образование циклических C<sub>4</sub> углеводородов невозможно [4].

Анализ янтарного ангидрида хроматографическим методом вызывает трудности, так как при высоких температурах (280 °С в испарителе) он разлагается и на хроматограммах видны продукты его разложения. Поэтому полученный ангидрид янтарной кислоты был подтвержден физически по температуре плавления.

## 4 Расчеты технологических процессов

Задачи расчетной части:

- составить материальный и тепловой балансы процесса пиролиза адипината кальция производительностью 1000 кг/ч;
- провести конструктивный расчет основных размеров печи для пиролиза.

### 4.1 Расчет материального баланса

Температура пиролиза 500 °С;

Пиролиз протекает по следующей реакции:



Найдем теоретический выход циклопентанона.

Количество загруженного адипината и сукцината кальция находим по формулам (1) и (2):

$$n_{\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4\text{Ca}} = \frac{m_{\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4\text{Ca}}}{M_{\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4\text{Ca}}} \quad (1)$$

$$m_{\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4\text{Ca}} = 4,0 \text{ г}$$

$$n_{\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4\text{Ca}} = \frac{4,0}{184} = 0,0217 \text{ моль}$$

$$n_{\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4\text{Ca}} = \frac{m_{\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4\text{Ca}}}{M_{\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4\text{Ca}}} \quad (2)$$

$$m_{\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4\text{Ca}} = 0,46 \text{ г}$$

$$n_{\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4\text{Ca}} = \frac{0,46}{156} = 0,0029 \text{ моль}$$

Найдем теоретическую массу циклопентанона по формуле (3):

$$m_{C_5H_8O, \text{теор}} = n_{C_5H_8O} \cdot M_{C_5H_8O} \quad (3)$$

$$n_{C_6H_8O_4Ca} = n_{C_5H_8O} = 0,0217 \text{ моль}$$

$$m_{C_5H_8O, \text{теор}} = 0,0217 \cdot 84 = 1,8228 \text{ г}$$

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

$$m_{C_5H_8O, \text{техн}} = 0,55 \text{ г}$$

Найдем массу циклопентанона в полученной в ходе пиролиза жидкой части по формуле (4):

$$m_{C_5H_8O, \text{практ}} = m_{C_5H_8O, \text{техн}} \cdot m_{C_5H_8O, \text{теор}} \quad (4)$$

$$m_{C_5H_8O, \text{практ}} = 0,55 \cdot 1,8228 = 1,0025 \text{ г}$$

Выход циклопентанона в процентах от теоретического определяем по формуле (5):

$$\beta_{C_5H_8O} = \frac{m_{C_5H_8O, \text{практ}}}{m_{C_5H_8O, \text{теор}}} \cdot 100 \% \quad (5)$$

$$\beta_{C_5H_8O} = \frac{1,0025}{1,8228} \cdot 100 \% = 54,99 \%$$

Составим материальный баланс процесса.

Рассчитаем материальный баланс на 1000 кг готовой продукции – циклопентанона. Примем, что приход жидкого продукта после пиролиза адипината и сукцината кальция составляет 1000 кг/ч. Найдем количество практически полученного циклопентанона по формулам (6):



$$n_{C_5H_8O, \text{практ}} = \frac{m_{C_5H_8O, \text{практ}}}{M_{C_5H_8O}} \quad (6)$$

$$m_{C_5H_8O, \text{практ}} = 1000 \cdot 0,959277 = 959,277 \text{ кг/ч}$$

$$n_{C_5H_8O, \text{практ}} = \frac{959,277}{84} = 11,420 \text{ кмоль/ч}$$

Определим теоретический приход циклопентанона используя формулы (7) и (8):

$$m_{C_5H_8O, \text{теор}} = \frac{m_{C_5H_8O, \text{практ}}}{\beta_{C_5H_8O}} \quad (7)$$

$$n_{C_5H_8O, \text{теор}} = \frac{m_{C_5H_8O, \text{теор}}}{M_{C_5H_8O}} \quad (8)$$

$$m_{C_5H_8O, \text{теор}} = \frac{959,277}{0,5499} = 1744,457 \text{ кг/ч}$$

$$n_{C_5H_8O, \text{теор}} = \frac{1744,457}{84} = 20,767 \text{ кмоль/ч}$$

Загрузку адипината кальция определим по формуле (9):

$$m_{C_6H_8O_4Ca} = n_{C_5H_8O, \text{теор}} \cdot M_{C_6H_8O_4Ca} \quad (9)$$

$$m_{C_6H_8O_4Ca} = 20,767 \cdot 184 = 3821,183 \text{ кг/ч}$$

Загрузку сукцината кальция найдем по формуле (10):

