

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)

18.04.01 Химическая технология

(код и наименование направления подготовки)

Химическая технология органических и неорганических веществ

(профиль)

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА (МАГИСТЕРСКАЯ ДИС СЕРТАЦИЯ)

на тему Кристаллизация и каталитический термолиз карбоновых и
дикарбоновых кислот

Обучающийся

Д.Д. Орлова

(Инициалы Фамилия)

(личная подпись)

Научный
руководитель

канд. хим. наук, доцент И.В. Цветкова

(ученая степень (при наличии), ученое звание (при наличии), Инициалы Фамилия)

Тольятти 2025

Аннотация

Целью выпускной квалификационной работы является разработка способа получения кальциевых солей органических кислот из водно-кислого стока.

Задачи работы: провести анализ существующих способов получения кальциевых солей органических кислот из ВКС, изучить процесс кристаллизации адипиновой кислоты из растворов, содержащих другие органические соединения, изучить зависимость размеров частиц от условий кристаллизации, рассмотреть различные способы выделения циклогексанона и циклогексанола в процессе, а также провести количественный и качественный анализ полученных продуктов.

Объектом исследования является адипиновая кислота, полученная при декантировании образца водно-кислого стока производства капролактама на ПАО «КуйбышевАзот». В работе рассмотрены теоретические материалы по выделению адипиновой кислоты из водно-кислого стока производства капролактама и получение кальциевой соли адипиновой кислоты. Рассмотрены механизмы теоретического разложения и кристаллизации адипината кальция.

Экспериментальная часть работы включает в себя проведение каталитического пиролиза и кристаллизации адипината кальция, изучение зависимости размера частиц при различных условиях кристаллизации. Подбор оптимальных условий для наилучшего выхода продукта.

Выпускная квалификационная работа расположена на 85 страницах, состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, включает 33 рисунков, 6 таблиц, литературный список из 57 ссылок, включая 11 иностранных источников.

Abstract

The title of the graduation work is «Crystallization and catalytic thermolysis of carboxylic and dicarboxylic acids».

This thesis deals with the development of a method for the production of products from renewable caprolactam production waste (in a crystallization and catalytic thermolysis).

The graduation work consists of an explanatory note on 85 pages, introduction, including 33 figures, 6 tables, the list of 57 references, including 11 foreign sources.

The object of the study is adipic acid obtained by decanting a sample of water-acidic effluent of caprolactam production by the company «KuybyshevAzot».

In this work theoretical materials on separation of adipic acid from aqueous-acidic effluent of caprolactam production and obtaining of calcium salt of adipic acid. The mechanisms of theoretical decomposition and crystallization of calcium adipate are considered.

In the experimental part of the work includes catalytic pyrolysis and crystallization of calcium adipate, study of the particle size dependence under different crystallization conditions. Selection of optimal conditions for the best yield of the product.

Содержание

Введение.....	6
1. Литературный обзор	9
1.1 Производство капролактама в России	9
1.1.1 Характеристика водно-кислого стока производства капролактама .	11
1.2 Производство адипиновой кислоты	12
1.3 Использование водно-кислого стока производства капролактама.....	14
1.4 Способы выделения адипиновой кислоты из водно-кислых стоков	16
1.5 Способы выделения циклогексанона и циклогексанола в процессе получения кальциевых солей адипиновой кислоты	31
1.6 Получение кальциевых солей адипиновой кислоты	38
1.7 Применение коагулянтов, способствующих процессу кристаллизации кальциевых солей адипиновой кислоты	40
1.8 Анализ продуктов, полученных в ходе исследования	45
1.8.1 Гранулометрический метод анализа	45
1.8.2 Хроматографический метод анализа	46
1.8.3 Дериватография.....	48
1.9 Применение адипината кальция в промышленности и иных производствах	49
2 Экспериментальная часть.....	53
2.1 Постановка задач экспериментального исследования	53
2.2 Анализ исходного сырья	53
2.3 Каталитический термолиз кальциевых солей адипиновой кислоты	55
2.4 Получение кальциевых солей адипиновой и янтарной кислот	58
2.5 Анализ кальциевых солей адипиновой и янтарной кислот методом дериватографии	60
2.6 Каталитический термолиз кальциевых солей адипиновой и янтарной кислот	61
2.7 Кристаллизация кальциевых солей адипиновой кислоты	65

2.8 Выделение из водно-кислого стока циклогексанона и циклогексанола .	69
2.9 Анализ полученных образцов адипината кальция	72
Заключение	80
Список используемой литературы и используемых источников.....	81

Введение

Капролакта́м считается одним из часто используемых в химической промышленности продуктом. Его используют «для производства полиамида (капрон, поликапроамид, нейлон-6), который идет на изготовление пленок, пластмасс и волокон» [6]. Это соединение широко востребовано при выпуске синтетических материалов, применяемых в самых разных отраслях. Поликапроамид активно используется при производстве текстиля, технических тканей и композитных пластиков, что объясняется его устойчивостью к нагрузкам и химической инертностью. Разнообразие применения капролактама обуславливает его устойчивый промышленный спрос.

«Приблизительно 4 млн. 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» [6]. Благодаря такому сочетанию качеств материал повсеместно используется в текстильной промышленности, автомобилестроении и упаковочной индустрии, где требуется оптимальный баланс между гибкостью, лёгкостью и механической прочностью.

Производственные мощности по выпуску капролактама сосредоточены, в частности, на площадках таких предприятий, как ООО «Щекиноазот» и ПАО «Куйбышевазот». Эти предприятия осуществляют полномасштабную переработку сырья в рамках устоявшихся технологических цепочек. Энергетическая и ресурсная эффективность процессов достигается за счёт глубокой переработки побочных продуктов и систематического совершенствования реакторных линий [15].

«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» [25]. Эти стадии требуют строгого соблюдения температурных режимов и отбора промежуточных продуктов, что влияет на выход и качество капролактама.

Актуальность настоящего исследования заключается в разработке способа получения кальциевых солей органических кислот из водно-кислого стока производства капролактама. В производстве капролактама (200 тыс. тонн/год) на 1 тонну капролактама образуется 150-250 кг водно-кислых стоков (ВКС). ВКС – это органические отходы, которые содержат смесь моно- и дикарбоновых кислот. Такая смесь на 60-80% состоит из адипиновой кислоты, концентрация которой может варьироваться от 2% до 18% масс., в зависимости от применяемой в производстве технологии. Адипиновая кислота является одной из наиболее важных алифатических дикарбоновых кислот. В производстве ВКС подвергаются утилизации путем сжигания.

Существуют различные способы выделения из ВКС продуктов, которые находят свое применение в различных областях промышленности. Адипиновая кислота представляет интерес, как источник сырья для получения циклопентанона, который находит применение в фармацевтической промышленности.

Также существует более дешевый и менее затратный способ переработки и утилизации ВКС. Выделения и доведения до товарной чистоты кальциевых солей адипиновой кислоты с одновременным выделением остаточного продукта, циклогексанона и циклогексанола.

Проблема исследования заключается в разработке различных способов переработки водно-кислого стока производства капролактама с последующим получением ценных продуктов, дикарбоновых кислот, доведенных до

товарной формы в ходе процесса кристаллизации и циклических соединений в ходе каталитического термолиза дикарбоновых кислот.

Объектом исследования является водно-кислый сток производства капролактама, кальциевая соль адипиновой кислоты.

Предмет исследования, процесс кристаллизации адипиновой кислоты, получаемый продукт адипинат кальция, процесс каталитического термолиза адипината кальция, катализаторы процессов дегидрирования, получаемый продукт циклопентанон.

Цель исследования, разработка способа получения кальциевых солей органических кислот из водно-кислого стока.

Гипотеза исследования состоит в возможности квалифицированной переработки водно-кислого стока с получением продуктов товарного вида.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- провести анализ существующих способов получения кальциевых солей органических кислот из ВКС;
- выделить из водно-кислого стока циклогексанол и циклогесанон;
- провести процесс кристаллизации адипиновой кислоты из растворов, содержащих другие органические соединения;
- провести гранулометрический анализ полученных образцов;
- изучить зависимость размеров частиц от условий кристаллизации.

Методы исследования. При выполнении научно-исследовательской работы использовались следующие физико-химические методы исследования:

- хроматографический анализ;
- анализ гранулометрического (фракционного) состава катализатора;
- микроскопический анализ.

1 Литературный обзор

1.1 Производство капролактама в России

Капролакта́м (ε-капролакта́м, гексагидро-2Н-азепин-2-он) играет ключевую роль в химической промышленности, поскольку служит базой для синтеза полиамида-6, широко известного как нейлон-6. Это вещество представляет собой циклогексанамид с формулой $(\text{CH}_2)_5\text{C}(\text{O})\text{NH}$, широко применяемый в полимерном производстве.

Принимая во внимание физико-химические свойства вещества, можно отметить, что «при комнатной температуре оно существует в виде белого кристаллического порошка с аминным запахом» [4, с. 148-158]. Это соединение способно интенсивно поглощать влагу, что обусловлено его гигроскопичностью. Точка плавления вещества составляет $69,2^\circ\text{C}$, а его кипение наблюдается при 267°C . При 20°C плотность составляет $1,02 \text{ г/см}^3$, а масса молекулы приближена к $113,16 \text{ г/моль}$.

Говоря о растворимости, капролакта́м демонстрирует высокую совместимость с водой при нагреве, начиная с 70°C . Он также легко диссоциирует в органических средах, включая спирты и эфиры, но взаимодействует ограниченно с алифатическими углеводородами.

С точки зрения химической активности, это соединение участвует в полимеризационных реакциях, где под действием тепла и воды происходит раскрытие молекулярного кольца – процесс, активно используемый при синтезе полиамида-6. Капролакта́м подвергается гидролизу в кислой и щелочной среде с образованием ε-аминокапроновой кислоты, проявляет активность по отношению к окислителям, а также способен вступать в комплексные соединения с металлическими ионами.

На территории Российской Федерации основными участниками производства являются три предприятия. Ведущую позицию занимает ПАО «КуйбышевАзот» в Тольятти, чья доля на внутреннем рынке достигает 53%, а

производственные мощности колеблются в пределах от 180 до 190 тысяч тонн ежегодно [15]. Второе предприятие – кемеровское ОАО «Азот», входящее в холдинг СИБУР, с объёмом 110–115 тыс. т/год. Дополняет тройку крупнейших производителей ОАО «Щекиноазот», располагающее мощностями в размере 50 тыс. т/год. Общий объём производства капролактама в России составляет приблизительно от 340 до 355 тыс. тонн в год, причём более половины этой продукции – свыше 60% – идёт на экспорт [24, с. 39-44]. Наиболее распространённый промышленный способ получения вещества включает окисление циклогексана до его спиртов и кетонов, после чего происходит их конверсия с применением гидроксилamina. С технологической точки зрения процесс включает ряд последовательных стадий, каждая из которых имеет определённые параметры и каталитические условия.

Окисление циклогексана



Процесс окисления циклогексана начинается с взаимодействия его молекул с кислородом воздуха в жидкой фазе, что происходит в присутствии катализаторов на основе солей кобальта или марганца. Температурный диапазон составляет 150–160 °С, при этом давление поддерживается в пределах 1–2 МПа. Конверсия при прохождении через реактор за один цикл составляет лишь 5–7 процентов – этот показатель намеренно занижен с целью подавления нежелательных побочных превращений [3, с. 97-103].

Экологический аспект производства. Производственный цикл капролактама сопровождается образованием значительного объёма загрязняющих веществ, включая сточные воды, газовые выбросы и твёрдые остатки. Наиболее серьёзные проблемы затрагивают образование растворов с высоким содержанием аммонийных солей, присутствие в выбросах оксидов азота и летучих органических соединений, а также накопление твёрдых отходов в виде катализаторов, утративших активность. «Производство капролактама сопряжено с образованием значительного количества отходов и побочных продуктов. Основные экологические проблемы включают в себя

следующее, образование сточных вод, содержащих органические соединения и соли аммония; выбросы оксидов азота и летучих органических соединений; образование твердых отходов, в том числе отработанных катализаторов» [13].

Одним из возможных экологических мероприятий можно выделить повторное вовлечение в технологический процесс или выделение побочных продуктов. Так например возможно выделение из водно-кислого стока адипиноовой кислоты с целью дальнейшей обработки и использованием ее в качестве исходного сырья для получения ценных продуктов.

1.1.1 Характеристика водно-кислого стока производства капролактама

Водно-кислый сток (ВКС), образующийся при производстве капролактама, представляет собой светло-желтую жидкость. Состав ВКС от производства капролактама представлен 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

«Комплексная оценка состава стока, получаемых при окислении циклогексана в жидкой фазе, проводится поэтапно – сначала с использованием химических методов, а затем с применением хроматографического анализа. 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, с. 3–7].

«При этерификации, где катализатором служит кислота, требуется значительное количество щелочи для нейтрализации остаточной смеси, а также разделение слоёв и многократное промывание, что, ведёт к потерям продукта, большому объёму стоков и снижению экологичности процесса» [27, с. 141–150].

1.2 Производство адипиновой кислоты

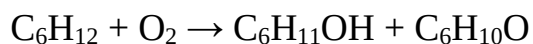
Адипиновая кислота, или гександиовая, представляет собой алифатическое соединение, содержащее две карбоксильные группы. Её структурная формула – $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$ – указывает на наличие четырёх метиленовых звеньев, соединённых с функциональными группами по краям цепи. Эта симметричная структура определяет как физические, так и реакционные характеристики вещества.

При стандартных условиях кислота существует в виде белых кристаллов с лёгким кислым запахом. Точка плавления составляет 152 °С, кипение происходит при 337,5 °С под атмосферным давлением. Её плотность при 20 °С достигает 1,36 г/см³, а молекулярная масса – 146,14 г/моль. В полярных органических растворителях вещество растворяется хорошо, в то время как в воде – умеренно (15,0 г/100 мл при 20 °С).

Благодаря наличию двух карбоксильных групп адипиновая кислота способна вступать в широкий спектр реакций, включая образование эфиров, солей и амидов. Особое значение придаётся её участию в поликонденсации с диаминами для синтеза полиамидов. При нагревании кислота может подвергаться декарбоксилированию, образуя цикlopентанон.

Одним из важнейших применений соединения остаётся производство полиамидов, особенно нейлона-6,6, получаемого реакцией с гексаметилендиамином. Также значительные объёмы вещества используются в составе полиуретановых материалов и при производстве пластификаторов для поливинилхлорида и других полимеров.

Наиболее распространённым методом синтеза адипиновой кислоты остаётся двухступенчатое окисление циклогексана. Вначале происходит взаимодействие циклогексана с кислородом:

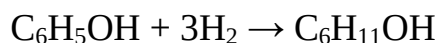


Затем образовавшаяся смесь циклогексанола и циклогексанона окисляется азотной кислотой:

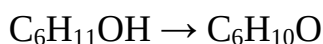


«Процесс протекает при 60–80 °С и давлении от 1 до 4 МПа, в присутствии катализаторов на основе меди или ванадия» [3].

Другим промышленным способом является восстановление фенола. Первым этапом является его гидрирование до циклогексанола:



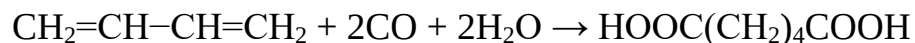
Затем осуществляется окисление:



А на завершающем этапе циклогексанон взаимодействует с HNO_3 :



Метод карбонилирования бутадиена используется как альтернатива:



Процесс требует давления 5–10 МПа и температур до 120 °С, протекает с использованием палладиевого катализатора [9, с. 98-105].

Также применяется окисление циклогексена с использованием пероксида водорода:



Здесь катализатором выступают соединения вольфрама, а температура удерживается в пределах 70–90 °С.

Следует отметить, что «в настоящее время в России отсутствует крупнотоннажное производство адипиновой кислоты. Основные потребности российского рынка удовлетворяются за счёт импорта» [2].

1.3 Использование водно-кислого стока производства капролактама

Водно-кислотные сточные воды, образующиеся при синтезе капролактама, представляют собой многокомпонентные системы, содержащие ряд ценных органических веществ, среди которых особо выделяется адипиновая кислота. Эффективное использование этих водных остатков способствует не только оптимизации экономических показателей производства, но и значительному снижению уровня техногенной нагрузки на окружающую среду. С учетом высокой стоимости отдельных компонентов, их вторичное извлечение приобретает всё большую актуальность в рамках замкнутого цикла переработки.

В составе водно-кислотных стоков выделяется адипиновая кислота в концентрации от 1 до 18 процентов. Это вещество востребовано в синтезе полиамидов, а также в агропромышленном комплексе, что делает его ключевым целевым продуктом выделения. Не менее ценной является смесь малотоннажных органических кислот – янтарной, глутаровой, щавелевой, в совокупности составляющих до 3 процентов. Эти соединения нашли применение в аналитической химии, текстильной отрасли и других секторах. Также следует отметить присутствие аминокaproновой кислоты в диапазоне от 0,5 до 1 процента, которая включается в процессы получения термопластов. Остаточные количества капролактама – от 0,1 до 0,5 процента – могут быть возвращены в оборот, что дополнительно снижает сырьевые издержки. Основной компонент стока – вода, пригодная для технической очистки и повторного использования.

«Рассматриваемые сточные воды используются преимущественно для выделения адипиновой кислоты и получения цикlopентанона как продукта целенаправленной циклизации. Вещество синтезируется из адипиновой кислоты, подвергающейся высокотемпературной термической обработке с участием оксидных катализаторов. При температуре в пределах 300–350 °C происходит реакция, в ходе которой осуществляется декарбоксилирование и образуются цикlopентанон, углекислый газ и вода. Химическая схема процесса может быть представлена в следующем виде, $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH} \rightarrow \text{C}_5\text{H}_8\text{O} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Использование катализаторов позволяет направленно регулировать параметры реакции и получать продукт с высокой степенью чистоты» [3, с. 119–128].

«В исследовании, посвящённом методам анализа продуктов этерификации, подчёркивает, что «использование водно-кислых стоков для получения цикlopентанона позволяет не только повысить экономическую эффективность производства, но и снизить негативное воздействие на окружающую среду» [8, с. 43–45]. Принимая во внимание данную точку зрения, стоит отметить, что извлечение адипиновой кислоты из стоков с

последующим её превращением в циклопентанон позволяет значительно сократить объёмы загрязнений. Такое направление переработки решает сразу несколько задач, минимизирует нагрузку на очистные сооружения, экономит пресную воду за счёт внутренней рекуперации, а также снижает выбросы летучих органических веществ в атмосферу. Применение циклопентанона в промышленности весьма разнообразно – он востребован как исходное сырьё для синтеза глутаровой, себациновой кислот и δ -валеролактона [24, с. 31–39], применяемых при изготовлении полиамидов и сложных эфиров.

Таким образом, перспективность применения водно-кислых стоков капролактамового производства определяется возможностью не только уменьшить негативное воздействие на экологическую систему, но и получить экономически значимые продукты. Концепция замкнутого использования сырья, актуализированная в химической промышленности XXI века, делает такую переработку не просто технологической задачей, а частью глобальной стратегии устойчивого развития.

1.4 Способы выделения адипиновой кислоты из водно-кислых стоков

Рациональное извлечение адипиновой кислоты из водно-кислых стоков приобретает особую значимость в контексте повышения ресурсной отдачи и снижения воздействия промышленных выбросов. Это направление позволяет одновременно решать задачи экономической и экологической устойчивости, что делает его одним из приоритетных в области вторичной переработки. Среди технологических решений, применяемых для реализации этой цели, особое внимание уделяется методам селективного извлечения.

«Выделение адипиновой кислоты из водно-кислых стоков является важной задачей, позволяющей повысить эффективность использования ресурсов и снизить негативное воздействие на окружающую среду» [6, с. 72–80].

Одним из базовых методов, получивших широкое распространение в промышленных и лабораторных условиях, является экстракция с использованием органических растворителей. Этот подход базируется на различной растворимости адипиновой кислоты в воде и в органической фазе, благодаря чему достигается высокая степень разделения. При определённых условиях вещество в значительной мере переходит из водной среды в органический растворитель, что позволяет выделить его с минимальными потерями. Важной теоретической основой метода служит закон распределения Нернста, согласно которому при заданной температуре устанавливается постоянное соотношение концентраций растворённого вещества между двумя несмешивающимися жидкостями.

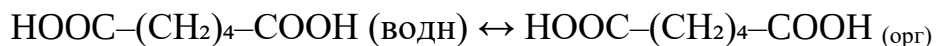
1. Экстракция

Процесс экстракции адипиновой кислоты органическими растворителями предполагает реализацию ряда стадий, направленных на повышение чистоты и выхода целевого продукта. В качестве первой стадии проводится подготовка исходного водно-кислотного раствора, включающая нейтрализацию избытка кислоты и удаление взвешенных частиц. Для корректировки кислотно-щелочного баланса применяется гидроксид натрия до достижения pH в пределах 3–5 – оптимального для перехода адипиновой кислоты в органическую фазу. После этого осуществляется фильтрация, для которой используют как мембранные элементы, так и центрифуги, выбор которых зависит от степени загрязнения исходного раствора.