$$m_{C_4H_4O_4Ca} = n_{C_5H_8O, \text{теор}} \cdot M_{C_4H_4O_4Ca} \quad (10)$$

$$m_{C_4H_4O_4Ca} = 20,767 \cdot 156 = 3239,652 \text{ кг/ч}$$

Количество непрореагировавшего адипината кальция найдем по формулам (11) и (12):

$$n_{C_6H_8O_4Ca \text{ ост.}} = n_{C_5H_8O, \text{теор}} - n_{C_5H_8O, \text{практ}} \quad (11)$$

$$m_{C_6H_8O_4Ca \text{ ост.}} = n_{C_6H_8O_4Ca \text{ ост.}} \cdot M_{C_6H_8O_4Ca} \quad (12)$$

$$n_{C_6H_8O_4Ca \text{ ост.}} = 20,767 - 11,420 = 9,347 \text{ кмоль/ч}$$

$$m_{C_6H_8O_4Ca \text{ ост.}} = 9,347 \cdot 184 = 1719,848 \text{ кг/ч}$$

Количество непрореагировавшего сукцината кальция определим по формулам (13) и (14):

$$n_{C_4H_4O_4Ca \text{ ост.}} = n_{C_5H_8O, \text{теор}} - n_{C_5H_8O, \text{практ}} \quad (13)$$

$$m_{C_4H_4O_4Ca \text{ ост.}} = n_{C_4H_4O_4Ca \text{ ост.}} \cdot M_{C_4H_4O_4Ca} \quad (14)$$

$$n_{C_4H_4O_4Ca \text{ ост.}} = 20,767 - 11,420 = 9,347 \text{ кмоль/ч}$$

$$m_{C_4H_4O_4Ca \text{ ост.}} = 9,347 \cdot 156 = 1458,132 \text{ кг/ч}$$

Найдем количество образующегося в ходе пиролиза карбоната кальция по формуле (15):

$$m_{C_4H_4O_4Ca \text{ ост.}} = n_{C_5H_8O, \text{практ}} \cdot M_{CaCO_3} \quad (15)$$

$$m_{CaCO_3} = 11,420 \cdot 100 = 1142,0 \text{ кг/ч}$$

Количество примесей в том числе и количество побочных продуктов разложения сукцината кальция:

$$m_{\text{примесей}} = 1781,578 \text{ кг/ч}$$

Полученные данные представлены в таблице 6.

Таблица 6 – Материальный баланс процесса пиролиза

Приход			Расход		
Компоненты	кг/ч	% масс	Компоненты	кг/ч	% масс
$C_6H_8O_4Ca$	3821,183	54,118	$C_5H_8O$	959,277	13,585
$C_4H_4O_4Ca$	3239,652	45,882	$CaCO_3$	1142,000	16,173
			$C_6H_8O_4Ca_{ост}$	1719,848	24,358
			$C_4H_4O_4Ca_{ост}$	1458,132	20,652
			Примеси	1781,578	25,232
Итого	7060,835	100	Итого	7060,835	100

Из таблицы материального баланса следует, что для получения 1000 кг/ч циклопентанона необходимо 3821,183 кг/ч адипината кальция и 3239,652 кг/ч сукцината кальция.

#### 4.2 Расчет теплового баланса

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

Температура на выходе из реактора  $700\text{ }^{\circ}\text{C} = 973\text{ K}$ .

Уравнение теплового баланса для реакции выражается следующим видом:

$$Q_{вх} = Q_{вых} + Q_{отв} + Q_{реак} + Q_{потерь},$$

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

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

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

$Q_{потерь}$  – тепловые потери.

Удельные теплоемкости веществ участвующих в процессе приведены в таблице 7.

Таблица 7 – Данные по удельным теплоемкостям веществ, участвующих в реакции (из справочника) [3]

Вещество	Теплоемкость, кДж/кг×К
Адипинат кальция	2,730
Сукцинат кальция	2,438
Карбонат кальция	1,624
Циклопентанон	1,217

Количество теплоты рассчитываем по формуле (16):

$$Q = C_p \cdot m \cdot T, \quad (16)$$

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.

Определим количество теплоты, поступающее с потоком адипината кальция по формуле (17):

$$Q_{C_6H_8O_4Ca} = C_p \cdot m_{C_6H_8O_4Ca} \cdot T_{вх} \quad (17)$$

$$Q_{C_6H_8O_4Ca} = 2,730 \cdot 3821,183 \cdot 873 = 9106987,23 \text{ кДж/ч}$$

Определим количество теплоты, уходящее с непрореагировавшим адипинатом кальция по формуле (18):

$$Q_{C_6H_8O_4Ca \text{ непрор}} = C_p \cdot m_{C_6H_8O_4Ca \text{ ост.}} \cdot T_{вых} \quad (18)$$

$$Q_{C_6H_8O_4Ca \text{ непрор}} = 2,730 \cdot 1719,578 \cdot 973 = 4567697,85 \text{ кДж/ч}$$

Определим количество теплоты, поступающее с потоком сукцината кальция используя формулу (19):

$$Q_{C_4H_4O_4Ca} = C_p \cdot m_{C_4H_4O_4Ca} \cdot T_{вх} \quad (19)$$

$$Q_{C_4H_4O_4Ca} = 2,438 \cdot 3239,652 \cdot 873 = 6895191,09 \text{ кДж/ч}$$

Определим количество теплоты, уходящее с непрореагировавшим сукцинатом кальция по формуле (20):

$$Q_{C_4H_4O_4Ca \text{ непрор}} = C_p \cdot m_{C_4H_4O_4Ca \text{ ост.}} \cdot T_{вых} \quad (20)$$

$$Q_{C_4H_4O_4Ca \text{ непрор}} = 2,438 \cdot 1458,132 \cdot 973 = 3458942,82 \text{ кДж/ч}$$

Найдем количество теплоты, уходящее с карбонатом кальция используя формулу (21):

$$Q_{CaCO_3} = C_p \cdot m_{CaCO_3} \cdot T_{вых} \quad (21)$$

$$Q_{CaCO_3} = 1,624 \cdot 1142,000 \cdot 973 = 1804534 \text{ кДж/ч}$$

Найдем количество теплоты, уходящее с циклопентанолом используя формулу (22):

$$Q_{C_5H_8O} = C_p \cdot m_{C_5H_8O, \text{ практ.}} \cdot T_{вых} \quad (22)$$

$$Q_{C_5H_8O} = 1,217 \cdot 959,277 \cdot 973 = 1135919 \text{ кДж/ч}$$

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

Определим потери тепла по формуле (23):

$$Q_{\text{потерь}} = Q_{\text{прих}} \cdot \% \text{ потерь} \quad (23)$$

$$Q_{\text{потерь}} = 16002178,32 \cdot 0,31 = 4964084,42 \text{ кДж/ч}$$

Потери составляют 0,31 %.

Полученные данные сведем в таблицу теплового баланса 8.

Таблица 8 – Тепловой баланс процесса

Приход			Расход		
Тепловой поток	кДж/ч	%	Тепловой поток	кДж/ч	%
$C_6H_8O_4Ca$	9106987,23	56,91	$C_5H_8O$	1135919	7,10
$C_4H_4O_4Ca$	6895191,09	43,09	$CaCO_3$	1804534	11,28
			$C_6H_8O_4Ca_{\text{ост}}$	4567697,85	28,54
			$C_4H_4O_4Ca_{\text{ост}}$	3458942,82	21,62
			Тепло реакции	71000,23	0,44
			Потери	4964084,42	31,02
Итого	16002178,32	100	Итого	16002178,32	100

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

#### 4.3 Предложение по модернизации узла выделения ВКС в процессе окисления циклогексана

«В процессе производства капролактама, на стадии окисления циклогексана образуются водно-кислые стоки. В таких стоках скапливается большое количество побочных кислородсодержащих продуктов. К одному из таких соединений относится адипиновая кислота» [13]. Адипиновая кислота представляет собой интерес, так как является сырьём для получения таких ценных продуктов как циклопентанон и циклопентен.

В приложении А, рисунок А.2 представлена принципиальная технологическая схема выделения адипиновой кислоты из ВКС. Выделение происходит путем двухстадийной обработки её 30%-ным раствором

пероксида водорода в реакторах с мешалкой. Общая предлагаемая принципиальная схема выделения адипиновой кислоты из водно-кислых стоков показана в приложении 2.

Водно-кислые стоки из ёмкости Е-207 поступают в ёмкость Е-1, затем они поступают в реактор периодического действия Р-2, снабженный теплообменной рубашкой и мешалкой, куда также подаётся 30%-ый водный раствор пероксида водорода. Реакционная масса нагревается до 100°C. Далее происходит её охлаждение до 20-25°C, из нее образуются кристаллы адипиновой кислоты, которые фильтруются в фильтре Ф-3. Адипиновая кислота-сырец отправляется на вторую стадию выделения в реактор Р-5, который аналогичен реактору Р-2, где нагревается до 100 °С и снова охлаждается до 20-25 °С. Осадок адипиновой кислоты фильтруется в фильтре Ф-6. Отфильтрованный осадок направляется в барабанную сушилку С-7, где выпаривается вода. Высушенная адипиновая кислота направляется в емкость 8.