Следующим этапом становится смешение очищенного стока с органическим растворителем. Это выполняется в специализированных экстракторах, где обе фазы подвергаются интенсивному перемешиванию. На практике соотношение между водной и органической фазами варьируется в пределах от 1:1 до 3:1, а продолжительность контакта подбирается экспериментально и может составлять от 15 до 60 минут. Тип экстрактора выбирается исходя из масштабов производства и необходимых характеристик

массообмена – это могут быть колонные установки, центробежные системы или устройства с механическим перемешиванием.

Процесс экстракции может быть выражен следующей обратимой реакцией фазового перехода:



где $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}_{(\text{водн})}$ – адипиновая кислота, находящаяся в составе водной фазы, а $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}_{(\text{орг})}$ – та же кислота, распределённая в органическом растворителе.

Такая схема отражает динамическое равновесие между двумя фазами, что делает важным точный контроль параметров процесса – температуры, pH, времени контакта и соотношения фаз. От соблюдения этих условий зависит эффективность извлечения, чистота выделенного вещества и возможность его последующего использования в качестве сырья для синтеза циклопентанона, полиамидов и других соединений.

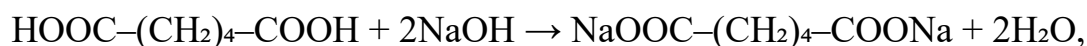
Разделение фаз.

После завершения экстракционного этапа происходит физическое разделение жидких фаз, в результате чего адипиновая кислота остаётся преимущественно в органическом растворителе. Отделение осуществляется путём гравитационного отстаивания в декантаторах либо за счёт центрифугирования. Первый вариант предполагает значительное время разделения, которое зависит от разности плотностей фаз и может колебаться от нескольких минут до нескольких часов. При использовании центрифуг процесс ускоряется, однако это сопровождается увеличением энергопотребления оборудования.

Для возврата адипиновой кислоты из органической фазы применяется метод щелочной реэкстракции. Суть его заключается в том, что кислота переводится в водную фазу за счёт образования соли при взаимодействии с щёлочью. На практике используется 5–10% раствор NaOH или KOH, а сам процесс протекает при температуре от 40 до 80 °С, что зависит от характеристик используемого растворителя. Альтернативным способом

является нагревание органической фазы до температуры, близкой к температуре кипения растворителя – в этом случае происходит испарение растворителя с последующим осаждением адипиновой кислоты. «Адипиновая кислота извлекается из органического растворителя путем обработки водным раствором щелочи при нагревании. При щелочной рекстракции используются растворы NaOH или KOH с концентрацией 5-10%. Температура рекстракции может варьироваться от 40 до 80°C в зависимости от используемого растворителя и концентрации щелочи» [1, с. 439-447], [6, с. 201-210].

Химически реакция может быть выражена следующим уравнением:

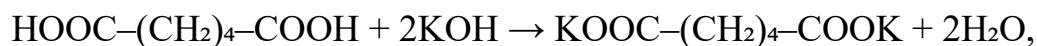


где $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$ – адипиновая кислота,

NaOH – гидроксид натрия,

$\text{NaOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COONa}$ – натриевая соль адипиновой кислоты (адипинат натрия).

Если в качестве реагента применяется гидроксид калия, реакция аналогична:



где $\text{KOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOK}$ – калиевая соль адипиновой кислоты.

Следующим этапом технологического процесса является концентрирование и кристаллизация полученного раствора. На начальной стадии проводится выпаривание с целью увеличения концентрации адипиновой кислоты. Для предотвращения её термического разрушения применяются вакуумные выпарные аппараты, работающие при температуре 60–80 °C. После достижения необходимой концентрации осуществляется кристаллизация. Она может быть реализована двумя путями – либо путём охлаждения раствора до 10–20 °C, либо посредством введения высаливающих агентов, таких как хлорид натрия или сульфат аммония.

Концентрирование описывается уравнением:



Кристаллизация при понижении температуры выражается так:
 $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}_{(\text{водн, конц})} \rightarrow \text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}_{(\text{ТВ})} \downarrow$

А в случае применения сульфата аммония – следующим образом:
 $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}_{(\text{водн})} + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}_{(\text{ТВ})} \downarrow + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4_{(\text{водн})}$

Выделенные кристаллы отделяются путём фильтрации или центрифугирования, после чего промываются холодной водой для удаления растворимых примесей.

Растворитель, используемый на этапе экстракции, должен удовлетворять ряду требований. Он должен обеспечивать высокую избирательность к адипиновой кислоте, иметь низкую растворимость в воде, быть легко регенерируемым, недорогим и малотоксичным. На практике применяются такие соединения, как метилизобутилкетон, циклогексанон, изоамиловый спирт и трибутилфосфат. Эти вещества позволяют достигать высоких значений выхода, что делает метод востребованным.

К числу достоинств рассматриваемого подхода относят высокую эффективность извлечения адипиновой кислоты, а также возможность её селективного разделения при умеренных энергетических затратах. Однако «недостатки метода включают необходимость использования органических растворителей, возможные потери растворителя и образование эмульсий, затрудняющих разделение фаз» [6, с. 206-212].

2. Ионный обмен

Ещё одной альтернативной стратегией считается ионный обмен. Суть метода заключается в применении специальных смол, способных выборочно захватывать анионы адипиновой кислоты из водного раствора. «Метод ионного обмена основан на использовании ионообменных смол для селективного извлечения адипиновой кислоты из водно-кислых стоков. Этот метод представляет собой эффективный способ очистки и концентрирования адипиновой кислоты, основанный на принципах ионного взаимодействия» [6, с. 214-222].

Механизм ионного обмена включает обратимую реакцию между диссоциированными ионами кислоты и функциональными группами смолы. Эффективность зависит от зарядов, размеров и степени гидратации ионов, а также от состава сточной среды. Благодаря своей селективности и универсальности, данный метод нашёл применение в финальных стадиях очистки и концентрации продукта перед кристаллизацией или дальнейшей переработкой.

Основные этапы процесса

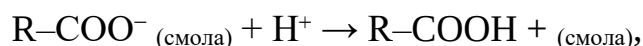
В начальной фазе ионного обмена проводится подготовка водно-кислотного стока, в том числе коррекция кислотности и удаление механических включений. На этом этапе pH раствора доводится до оптимального диапазона (4–6) путём добавления кислоты или щёлочи, что важно для стабильной работы смолы и предотвращения её деградации. Параллельно выполняется фильтрация, направленная на удаление частиц, способных закупорить рабочую колонну. Для этого используют фильтры различного типа, мембранные, песчаные или картриджные – выбор зависит от степени загрязнения исходного потока.

Подготовленный раствор направляется в колонну, содержащую анионообменную смолу, где и происходит основное извлечение адипиновой кислоты. Скорость подачи жидкости и длительность контакта подбираются опытным путём для достижения оптимального захвата целевого вещества. Наиболее часто используются колонны с нисходящим потоком, однако при необходимости усиления массообмена могут применяться установки с псевдоожиженным слоем или обратным потоком.

По мере насыщения смолы ионами адипиновой кислоты, проводится операция промывки, целью которой является удаление остаточной водной фазы. «После насыщения смолы анионами адипиновой кислоты проводится промывка деминерализованной водой для удаления остатков исходного раствора. Это позволяет минимизировать потери адипиновой кислоты и повысить чистоту конечного продукта. Промывка проводится в направлении,

противоположном рабочему потоку, для лучшего удаления загрязнений» [1, с. 452-460], [6, с. 204-211].

Для десорбции кислоты из смолы применяют растворы сильных кислот или щелочей. Элюирование проводят с использованием HCl, H₂SO₄, NaOH или KOH в зависимости от свойств смолы и конечных требований. При обработке кислотой процесс описывается уравнением:

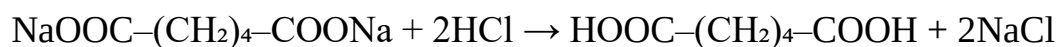


где $R-COO^-$ – ион адипината, связанный со смолой, а $R-COOH$ – свободная адипиновая кислота.

Если используется щёлочь, реакция имеет следующий вид:
 $R-COOH_{(смoла)} + NaOH \rightarrow R-COO^-Na^+ + H_2O + (смoла)$

Для адипиновой кислоты это выражается полным уравнением:
 $HOOC-(CH_2)_4-COOH_{(смoла)} + 2NaOH \rightarrow NaOOC-(CH_2)_4-COONa + 2H_2O + (смoла)$

В случае получения соли возможна дополнительная стадия подкисления для регенерации свободной кислоты:



Финальный этап заключается в концентрировании и кристаллизации продукта. Элюат упаривается при понижении давления в вакуумных аппаратах при температуре 60–80 °С, что предотвращает термическое разрушение вещества. Далее раствор охлаждается до 10–20 °С, либо в него вводятся осадители – такие как сульфат аммония – для интенсификации процесса. Кристаллы, образующиеся в результате этих операций, отделяются фильтрацией или центрифугированием и подвергаются промывке холодной водой. «Полученный элюат концентрируется выпариванием в вакуумных выпарных аппаратах при температуре 60-80°С. Далее проводится кристаллизация адипиновой кислоты путем охлаждения концентрированного раствора до 10-20°С или добавления высаливателей (сульфата аммония). Кристаллы отделяются центрифугированием или фильтрацией и промываются холодной водой для удаления примесей» [6, с. 211-218].

Основные требования к ионообменной смоле

Для успешного применения ионообменного метода при извлечении адипиновой кислоты важным условием является правильный выбор анионообменной смолы. Определяющим параметром служит её селективность по отношению к целевому соединению – смола должна демонстрировать заметное сродство именно к анионам адипиновой кислоты при одновременном игнорировании посторонних ионов. В связи с этим важным критерием является также рабочая ёмкость, чем она выше, тем больше вещества может быть извлечено за один цикл, что снижает как объём загружаемого материала, так и частоту его замены. «Высокая селективность по отношению к адипиновой кислоте и высокая емкость. Смола должна обладать высоким сродством к анионам адипиновой кислоты по сравнению с другими анионами, присутствующими в стоке. Емкость смолы определяет количество адипиновой кислоты, которое может быть извлечено за один цикл работы. Высокая емкость позволяет уменьшить объем смолы и частоту регенерации» [3, с. 151-158].