#### **4.4 Подбор печи пиролиза и её конструкционный расчет**

«Для промышленного пиролиза солей органических кислот целесообразно использовать барабанную вращающуюся печь. Такой вид печи используется в промышленности для физико-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» [11]. Определение геометрических размеров печи на основе принятых методов расчета.

Найдем суточную производительность печи, используя данные материального баланса процесса, по формуле (24):

$$G_T = \frac{24 \cdot G}{1000} \quad (24)$$

$$G_T = \frac{24 \cdot 7060,835}{1000} = 169,46 \text{ т/сут}$$

Определим диаметр барабана используя формулу (25):

$$D = 0,4542 \cdot G_T^{0,34} \quad (25)$$

$$D = 0,4542 \cdot 169,46^{0,34} = 2,6 \text{ м}$$

Определим длину барабана:

$$L = 2,59 \cdot G_T^{0,447} \quad (26)$$

$$L = 2,59 \cdot 169,46^{0,447} = 25,69 \text{ м}$$

Определение геометрических размеров печи с использованием отношения L/D.

Пусть L/D=10, тогда L=10D.

Определим диаметр барабана и объем аппарата по формуле (27) и (28):

$$D = \sqrt[3]{\frac{V_{\text{аппарата}}}{2,5 \times \pi}} \quad (27)$$

$$V_{\text{аппарата}} = \frac{G \cdot \tau}{\rho \cdot \varphi} \quad (28)$$

где  $\tau$  - время процесса разложения, 4 часа.

$\rho$  – плотность обрабатываемого материала, 2721 кг/м<sup>3</sup>;

$\varphi$  – коэффициент заполнения аппарата, 0,2.

$$V_{\text{аппарата}} = \frac{7060,835 \cdot 4}{2721 \cdot 0,2} = 51,899 \text{ м}^3$$



$$D = \sqrt[3]{\frac{51,899 \text{ м}^3}{2,5 \cdot 3,14}} = 1,87 \text{ м}$$

Найдем длину барабана используя формулу (29):

$$\begin{aligned} L &= 10 \cdot D \\ L &= 10 \cdot 1,87 = 18,7 \text{ м;} \end{aligned} \quad (29)$$

Принимаем диаметр печи  $D = 2$  м, длина печи  $L = 20$  м.

Определение мощности печи.

Найдем число оборотов барабана по формуле (30):

$$\begin{aligned} n &= \frac{0,06}{0,13 \cdot \sqrt{D}} \\ n &= \frac{0,06}{0,13 \cdot \sqrt{1,87}} = 0,34 \text{ об/с} \end{aligned} \quad (30)$$

Определим мощность, необходимую для вращения барабана используя формулу (31):

$$\begin{aligned} N &= 0,0013 \cdot D^3 \cdot L \cdot \rho \cdot n \cdot \varphi \\ N &= 0,0013 \cdot 1,87^3 \cdot 20 \cdot 2721 \cdot 0,34 \cdot 0,2 = 31,46 \text{ кВт.} \end{aligned} \quad (31)$$

Вывод: проведены расчеты материального и теплового баланса процесса пиролиза адипината кальция производительностью 1000 кг/ч. Была выбрана барабанная вращающаяся печь и проведен её конструкционный расчет. Длина печи составила 20 м, диаметр 2 м. Конструкционная схема представлена в приложении А, рисунок А.3.

## Заключение

Основными задачами, стоящими перед химической и нефтехимической промышленностью, является углубление переработки, максимальное использование сырья, повышение эффективности утилизации отходов. Проблема воздействия побочных продуктов химической промышленности на окружающую среду решается за счет внедрения новых технологий и глубокой переработки отходов.

Водно-кислые стоки образуются в процессе получения капролактама после выделения целевого продукта при промывке реакционной смеси водой. Как правило, для утилизации стоков используется сжигание.

Однако в состав стоков входит большое количество кислородсодержащих побочных продуктов. Такими соединениями являются адипиновая и янтарная кислота – перспективное сырье для получения циклопентанона и других ценных мономеров.

Исследования показали возможность получения циклопентанона из адипиновой кислоты пиролизом адипината кальция, а также увеличение выхода продукта при совместном термическом разложении сукцината и адипината кальция.

Экспериментально было установлено, что при пиролизе адипината и сукцината кальция образуется циклопентанон, циклопентен и циклопентанол. Показано, что выход продуктов меняется с ростом температуры.

Для определения полученных образцов жидкого продукта были использованы методы хроматографического анализа, ИК-спектроскопии и ГХ-МС.

Практическое значение проведенных исследований показало, что для получения циклопентанона выделение адипиновой кислоты из стоков не требуется, возможно использование смеси солей, выделенных из стоков ВКС.

## Список используемой литературы и используемых источников

1. А.А. Соколова, аспирант, И.Л. Глазко, доцент, Е.А. Мартыненко, аспирант, Выделение адипиновой кислоты из водно-кислых стоков производства капролактама / А.А. Соколова: Вестник МИТХТ, 2013, т. 8, № 6, №1 – 78-81 с.
2. Березин, И.В. Окисление циклогексана / И.В. Березин, Н.М. Эмануэль, Е.Т. Денисов. — Изд. МГУ, 2018. — 456 с.
3. Вагафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей/ Н.Б. Варгафтик. 2-е издание, переработанное и дополненное. — М.: Наука, 2009. — 721 с
4. Валеев Я.Х. Термопревращения солей алифатических карбоновых кислот
5. Васильев А.В., Гриненко Е.В., Щукин А.О., Федупина Т.Г.. Инфракрасная спектроскопия органических и природных соединений: Учебное пособие. СПб.: СПбГЛТА, 2007, 54 с.
6. Голованов, А.А. Анализ продуктов этерификации адипиновой кислоты методом реакционной газовой хроматографии / А.А. Голованов, В.С. Писарева: Башкирский химический журнал. Том 19, №1, 2012. — 42-45 с.
7. Денисов, Е.Т. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе / Е.Т. Денисов, Н.М. Эмануэль, З.К. Майзус. — М., «Наука», 2021. — 274 с.
8. Ершов, Б.А. Спектроскопия ЯМР в органической химии: Учеб.пособие / Б.А. Ершов. — СПб., Издательство С.-Петербургского университета. 2013. —264 с.
9. Ким С. Куда текут адипиновые реки. The Chemical Journal. № 10.2008. — 36-39 с.

10. Кондратьева, А. А. Исследование процесса пиролиза адипината кальция при разных температурах / А. А. Кондратьева, А. А. Голованов, И. В. Цветкова // Globus. – 2021. – Т. 7, № 4(61). – С. 32-35.
11. Лашинский А.А. Основы конструирования и расчеты химической аппаратуры / А.А. Лашинский, А.Р. Толчинский. – Л.: Машиностроение, 2012. – 752 с.
12. Обзор рынка адипиновой кислоты в СНГ. М., ООО «ИНФОМАЙН РЕСЕЧ», 2006. 62 с.
13. Овчинников В.И., Ручинский В.П. Производство капролактама. М.: Химия, 2011. - 264 с.
14. 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: 10.04.2022).
15. Платэ А.Ф., Синтез органических препаратов. Сборник 4, М.: Иностранная литература, 1953. - 659 с.
16. Платэ, А.Ф., Синтез органических препаратов. Сборник 1 / А.Ф. Платэ, М.: Иностранная литература, 1999. — 655 с.
17. 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.
18. Система термического анализа ТА-60WS. Корпорация Шимадзу, Киото, Япония. 20120. 52с.
19. Т.И. Когай, Н.Ю. Васильева. Синтез, очистка и идентификация органических соединений: методические указания/Краснояр.гос.ун-т; Красноярск, 2005. – 90с.
20. 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.

21. 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.

22. Цветкова И.В., Голованов А.А., Кондратьева А.А., Орлова Д.Д. Study of the process of pyrolysis calcium adipate in a nitrogen atmosphere// MOSM2022 VI Международная конференция «Современные синтетические методологии для создания лекарственных препаратов и функциональных материалов»: научно-практическая конференция (Екатеринбург, 7-11 ноября, 2022 года): сборник тезисов. Екатеринбург, 2022.

23. Цветкова И.В., Кондратьева А.А. Исследование пиролиза адипината кальция при разных температурах // «Студенческие Дни науки в ТГУ»: научно-практическая конференция (Тольятти, 5-30 апреля 2021 года): сборник студенческих работ / отв. за вып. С.Х. Петерайтис. – Тольятти: Изд-во ТГУ, 2021. С. 768-770.

24. Цветкова И.В., Кондратьева А.А., Орлова Д.Д. Исследование процесса пиролиза адипината кальция в атмосфере азота. Сборник «Студенческие Дни науки в ТГУ», 2022.

25. Юнникова, Л.П. Органический синтез : учебное пособие / Л.П. Юнникова.– Пермь: ИПЦ «Прокрость», 2017. — 126 с.