Наряду с ёмкостными характеристиками учитываются устойчивость смолы к агрессивным средам и её механическая прочность. Материал должен сохранять свою структуру при воздействии кислот и щелочей, а также выдерживать абразивные и осмотические нагрузки, возникающие при многократных циклах загрузки и промывки. Устойчивость к окислению, термодеструкции и гидролизу определяет срок службы смолы и стабильность её работы на протяжении всего производственного цикла. Физико-химическая стабильность особенно важна в непрерывных производственных схемах.

Не менее значимым является аспект, связанный с регенерацией ионообменного материала. После насыщения адипиновой кислотой смола должна легко восстанавливаться с минимальными затратами реагентов и времени. Эффективность этого процесса влияет как на долговечность материала, так и на общую экономику метода. Полная и быстрая десорбция снижает расход кислот или щелочей и сокращает объём вторичных отходов.

Простой и воспроизводимый процесс регенерации позволяет удлинить периоды непрерывной эксплуатации между заменами.

Важным практическим параметром остаётся экономическая доступность. Ионообменный материал должен быть промышленно доступен и недорог в эксплуатации. При этом следует учитывать не только стоимость закупки, но и расходы, связанные с обслуживанием, регенерацией и утилизацией. Оценка проводится на основе соотношения затрат к ёмкости и длительности службы смолы. Наличие поставщиков и устойчивость логистики также влияют на выбор конкретного материала для производственной линии.

В технологической практике применяются два основных класса анионообменных смол. «Сильноосновные смолы содержат четвертичные аммониевые группы $-N^+(CH_3)_3$ и показывают высокую эффективность в широком диапазоне pH. Они особенно подходят для извлечения слабых органических кислот из разбавленных растворов. Вторую группу составляют слабоосновные смолы, в структуре которых присутствуют первичные, вторичные или третичные аминогруппы $-NH_2$, $-NHR$, $-NR_2$. Эти смолы легче регенерируются и хорошо работают в кислой среде, особенно при взаимодействии с концентрированными растворами адипиновой кислоты» [17, с. 254-262].

Метод ионного обмена обладает рядом преимуществ, включая возможность селективного извлечения адипиновой кислоты даже из разбавленных растворов, а также отказ от использования органических растворителей. Однако он не лишён недостатков. «Преимущества метода, высокая селективность извлечения адипиновой кислоты; возможность работы с разбавленными растворами; отсутствие необходимости использования органических растворителей. Недостатки метода, высокая стоимость ионообменных смол; необходимость периодической регенерации смол; образование дополнительных сточных вод при регенерации» [6, с. 214-222].

3. Мембранные технологии.

Мембранные технологии представляют собой метод выделения адипиновой кислоты из водно-кислотных стоков. Эти технологии основаны на использовании полупроницаемых мембран для селективного разделения компонентов раствора.

Мембранные методы основаны на избирательном пропускании компонентов раствора через полупроницаемую мембрану под действием градиента давления, концентрации или электрического поля. Этот процесс происходит на молекулярном уровне, где размер пор мембраны и физико-химические свойства разделяемых веществ играют ключевую роль в эффективности разделения.

Процесс выделения адипиновой кислоты с использованием мембранных технологий включает следующие основные этапы.

Мембранная технология выделения адипиновой кислоты из водно-кислых стоков включает несколько этапов, каждый из которых направлен на повышение эффективности и селективности разделения. В начальной стадии осуществляется подготовка исходного раствора, включающая удаление механических загрязнений и коррекцию кислотности. Фильтрация проводится с использованием песчаных загрузок, картриджных фильтров или микрофильтрационных мембран. Не менее важным параметром является значение pH – его корректируют до диапазона от 3 до 6, что необходимо для сохранения целостности мембран и обеспечения стабильности последующего процесса. Оптимальный pH подбирается в зависимости от химического состава среды и типа мембранного материала [17, с. 221-229].

Далее следует стадия пропускания подготовленного раствора через мембранный модуль. Это может быть реализовано как за счёт приложенного давления, так и под действием электрического поля – выбор зависит от используемой технологии. Для обратного осмоса и нанофильтрации применяются трубчатые или спиральные модули, в то время как ультрафильтрация чаще осуществляется с помощью полуволоконных мембран. Скорость потока и величина давления регулируются

экспериментально для достижения наилучшего соотношения между производительностью и степенью разделения. Как правило, мембранный процесс позволяет извлечь адипиновую кислоту с высокой степенью избирательности при минимальных затратах энергии [6, с. 220-228].

На следующем этапе осуществляется концентрирование целевого вещества, которое может быть сосредоточено либо в фильтрате (пермеате), либо в концентрате (ретентате), в зависимости от выбранной технологии. При обратном осмосе и нанофильтрации адипиновая кислота чаще оказывается в пермеате, тогда как при ультрафильтрации – в ретентате. Концентрирование достигается посредством многократной циркуляции раствора через мембранную систему либо путём последовательной установки каскада модулей. При этом возможно увеличение концентрации адипиновой кислоты в 5–10 раз по сравнению с исходным раствором, что делает дальнейшую кристаллизацию более эффективной [18, с. 95-100].

Финальная стадия предполагает извлечение адипиновой кислоты из концентрированного раствора в твёрдой форме. Кристаллизацию можно проводить как путём понижения температуры, так и посредством выпаривания или введения антирастворителя, в зависимости от физико-химических характеристик раствора. После образования твёрдой фазы кристаллы отделяются механически – чаще всего центрифугированием или фильтрацией, после чего промываются для удаления возможных примесей. «Кристаллизация адипиновой кислоты может осуществляться путем охлаждения раствора, выпаривания растворителя или добавления антирастворителя. Полученные кристаллы отделяются центрифугированием или фильтрацией и промываются для удаления примесей» [6, с. 229-234].

К мембранным материалам предъявляется ряд жёстких требований, включающих высокую селективность к адипиновой кислоте, хорошую проницаемость, устойчивость к химическим реагентам и механическим нагрузкам, а также долговечность и устойчивость к загрязнению. Эти

параметры определяют срок службы мембраны и эффективность всего процесса.

Метод мембранного разделения обладает рядом преимуществ, высокая степень разделения, возможность работы с растворами низкой концентрации, отсутствие необходимости введения химических реагентов и умеренное энергопотребление по сравнению с классическими методами, такими как дистилляция. Однако у метода есть и недостатки. К ним относятся высокая стоимость мембранных модулей, необходимость регулярной очистки и периодической замены, а также риск концентрационной поляризации и загрязнения поверхности мембран, что может снижать эффективность процесса в долгосрочной перспективе.

4. Кристаллизация.

Кристаллизация адипиновой кислоты представляет собой один из наиболее практичных и технологически отработанных методов её выделения из водно-кислотных растворов. Данный подход особенно востребован в промышленности за счёт низкой себестоимости процесса и возможности получения вещества с высокой степенью чистоты. «В связи с этим, кристаллизация является одним из наиболее простых и эффективных методов выделения адипиновой кислоты из водно-кислых стоков. Этот метод широко применяется в промышленности благодаря своей экономичности и возможности получения продукта высокой чистоты» [6, с. 202-209].

Принцип действия метода основывается на термодинамической зависимости растворимости органических соединений от температуры. Растворимость адипиновой кислоты в воде резко снижается при охлаждении – от примерно 15 г на 100 мл при 25 °С до 1,4 г на 100 мл при 0 °С. Такая разница создаёт условия для интенсивной кристаллизации при понижении температуры раствора. Эффективность метода определяется кривой растворимости, отражающей зависимость насыщения раствора от температуры и позволяющей точно рассчитать момент образования кристаллов [18, с. 95-100].

Процесс начинается с подготовки раствора, включающей нейтрализацию и механическую фильтрацию. Коррекция кислотности достигается добавлением щелочей – чаще всего гидроксида натрия или кальция – до достижения pH в пределах 4–6. Этот шаг способствует стабилизации раствора и минимизирует потери кислоты. Далее проводится фильтрация, выбор метода которой зависит от степени загрязнения – используются либо картриджные системы, либо центрифуги. Подготовленный раствор направляется на стадию упаривания, где путём испарения воды при 60–80 °С достигается увеличение концентрации адипиновой кислоты. Вакуумные условия позволяют избежать термического разрушения соединения [6, с. 209-215].

После концентрирования следует стадия охлаждения. Температура раствора понижается в контролируемых условиях, обычно с применением теплообменных систем. Этот этап важен для создания состояния пересыщения, необходимого для начала кристаллообразования. Затем начинается собственно процесс кристаллизации, в охлаждённом растворе формируются и растут кристаллы адипиновой кислоты. Его течение зависит от таких параметров, как скорость охлаждения, уровень насыщения, присутствие примесей и степень перемешивания, которые регулируются с целью управления размером и формой кристаллов [5, с. 186-192].

Полученная суспензия кристаллов отделяется от маточного раствора фильтрацией либо центрифугированием. Для удаления остаточных примесей используется промывка холодной водой. Далее осуществляется сушка осадка, как правило, при температуре не выше 80 °С, что позволяет предотвратить плавление или разложение продукта. Выход кристаллической фазы и её чистота напрямую зависят от соблюдения температурного режима и равномерности охлаждения раствора.

Преимуществами метода кристаллизации являются его технологическая простота, высокая чистота продукта и отсутствие необходимости введения дополнительных химических реагентов. Однако есть и ряд ограничений.

«Недостатки метода, высокие энергозатраты на концентрирование и охлаждение раствора; возможность образования мелких кристаллов, затрудняющих фильтрацию; необходимость утилизации маточного раствора» [1, с. 449-456], [6, с. 215-221].

5. Окисление перекисью водорода.

Метод окисления с использованием перекиси водорода является одним из наиболее эффективных и экологически оправданных способов повышения чистоты адипиновой кислоты, извлекаемой из водно-кислых стоков. Благодаря высокой избирательности и относительно низким энергетическим затратам, этот подход получил широкое распространение в условиях, где требуется минимизация воздействия на окружающую среду. Принцип его действия заключается в том, что перекись водорода избирательно окисляет органические примеси, тогда как сама адипиновая кислота остаётся химически стабильной, поскольку она уже представляет собой конечный продукт глубокой окислительной трансформации [1, с. 449-456].

Процесс начинается с подготовки исходного раствора, проводится фильтрация для удаления механических частиц, которые могут негативно повлиять на эффективность катализатора или вызвать нежелательные побочные реакции. Тип фильтра выбирается в зависимости от природы загрязнений – это могут быть песчаные, картриджные или мембранные элементы. Одновременно корректируется кислотность раствора – pH доводится до значений от 3 до 5, что способствует стабилизации перекиси водорода и повышению активности катализатора [11, с. 84-91].

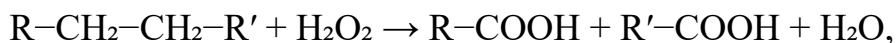
Затем в раствор вводится 30–50% водный раствор H_2O_2 в присутствии катализатора. В качестве последнего применяются соли переходных металлов, такие как железо, медь или марганец, а также комплексные или гетерогенные катализаторы на основе оксидов. Дозировка реагентов определяется экспериментально и зависит от степени загрязнения и требуемого уровня очистки. Окислительная реакция проводится при температуре от 60 до 90 °C в течение 1–3 часов, в реакторе с постоянным перемешиванием и

термостатированием. Иногда дополнительно используется барботаж воздуха или кислорода, что позволяет интенсифицировать процесс за счёт увеличения доступности кислородных радикалов.

После завершения окисления смесь охлаждается до температуры 20–25 °С. Этот этап критически важен для инициирования кристаллизации адипиновой кислоты. Скорость охлаждения влияет на морфологию и размер кристаллов, поэтому она подбирается с учётом требований к конечному продукту. Кристаллизация может быть ускорена введением затравочных кристаллов – добавлением небольшого количества чистой адипиновой кислоты, что способствует упорядоченному росту. Время этой стадии варьируется от одного до двух часов при непрерывном перемешивании.

Полученные кристаллы отделяются от маточного раствора путём фильтрации или центрифугирования. Для удаления возможных остаточных примесей применяется промывка холодной водой или слабым раствором адипиновой кислоты. Финальная стадия – сушка, которая проводится при температуре 60–80 °С в сушильных шкафах или барабанных установках. Контроль температуры необходим для предотвращения разложения или плавления продукта.

Основная химическая реакция, протекающая в системе, может быть представлена следующим образом:



где R и R' – органические радикалы. Адипиновая кислота, находясь в уже окисленном состоянии, не взаимодействует с H₂O₂ в заданных условиях.

На параметры реакции оказывает влияние множество факторов, включая температурный режим, концентрацию перекиси, тип и дозу катализатора, pH среды, а также продолжительность воздействия. При этом перекись водорода, разлагаясь до воды и кислорода, оставляет после себя минимальное количество отходов, что делает процесс экологически безопасным.

Среди достоинств метода можно выделить высокую эффективность очистки, возможность обработки концентрированных растворов и отсутствие

токсичных побочных продуктов. К числу недостатков относят стоимость реагента, необходимость точного контроля условий и риск образования вторичных продуктов. «Для выбора оптимального метода выделения адипиновой кислоты из водно-кислотных стоков необходимо учитывать комплекс факторов, включающих эффективность извлечения адипиновой кислоты, чистоту получаемого продукта, энергозатраты, экологическую безопасность процесса, что позволяет обеспечить наиболее рациональное и устойчивое решение для конкретных производственных условий» [3, с. 111-119].

Сравнительный анализ методов представлен в таблице 2.

Таблица 2 – Сравнение методов выделения адипиновой кислоты

Метод	Эффективность извлечения	Чистота продукта	Энергозатраты	Экологическая безопасность	Экономическая эффективность
Экстракция	Высокая	Средняя	Средние	Средняя	Средняя
Ионный обмен	Высокая	Высокая	Низкие	Высокая	Средняя
Мембранные технологии	Средняя	Высокая	Низкие	Высокая	Средняя
Кристаллизация	Средняя	Высокая	Высокие	Высокая	Высокая
Окисление перекисью водорода	Высокая	Очень высокая	Средние	Высокая	Средняя

Выбор конкретного метода или комбинации методов зависит от состава водно-кислотного стока, требований к чистоте продукта и экономических факторов.

1.5 Способы выделения циклогексанона и циклогексанола в процессе получения кальциевых солей адипиновой кислоты

Циклогексанон и циклогексанол играют важную роль в химико-технологических схемах получения адипиновой кислоты и капролактама. Их своевременное выделение из реакционной среды позволяет повысить общий выход целевых продуктов и существенно снизить объём побочных образований. Наибольшее значение это имеет в процессе переработки

кальциевых солей адипиновой кислоты, где данные соединения являются промежуточными фракциями [1, с. 449-456].

1. Ректификация

На практике наиболее распространённым способом их выделения является ректификация – метод, основанный на различии температур кипения компонентов смеси. Реализация процесса требует последовательного испарения и конденсации веществ в ректификационной колонне. При подаче реакционной смеси в колонну, она поступает на специально выбранную тарелку питания, откуда подвергается нагреву в нижней части аппарата. Температура, поддерживаемая в кубе колонны, позволяет испарить летучие компоненты – циклогексанон и циклогексанол, температурой кипения соответственно 155,6 °С и 161,1 °С. Поднимаясь вверх, пары проходят серию тарелок, на каждой из которых происходит частичный тепло- и массообмен. В результате лёгкие компоненты обогащают пар, а тяжёлые – стекают обратно.

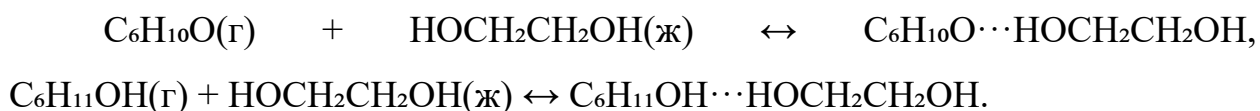
Приближённые температуры кипения данных веществ требуют увеличения числа теоретических тарелок и применения дефлегматоров для конденсации и возврата части дистиллята в колонну в виде флегмы. Эффективность разделения повышается за счёт вакуумной ректификации, позволяющей избежать термического разрушения веществ при высоких температурах. На процесс влияют такие параметры, как давление, температурный профиль, флегмовое число и состав исходной смеси [6, с. 215-221].

2. Экстрактивная ректификация

Альтернативным решением задачи разделения этих веществ выступает экстрактивная ректификация. Этот метод позволяет преодолеть трудности, связанные с близкими точками кипения или образованием азеотропов, за счёт введения в систему специального агента – экстрагента. Смесь циклогексанона и циклогексанола подаётся в центральную часть колонны, а экстрагент – например, этиленгликоль, диметилсульфоксид или N-метилпирролидон – вводится сверху. Его температура превышает температуру верха колонны на

10–20 °С, предотвращая преждевременную конденсацию паров. «Экстрагент (этиленгликоль, ДМСО или NMP) подается на верхние тарелки колонны. Температура экстрагента поддерживается в диапазоне на 10-20°С выше температуры верха колонны для предотвращения конденсации паров. Расход экстрагента определяется экспериментально и составляет 1-3 моля на моль разделяемой смеси» [7, с. 28-34].

На контактных тарелках экстрагент взаимодействует с поднимающимися парами, изменяя относительную летучесть компонентов. Взаимодействие можно описать образованием слабых межмолекулярных комплексов:



На каждом уровне колонны происходит чередование фазовых переходов:



Температурный режим строго контролируется вдоль всей высоты колонны, чтобы обеспечить стабильный градиент и максимальную селективность разделения. Преимуществами метода являются высокая эффективность, возможность непрерывной работы и получение фракций с высокой чистотой. Однако метод требует значительных энергозатрат, сложного оборудования и в ряде случаев – работы под вакуумом.

Метод экстрактивной ректификации обладает рядом очевидных преимуществ. Он обеспечивает эффективное разделение смесей с близкими температурами кипения, снижает энергетические затраты по сравнению с традиционной ректификацией и позволяет получать продукты с высокой степенью чистоты. Однако «необходимость регенерации экстрагента, возможное загрязнение продуктов остаточными количествами экстрагента и усложнение технологической схемы являются его существенными недостатками [6, с. 215-221].

Тем не менее, при правильно подобранных условиях и соблюдении всех технологических параметров, метод остаётся перспективным и широко применимым в производственных условиях, особенно там, где экономическая эффективность и ресурсосбережение выходят на первый план.

3. Азеотропная ректификация.

«Азеотропная ректификация представляет собой метод, применяемый в тех случаях, когда традиционные способы разделения жидких смесей оказываются неэффективными из-за близости температур кипения компонентов или образования устойчивых азеотропов. Принцип действия заключается во введении в исходную смесь специального вещества – азеотропообразующего агента, который изменяет относительную летучесть компонентов, облегчая их разделение. Такой подход обеспечивает возможность фракционного извлечения целевых веществ даже из сложных термодинамических систем» [1, с. 449-456].

На первом этапе исходная смесь, включающая компоненты с близкими температурами кипения или склонные к образованию азеотропов, подаётся в среднюю часть ректификационной колонны. «Поддержание заданных температуры и давления осуществляется с учётом характеристик разделяемых веществ. Необходима равномерная подача жидкости по сечению колонны, чтобы обеспечить устойчивый массообмен на контактных элементах. Одновременно на верхние тарелки колонны или непосредственно в поток перед его подачей вводится азеотропообразующий агент. Его выбор зависит от способности образовывать азеотроп с одним из компонентов смеси. Количество добавляемого агента определяется опытным путём, исходя из состава исходной смеси и целевой степени разделения» [7, с. 28-34].

Процесс ректификации в такой системе включает многократные циклы испарения и конденсации, на каждом из которых происходит перераспределение компонентов смеси. Азеотропообразующий агент взаимодействует преимущественно с одним из компонентов, снижая его летучесть и таким образом способствуя увеличению летучести второго. В

результате формируется устойчивый температурно-концентрационный профиль по высоте колонны, обогащающий верхние слои более летучими соединениями. Одновременно обеспечивается непрерывный массо- и теплообмен между фазами, что критично для эффективности процесса.

Из верхней части колонны отбирается дистиллят, содержащий азеотропную смесь целевого компонента и азеотропообразующего агента. Он направляется на последующую стадию – разделение азеотропа. На практике используется метод расслаивания, охлаждение дистиллята или добавление воды вызывает фазовое разделение смеси. «Одна из образовавшихся фаз обогащена целевым соединением, другая – азеотропообразующим веществом. Эти фазы затем разделяются в отстойнике или сепараторе, а агент возвращается обратно в колонну для повторного использования. Кубовый остаток, содержащий менее летучие компоненты, отбирается из нижней части колонны и также подвергается анализу [6, с. 221-228].

К агенту, используемому для формирования азеотропа, предъявляется ряд требований. Он должен образовывать устойчивый азеотроп с одним из компонентов смеси, иметь значительную разницу температур кипения по сравнению с другими веществами, быть химически инертным, легко регенерироваться и быть доступным в промышленных масштабах. Для систем, включающих циклогексанон и циклогексанол, традиционно применяются бензол, толуол и циклогексан – соединения, позволяющие эффективно сместить равновесие в сторону одного из компонентов.