26. Golovanov A.A., Tsvetkova I.V, Kondrateva A.A., Orlova D.D. Pyrolyse von Calciumadipat in Gegenwart von Katalysatoren auf Basis von Chromaluminaten // DEUTSCHE internationale Zeitschrift für zeitgenössische Wissenschaft №41, 2022. P.7-11.

27. H. Kwart, K. King, in The Chemistry of Carboxylic Acids and Esters (Ed.: Saul Patai), John Wiley & Sons, London, 1969, pp. 362–370.

28. 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.

29. Obtaining cyclopentanone from acidic wastewater of caprolactam production. Tsvetkova I.V., Golovanov A.A., Reznikova N.S., Chirkunova N.V. *Chimica Techno Acta*. 2020. Vol. 7, no. 4. P.177–179.

30. 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.

31. Tsvetkova I.V., Golovanov A.A., Kondrateva A.A., Chirkunova N.V. Obtaining cyclopentanone in the presence of metal oxides // *Chimica Techno Acta* 2021, vol. 8(4), № 20218410.

32. Zong B., Sun B., Cheng S., Mu X., Yang K., Zhao J., Zhang X., Wu W. Green Production Technology of the Monomer of Nylon-6: Caprolactam [Text] / B. Zong // *Engineering*. – Volume 3, Issue 3, June 2017. – PP. 379-384.

33. Manufacturing process of Caprolactam [Электронный ресурс].

34. National Library of Medicine National Center for Biotechnology Information (Caprolactam) [Электронный ресурс].

35. RU2681195C1 Method for obtaining adipinic acid concentrate and sodium alkali from alkaline wastewater from caprolactam production facilities [Электронный ресурс]

36. US6063958A Method of recovering adipic acid and 6-hydroxycaproic acid from waste solution of alkali metal salts of organic acids coming from the process of cyclohexane oxidation [Электронный ресурс].

## Приложение А

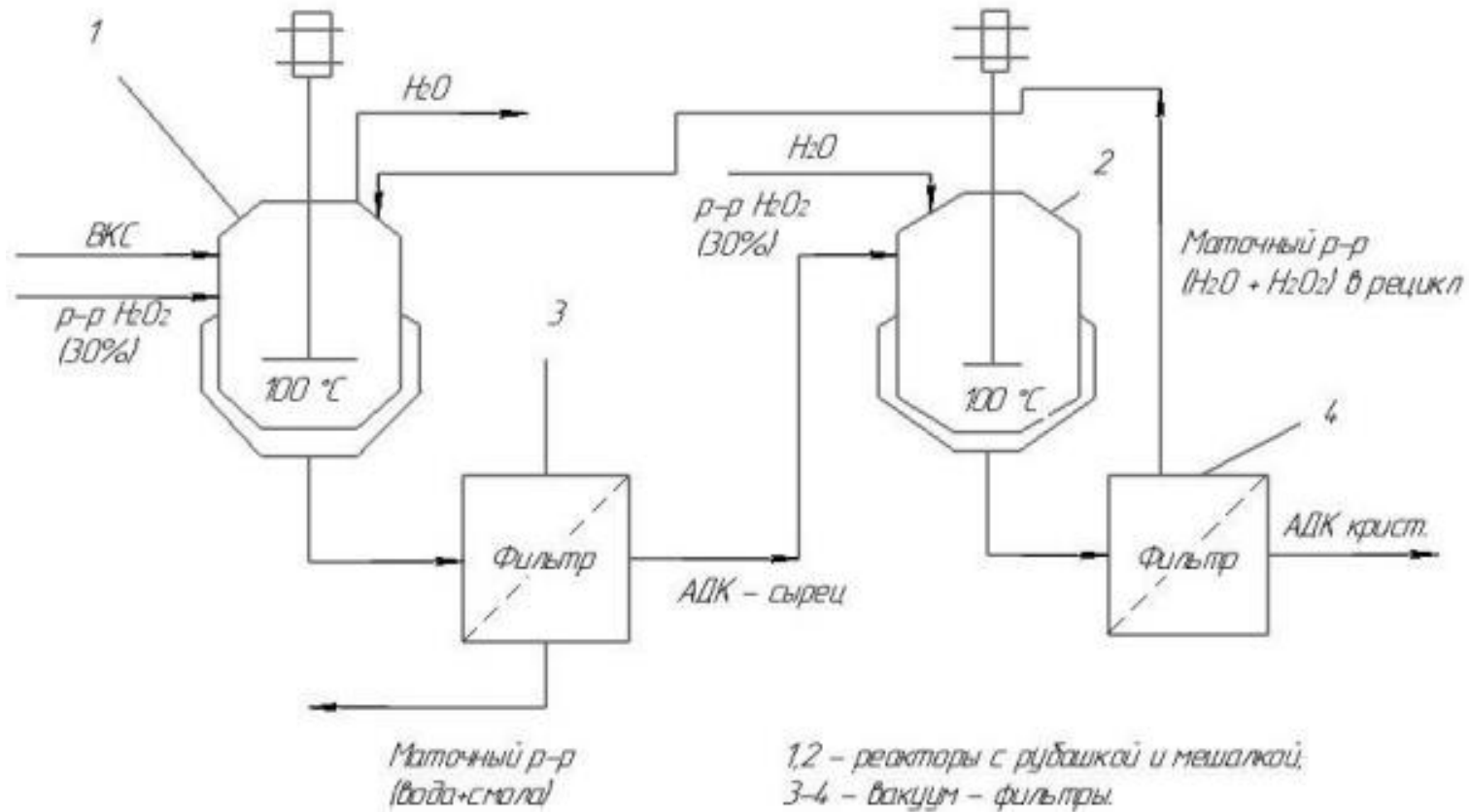


Рисунок А.1 – Схема выделения адипиновой кислоты из водно-кислого стока

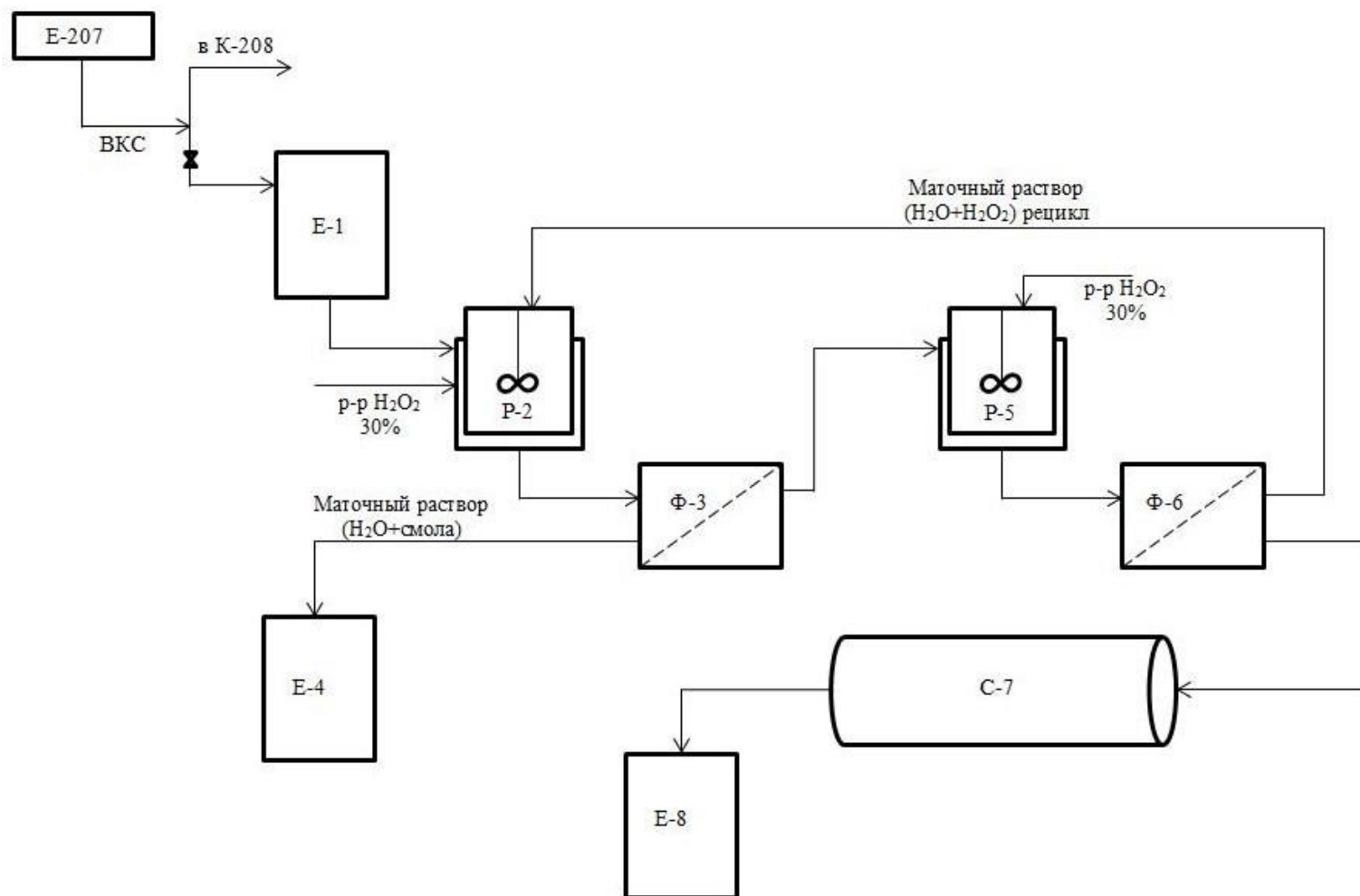


Рисунок А.2 - Принципиальная технологическая схема выделения адипиновой кислоты из ВКС