Преимущества данного подхода заключаются в возможности успешного разделения азеотропных смесей, снижении энергопотребления относительно обычной ректификации и получении продуктов высокой степени чистоты. Однако метод имеет и ограничения. Среди них – необходимость регенерации использованного агента, риск загрязнения конечных фракций его следами, усложнение аппаратурной схемы, а также экологические риски, связанные с обращением органических растворителей. «Азеотропная ректификация позволяет разделять трудноразделимые смеси, но требует учёта экологических

ограничений и дополнительных стадий регенерации азеотропообразующего агента» [6, с. 221-228].

4. Мембранные методы.

Мембранные методы разделения представляют собой современную и энергосберегающую альтернативу традиционным физико-химическим процессам, применяемым для извлечения циклогексанона и циклогексанола из многокомпонентных смесей. «Принцип их работы заключается в избирательном переносе компонентов через полупроницаемую мембрану под действием одного из возможных градиентов – давления, концентрации или электрического поля. Это позволяет достигать разделения даже при наличии азеотропов или близких температур кипения, что затрудняет использование ректификационных методов» [1, с. 456–458].

Существует несколько типов мембранных процессов, пригодных для работы с органическими соединениями. Одним из них является первапорация – технология, при которой жидкая смесь контактирует с непористой или микропористой мембраной. Разделение осуществляется за счёт различий в растворимости компонентов в материале мембраны и их диффузии через неё. На стороне пермеата поддерживается вакуум или создаётся ток инертного газа, обеспечивая устойчивый градиент химического потенциала. Первапорация особенно эффективна при разделении термочувствительных веществ и азеотропных систем.

Другим подходом является мембранная дистилляция – процесс, основанный на прохождении паровой фазы через гидрофобную пористую мембрану. «Движущей силой служит разность парциальных давлений компонентов на противоположных сторонах мембраны, возникающая в результате температурного градиента. Процесс протекает при температурах ниже температуры кипения, что снижает энергозатраты и сохраняет стабильность термолабильных веществ» [6, с. 228–230].

Нанофильтрация, в свою очередь, представляет собой процесс, при котором мембраны с размером пор порядка 1–10 нм позволяют эффективно

концентрировать и очищать растворы от органических соединений. Хотя данный метод в меньшей степени применим для прямого разделения летучих компонентов, он может использоваться на предварительных стадиях очистки или концентрирования продуктов.

К мембранам, используемым в подобных процессах, предъявляется ряд технических требований, высокая селективность по отношению к разделяемым веществам, высокая проницаемость, устойчивость к органическим соединениям и температурным колебаниям, а также механическая прочность и долговечность. Наиболее часто применяются полимерные мембраны, изготовленные на основе поливинилового спирта или хитозана, а также керамические и композитные материалы. Каждый из типов обладает уникальным сочетанием проницаемости и химической стойкости.

Среди преимуществ мембранных методов следует отметить их способность эффективно разделять азеотропные и близкикопящие смеси, низкое энергопотребление, отсутствие необходимости в дополнительных химических реагентах, а также компактность и модульность оборудования. Однако существуют и ограничения. «Недостатки метода, высокая стоимость мембран; необходимость периодической замены; ограниченная производительность и риск загрязнения мембран, что снижает их эффективность» [7, с. 34–39].

Таким образом, выбор мембранного способа как основного или вспомогательного этапа процесса разделения циклогексанона и циклогексанола должен базироваться на оценке ключевых критериев, эффективности, чистоты получаемых продуктов, энергозатрат, экологической устойчивости и технологической совместимости с остальными стадиями производства.

Таблица 3 – Сравнение методов выделения циклогексанона и циклогексанола

Метод	Эффективность извлечения	Чистота продукта	Энергозатраты	Экологическая безопасность	Экономическая эффективность
Ректификация	Высокая	Высокая	Высокие	Средняя	Средняя
Экстрактивная ректификация	Очень высокая	Очень высокая	Средние	Средняя	Средняя
Азеотропная ректификация	Очень высокая	Очень высокая	Средние	Низкая	Средняя
Мембранное разделение	Высокая	Высокая	Низкие	Высокая	Низкая

Выбор конкретного метода или комбинации методов зависит от требований к чистоте продуктов, производительности установки и экономических факторов.

1.6 Получение кальциевых солей адипиновой кислоты

Процесс получения кальциевых солей адипиновой кислоты представляет собой последовательную многостадийную операцию, требующую точного соблюдения температурно-концентрационных режимов и применения специализированного оборудования. «Этот процесс включает в себя как стадию синтеза адипиновой кислоты, так и её последующую нейтрализацию и кристаллизацию в присутствии соединений кальция» [5, с. 99–105].

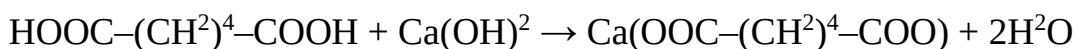
На первом этапе осуществляется подготовка основного сырья – адипиновой кислоты ($\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$), которая, как правило, синтезируется путём каталитического окисления циклогексана или циклогексанона. Например, при окислении циклогексана реакция протекает по следующей схеме:



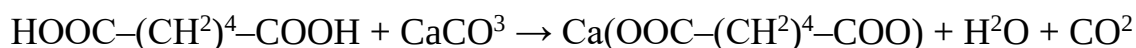
Процесс проводится при температуре около 150 °С и давлении 1–2 МПа в присутствии катализаторов на основе солей кобальта или марганца. Полученная адипиновая кислота затем растворяется в воде при температуре

60–70 °С. Концентрация раствора составляет 20–30 % по массе, причём повышение температуры способствует увеличению растворимости, что позволяет приготовить более насыщенные растворы.

Параллельно осуществляется подготовка кальциевого реагента, в качестве которого может использоваться либо гидроксид кальция (Ca(OH)_2), либо карбонат кальция (CaCO_3). Гидроксид кальция вводится в виде водной суспензии («известковое молоко»), в то время как карбонат требует интенсивного диспергирования из-за низкой растворимости. Выбор соединения зависит от требуемых свойств конечного продукта и условий процесса. Реакция нейтрализации с гидроксидом кальция протекает по уравнению:



Аналогично, при использовании карбоната кальция реакция сопровождается выделением диоксида углерода:



Нейтрализация проводится при температуре 60–80 °С и интенсивном перемешивании, с обязательным контролем рН в диапазоне 7–8. Это необходимо как для обеспечения полной реакции, так и для предотвращения возможного гидролиза продукта. Подача кальциевого компонента регулируется на основании текущего значения рН раствора.

После завершения реакции смесь подвергается фильтрации с целью удаления механических примесей и нерастворённых остатков. «Используются вакуумные фильтры с высокой пропускной способностью. Очищенный раствор кальциевой соли направляется на стадию концентрирования, которая осуществляется в вакуумных выпарных установках. Цель – доведение массовой доли вещества до 40–50 %. Применение вакуума снижает рабочую температуру и исключает термическое разложение соединений» [1, с. 231–236].

Завершающей стадией служит кристаллизация кальциевой соли. Охлаждение концентрированного раствора в кристаллизаторах приводит к

формированию кристаллов заданного размера и формы. Этот процесс осуществляется при контролируемом снижении температуры с возможным введением затравочных кристаллов. «Полученные кристаллы отделяются от маточного раствора с помощью центрифуг или фильтров, после чего сушатся при температуре не выше 80 °С во избежание их разложения» [6, с. 198–203].

Финальный продукт – $\text{Ca}(\text{OOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COO})$, кальциевая соль адипиновой кислоты – широко используется в промышленности. Она применяется как регулятор кислотности (E355) и стабилизатор в пищевых продуктах, как вспомогательное вещество в фармацевтических препаратах и источник кальция в биодобавках, как компонент в производстве полиуретанов и эпоксидных смол, а также в аграрном секторе – в составе удобрений и средств защиты растений.

1.7 Применение коагулянтов, способствующих процессу кристаллизации кальциевых солей адипиновой кислоты

Коагулянты выступают в качестве ключевого инструмента управления фазовыми переходами при осаждении кальциевых солей адипиновой кислоты. Их присутствие в системе обуславливает благоприятные условия для зарождения и роста кристаллов, а также положительно сказывается на структурных и эксплуатационных характеристиках образующихся частиц. Прежде всего, коагулянты снижают межфазное натяжение между жидкой и твердой фазами за счёт своей способности адсорбироваться на интерфейсе. Благодаря этому энергетический барьер для начала нуклеации существенно уменьшается, и процесс кристаллообразования запускается быстрее и активнее.

Именно поэтому коагулянты становятся своеобразными центрами притяжения молекул вещества, ускоряя формирование стабильных зародышей. Результирующий эффект проявляется в более равномерном распределении кристаллов в рабочем объёме раствора. На фоне таких

изменений становится возможным тонкое управление геометрическими параметрами твёрдой фазы. В связи с этим, по результатам исследований С.В. Левановой, коагулянты «выполняют не только функцию инициаторов нуклеации, но и регулируют морфологию растущих кристаллов, стабилизируя процесс кристаллизации» [18, с. 97–102]. Подобная двойственная роль усиливает эффективность использования данных реагентов в промышленных условиях.

Благодаря направленной адсорбции на определённых участках поверхности кристаллов, коагулянты способны модулировать форму частиц. Такой эффект позволяет получать продукт с желаемыми физико-механическими свойствами. При этом создаются условия для ограничения агрегации – на поверхности кристаллов формируются барьерные слои, основанные на стерическом или электростатическом взаимодействии. Эти слои препятствуют слипанию частиц между собой, предотвращая образование нежелательных конгломератов и тем самым повышая стабильность суспензии. Поддержание дисперсности на заданном уровне критически важно для последующих этапов фильтрации и сушки.

Кроме того, за счёт оптимизации кристаллической структуры улучшаются технологические показатели фильтрации. Образование крупных, однородных по размеру частиц значительно упрощает их отделение от жидкости и снижает затраты времени и энергии на последующую промывку. Таким образом, влияние коагулянтов прослеживается не только на ранних этапах формирования твёрдой фазы, но и на заключительных стадиях технологического цикла, включая сбор и очистку продукта. Всё это обуславливает интерес к подобным добавкам в контексте совершенствования методов выделения солей адипиновой кислоты.