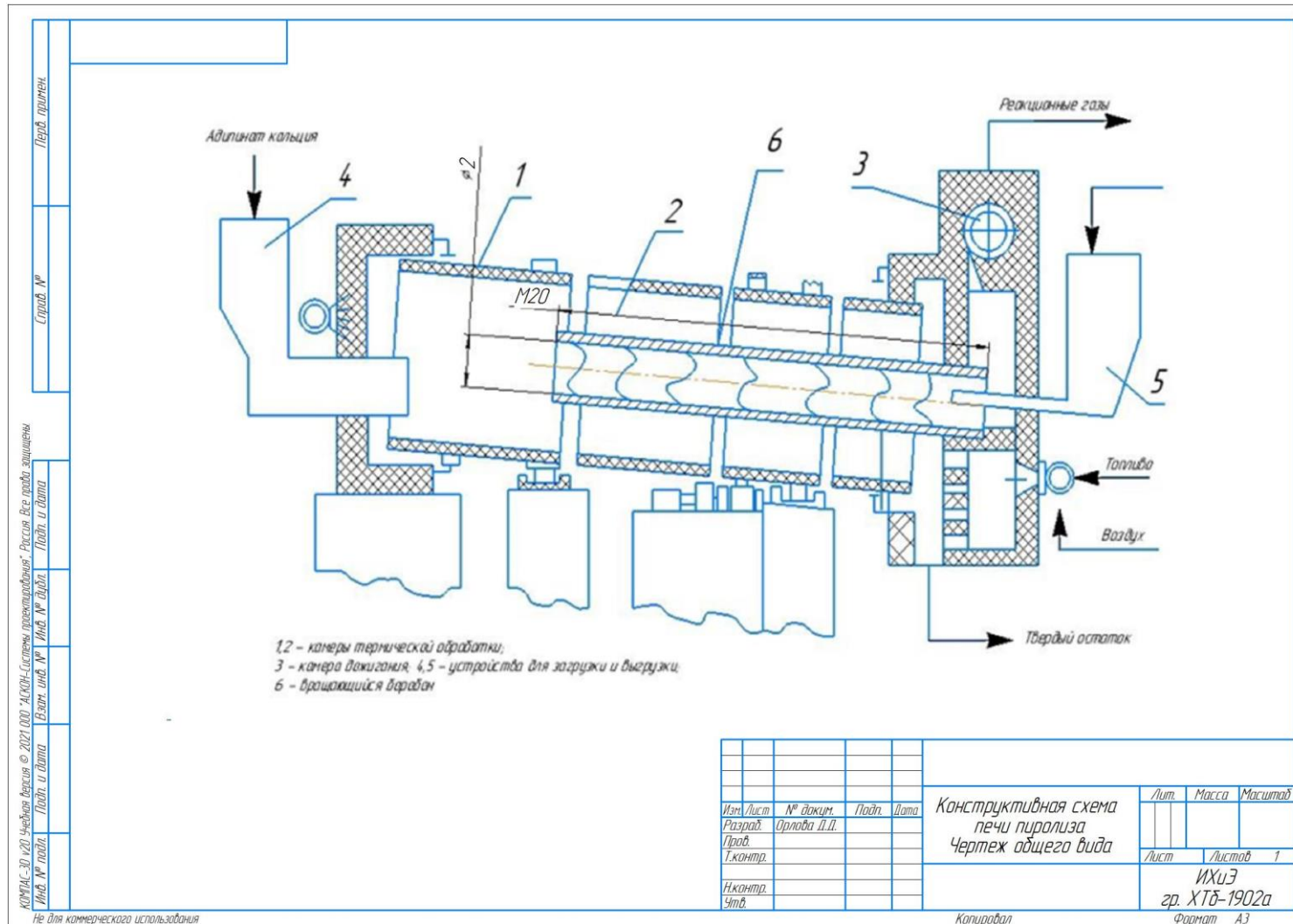


Рисунок А.3 – Конструкционная схема печи пиролиза