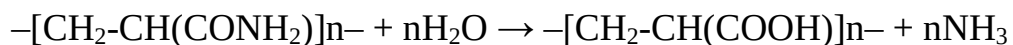
В числе веществ, применяемых в рассматриваемом процессе, выделяются неорганические коагулянты. Соли алюминия, такие как сульфат или хлорид алюминия, приводят к образованию плотных хлопьев, которые эффективно способствуют осаждению частиц. Подобным образом действуют

соли железа – сульфат железа (II) и хлорид железа (III), проявляющие особенно высокую эффективность при пониженной температуре среды. Помимо них, значительное распространение получил полиалюминийхлорид (ПАС), отличающийся стабильной работой в широком диапазоне pH и способностью формировать прочные, стабильные коагуляционные агрегаты [4, с. 112–118].

Физико-химическая основа действия таких коагулянтов связана с образованием гидроксидов металлов в растворе. Эти гидроксидные комплексы выполняют роль центров нуклеации и одновременно выступают в качестве агентов для объединения мелких частиц в более крупные, фильтруемые структуры. За счёт высокой активности в растворе и способности к комплексообразованию, такие добавки показывают стабильный результат в условиях варьирующихся технологических параметров.

Органические полимерные коагулянты.

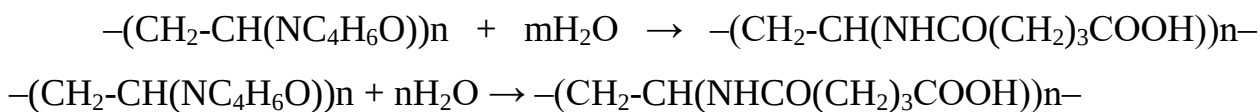
Среди коагулирующих агентов, применяемых при кристаллизации кальциевых солей адипиновой кислоты, значительную группу составляют синтетические органические соединения, в первую очередь полиакриламиды (ПАА). Эти вещества представляют собой высокомолекулярные полимеры, эффективно работающие в условиях широкой вариации pH и способствующие образованию прочных кристаллических агрегатов. Их частичное гидролизующее превращение описывается следующим уравнением:



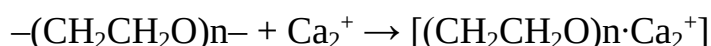
Это взаимодействие обеспечивает формирование плотных сетчатых структур, способных агломерировать мелкодисперсные частицы в фильтруемые образования.

Наряду с ними в процессе успешно применяются и другие полимеры. Поливинилпирролидон (ПВП), например, известен своей способностью к активной адсорбции. Благодаря этому свойству он эффективно захватывает и удаляет органические примеси, стабилизируя раствор. При взаимодействии с

водой, ПВП способен трансформироваться в производные, обладающие высокой химической активностью:

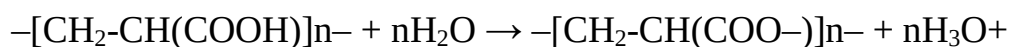


Особое место среди синтетических полимеров занимает полиэтиленоксид (ПЭО). Его молекулы склонны к комплексообразованию с ионами металлов, например, с ионами кальция. Этот процесс иллюстрируется следующей реакцией:



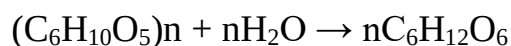
Это взаимодействие формирует стабильные макроструктуры, в которых ионы металлов играют роль координационных центров, стимулируя кристаллизацию крупных частиц [32, с. 167–172].

Не менее результативны и производные полиакриловой кислоты, обладающие способностью к быстрой и устойчивой адсорбции. В кислой среде они подвергаются диссоциации по следующей схеме:

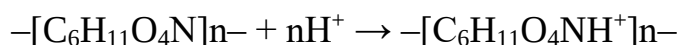


В результате молекулы коагулянта приобретают заряд, способный вступать в электростатические взаимодействия с кристаллизующимися компонентами. Такая активность особенно важна при регулировании морфологии кристаллов и предупреждении их агрегации.

Наряду с синтетическими, активно используются природные полимерные коагулянты. Крахмал и его производные отличаются биоразлагаемостью и устойчивостью к низким дозировкам. Под воздействием кислотного гидролиза его макромолекулы расщепляются на более простые сахара:

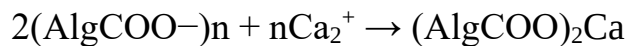


Такое преобразование способствует их участию в процессе осаждения. Не уступает по эффективности и хитозан – природный полимер, получаемый из хитина, который в кислой среде претерпевает протонирование:



Это обеспечивает коагулирующий эффект за счёт электростатического взаимодействия с анионами раствора.

Альгинаты, как производные альгиновой кислоты, проявляют способность к образованию гелей в присутствии двухвалентных ионов:



Такие структуры благоприятны для кристаллизации, так как создают трёхмерную матрицу, в которой развиваются твёрдые фазы. Гуаровая камедь, благодаря своей высокой вязкости, эффективно стабилизирует суспензию, предотвращая осаждение или агломерацию частиц. В водной среде она может частично гидролизироваться:



Это усиливает её связывающие свойства и способствует удержанию дисперсной фазы в суспензии.

Отдельного внимания заслуживает механизм действия этих веществ, который базируется на их способности адсорбироваться на формирующихся кристаллах. Этот процесс сопровождается модификацией поверхностных свойств твёрдой фазы и созданием защитного барьера, предотвращающего агломерацию. Как подчёркивается в работах, «полимеры, адсорбируясь на активных зонах растущего кристалла, способны значительно менять направление его роста и тем самым регулировать морфологию» [10, с. 93–97]. Принимая во внимание данную точку зрения, можно утверждать, что управление кристаллической формой и размерами во многом определяется характером адсорбции и природой применяемого коагулянта.

На эффективность их действия влияет сразу несколько переменных. Концентрация полимера определяет насыщенность поверхности частиц и активность процесса коагуляции. Реакция среды (pH) оказывает влияние на степень заряда, что, в свою очередь, влияет на взаимодействие между коагулянтom и кристаллизующимся веществом. Температурный режим воздействует на растворимость компонентов и общую кинетику фазового

перехода, придавая процессу дополнительную чувствительность к внешним условиям [39, с. 222–227].

1.8 Анализ продуктов, полученных в ходе исследования

1.8.1 Гранулометрический метод анализа

Гранулометрический анализ представляет собой универсальный подход к оценке размерных характеристик кальциевых солей адипиновой кислоты, позволяя определить не только величину, но и распределение частиц в исследуемом образце. Такой анализ необходим для оценки качества целевого продукта, поскольку получаемые данные отражают эффективность кристаллизации и степень воспроизводимости технологических параметров. По сути, методика объединяет совокупность инструментальных и расчетных приёмов, направленных на изучение распределения частиц по размеру в дисперсной фазе. «Гранулометрический анализ представляет собой совокупность методов определения количественного распределения частиц по размерам в дисперсных системах» [6, с. 174–183].

В рамках анализа оцениваются такие ключевые показатели, как средний диаметр частиц, характер и ширина распределения по размерам, удельная поверхность и морфологические параметры. Каждая из этих величин имеет прикладное значение и влияет на такие свойства, как текучесть, фильтруемость, склонность к агрегации и скорость растворения. Это особенно актуально при масштабировании производства и стандартизации продукции, где важно обеспечить предсказуемое поведение вещества в различных технологических режимах.

Полученные результаты могут быть визуализированы несколькими способами, каждый из которых раскрывает разные аспекты распределения. В практике наибольшее распространение получили интегральные и дифференциальные кривые, графики-гистограммы и табличное представление. «Эти форматы дают возможность отслеживать

преобладающие фракции, степень полидисперсности и наличие аномальных частиц. Выбор конкретной формы зависит от цели анализа и требований к точности интерпретации. Например, при сравнении образцов из разных партий гистограммы позволяют визуально оценить различия в составе» [5, с. 251–259].

Результаты анализа становятся основой для комплексной оценки качества материала. Они позволяют корректировать параметры кристаллизации, прогнозировать поведение продукта в технологических процессах и разрабатывать новые формы веществ с заданными свойствами. В производственных условиях данные гранулометрического анализа используются для контроля стабильности процессов, оптимизации фильтрации, настройки оборудования и определения пригодности продукта для последующего применения.

1.8.2 Хроматографический метод анализа

Все органические соединения в жидкой фазе, такие как циклопентаноны, циклопентанолы и циклопентены, характеризуются свойствами, позволяющими использовать газовую хроматографию для их анализа. Их летучесть, устойчивость к нагреву и относительная лёгкость молекул (менее 400 по молекулярной массе) делают возможным точное определение состава даже в сложных смесях. Метод основан на различии скоростей движения молекул, вызванных их взаимодействием с фазами, участвующими в процессе разделения.

«Газовая хроматография (ГХ) применяется для разделения веществ, способных к испарению без разложения. К таким соединениям относят летучие компоненты, которые легко переходят в газовую фазу при комнатной температуре. Разделение реализуется благодаря разной степени взаимодействия компонентов смеси с неподвижной и подвижной фазой. Менее летучие соединения дольше задерживаются в колонке, поскольку сильнее адсорбируются на стационарной фазе. Более летучие – активнее взаимодействуют с подвижной фазой и проходят быстрее. Летучие

соединения – это соединения, которые легко испаряются при комнатной температуре. Разделение происходит на основе взаимодействия молекул с подвижной и неподвижной фазой» [21, с. 223–229].

«Среди широкого разнообразия применяемых в газовой хроматографии детекторов можно выделить приборы, чувствительные к определённым типам химических связей. Примером служит детектор ионизации в пламени (ПИД), реагирующий на наличие С–Н-связей в молекулах. Также существуют детекторы, ориентированные на присутствие специфических элементов, таких как азот, сера и фосфор. Наконец, в некоторых приборах реализована чувствительность к физико-химическим характеристикам веществ – к примеру, к способности молекулы захватывать электроны, как это реализовано в детекторе захвата электронов» [10, с. 143-149].

Когда неподвижная фаза колонки интенсивно взаимодействует с веществами, происходит более активное растворение исследуемых компонентов и их пространственное разделение. Последовательный выход компонентов из хроматографической колонки приводит к регистрации их сигналов на выходе с помощью встроенного детектора. Каждое соединение характеризуется уникальным временем удерживания – временным интервалом от момента введения пробы до появления максимума хроматографического пика. «Время удерживания позволяет идентифицировать компонент в смеси при прочих равных условиях» [10, с. 144-147].

Анализ карбоновых кислот и спиртов методом газовой хроматографии требует более сложного подхода по сравнению с исследованием углеводородных соединений, поскольку эти вещества склонны к формированию водородных связей с поверхностью неподвижной фазы [7, с. 34-39]. В результате этого наблюдается искажение хроматографических пиков, они становятся менее симметричными и теряют чёткость, что затрудняет точную интерпретацию результатов.

1.8.3 Дериватография

Дериватизация в термоаналитике представляет собой совмещённое применение двух взаимодополняющих методов – термогравиметрического анализа (ТГ) и дифференциального термического анализа (ДТА). Такая комбинация позволяет получить как количественную, так и качественную информацию о термическом поведении исследуемого вещества. Используемые методы основаны на регистрации изменений массы образца и тепловых эффектов, сопровождающих химические или фазовые превращения в процессе нагрева.

Параллельно с этим применяется дифференциальный термический анализ, позволяющий зафиксировать тепловые эффекты, возникающие в ходе изменения агрегатного состояния вещества или его химических превращений. В основе ДТА лежит принцип регистрации разности температур между исследуемым веществом и инертным эталоном, подвергаемыми синхронному нагреванию. Регистрируемая терморазность отображается в виде пиков на графике, каждый из которых соответствует конкретному процессу, сопровождающемуся поглощением или выделением тепла [18, с. 97–102].

Особенность метода заключается в использовании термопары, объединяющей измеряемый образец и инертный компаратор. При нагревании даже малейшее отклонение температур фиксируется и визуализируется в виде пиков, отражающих эндотермические или экзотермические явления. Для идентификации вещества анализируют форму и положение пиков, сравнивая полученную кривую с эталонными термограммами известных соединений. «ДТА измеряет температуру измеряемого образца, сравнивая её с температурой соседнего инертного материала. 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» [18, с. 97–102].

«Таким образом, совмещённое использование ТГ и ДТА позволяет не только наблюдать температурные эффекты, но и количественно соотносить их

с массой реагирующего вещества. Этот подход широко применяется при анализе сложных смесей, контроле чистоты, исследовании стабильности веществ и оценке термостойкости материалов» [6, с. 174–183]; [1, с. 139–149].

1.9 Применение адипината кальция в промышленности и иных производствах

Адипинат кальция обладает рядом уникальных свойств, благодаря которым он получил широкое применение в различных секторах промышленности.

Пищевая промышленность, в этой отрасли вещество известно как добавка E355 и используется в нескольких технологических функциях:

- регулятор кислотности. Адипинат кальция помогает поддерживать стабильный уровень pH, что важно для сохранения вкусовых характеристик и текстуры продукции. Он применяется при производстве кондитерских изделий, напитков и консервов;
- стабилизатор. Обеспечивает равномерную структуру эмульсий и суспензий, предотвращая их расслоение. Его добавляют в соусы, майонезы, молочные продукты;
- консервант. Благодаря антимикробному действию он продлевает срок хранения мясной, рыбной и консервированной продукции;
- улучшитель текстуры. Участвует в формировании желеобразной или эластичной структуры в мармеладе, жевательных конфетах и других изделиях с заданной консистенцией.

Фармацевтическая промышленность, адипинат кальция используется как:

- вспомогательное вещество. Он входит в состав таблеток и капсул, улучшая их прессуемость и стабильность, а также применяется в качестве источника кальция при терапии остеопороза и других заболеваний;

- матрица для препаратов пролонгированного действия. Позволяет контролировать скорость высвобождения активного вещества, обеспечивая его поступление в организм в течение длительного времени;

- компонент биоразлагаемых композитов. Используется при производстве имплантатов и хирургических нитей, обеспечивая биосовместимость и постепенное замещение костной тканью;

- «в составе антацидных препаратов. Адипинат кальция нейтрализует избыток желудочной кислоты, устраняя симптомы изжоги и раздражения слизистой желудка» [10, с. 92–96].

Производство полимеров, благодаря своим химическим свойствам вещество активно применяется как:

- структурный компонент полиуретанов. Повышает механическую прочность и устойчивость к термическому воздействию полиуретановых эластомеров;

- отвердитель эпоксидных смол. Улучшает адгезию и химическую стойкость покрытий, особенно в агрессивных условиях;

- модификатор полиэфирных композитов. Повышает термостойкость и прочность изделий из ненасыщенных полиэфирных смол, расширяя спектр их применения;

- «функциональная добавка в биоразлагаемые полимеры. В системах на основе PLA и PCL адипинат кальция способствует улучшению механических характеристик и регулированию скорости биodeградации, что критически важно для создания экологически безопасных упаковочных материалов» [7, с. 155–161].

Строительная индустрия, адипинат кальция задействован как:

- добавка к цементу. Повышает пластичность и удобоукладываемость бетонных смесей, ускоряет твердение, способствует росту прочности на ранних стадиях;

– компонент огнезащитных составов. Входит в состав вспучивающихся покрытий, формирующих теплоизоляционный барьер при высоких температурах, предотвращая распространение огня;

– функциональный ингредиент в клеях и герметиках. Повышает адгезию и термостойкость составов, обеспечивая долговечность соединений при экстремальных нагрузках;

– «модификатор гипсовых материалов. Повышает прочность и влагостойкость гипсовых конструкций, делая их пригодными для применения в условиях повышенной влажности» [5, с. 233–236].

Сельское хозяйство, применение в аграрной сфере включает:

– компонент удобрений с контролируемым высвобождением. Адипинат кальция обеспечивает постепенную отдачу питательных веществ в почву, стимулируя равномерный рост сельскохозяйственных культур;

– структурный улучшитель почвы. Способствует поддержанию pH, активизирует микрофлору и улучшает водоудерживающую способность почв, создавая благоприятную среду для развития корневой системы;

– ускоритель компостирования. Активизирует микробиологические процессы при разложении органических веществ, ускоряя созревание компоста и повышая его питательную ценность;

– «фактор устойчивости к болезням. Встраиваясь в клеточные стенки, кальций укрепляет их структуру, что делает растения более устойчивыми к патогенам и стрессам, включая засуху и инфекционные поражения» [10, с. 92–96].

Как видно из анализа, многофункциональность адипината кальция позволяет использовать его в самых разных направлениях – от пищевой и медицинской продукции до высокотехнологичных полимеров и строительных материалов [6, с. 174–183]; [1, с. 139–149].

1.10 Выводы по разделу

В разделе «Литературный обзор» представлены различные подходы к извлечению адипиновой кислоты из водно-кислых сточных потоков, а также методы выделения циклогексанола и циклогексанона, возникающих в ходе синтеза кальциевых солей адипиновой кислоты. Освещены технологии получения адипината кальция и процессы образования циклических кетонов при каталитическом разложении солей алифатических дикарбоновых кислот.

Особое внимание уделено способам извлечения адипиновой кислоты из сточных вод, образующихся при производстве капролактама, а также методам синтеза её кальциевых солей. Приведён сравнительный анализ рассмотренных технологических решений. Подчёркнута актуальность исследования, дана характеристика состава водно-кислых сточных вод капролактаманного производства в контексте используемых технологических схем.

Также рассмотрены аналитические методы, применяемые для идентификации продуктов кристаллизации и каталитического термолиза, включая термический анализ (дериватографию), хроматографические методы, а также исследование гранулометрического состава образцов и распределения частиц по фракциям.

2 Экспериментальная часть

2.1 Постановка задач экспериментального исследования

Задачи экспериментального исследования:

- оценить состав водно-кислого стока;
- выделить адипиновую кислоту из водно-кислого стока;
- получить и провести анализ адипината и сукцината кальция;
- провести каталитический термолиз кальциевых солей адипинов и янтарной кислот;
- провести анализ полученного продукта;
- выделить остаточный продукт (циклогексанон и циклогексанол) из водно-кислого стока;
- провести процесс кристаллизации адипината кальция
- провести анализ гранулометрического состава полученного твердого продукта (адипината кальция).

2.2 Анализ исходного сырья

Возникающий в производстве капролактама водно-кислый сток (ВКС) представляет собой светло-желтую жидкость. Состав ВКС производства капролактама приведен в таблице 4.

Таблица 4 – Состав водно-кислого стока производства капролактама

Название вещества	Концентрация вещества, % масс.	
	Куйбышевазот» (данные сентябрь 2024 г.)	Щекиноазот» (данные 2022 г.)
Адипиновая кислота		
Муравьиная кислота		
Синтетические смолы		
Вода		
Оксикапроновая кислота		

Продолжение таблицы 4

Янтарная кислота		
Глутаровая кислота		
Циклогексанон		
Циклогексанол		
Гидроперекись циклогексила		
Всего		

Анализ состава стока, образующегося при жидкофазном окислении циклогексана, проводится поэтапно и включает две ключевые стадии – химическую и хроматографическую. Такая последовательность обусловлена спецификой компонентов, входящих в состав реакционной смеси, а также ограничениями применяемых методов.

На первом этапе осуществляется определение содержания органических кислот с использованием кислотно-основного титрования. Прямая газожидкостная хроматография в данном случае невозможна из-за малолетучести дикарбоновых кислот и высоких температур их кипения. Чтобы обойти это ограничение, кислоты предварительно подвергают этерификации – переводу в соответствующие эфиры, обладающие лучшими хроматографическими характеристиками. Далее подготовленные эфиры анализируются с использованием газовой хроматографии, что позволяет идентифицировать индивидуальные компоненты кислотной фракции. «Химическая стадия анализа включает перевод дикарбоновых кислот в эфиры. Дальнейшая хроматографическая стадия приобретённых эфиров разрешает квалифицировать компонентный состав органических кислот» [19, с. 271–275].

«Особенностью этого подхода является необходимость упаривания водной фазы, в результате чего образуется вязкий остаток, требующий нагрева трубопроводов для предотвращения кристаллизации и закупорки. Кроме того, применение кислотных катализаторов в процессе этерификации усложняет последующую нейтрализацию – возрастает расход щелочи, требуется

тщательное отделение водно-солевого слоя и многократная промывка органического слоя водой. Эти операции приводят к потерям продукта, увеличению объёма сточных вод и ухудшению экологических характеристик процесса» [6, с. 174–183].

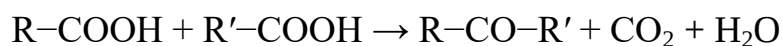
2.3 Каталитический термолиз кальциевых солей адипиновой кислоты

Пиролиз солей карбоновых кислот представляет собой многоаспектную реакцию, ход которой зависит от ряда факторов, таких как тип кислоты, природа катиона и конкретные условия проведения процесса. Особенно чувствителен он к молекулярной структуре реагентов, что проявляется при работе с солями органических кислот. В каждом конкретном случае продукты реакции различаются, и универсального подхода не существует. Именно по этой причине пиролиз таких соединений требует предварительного моделирования и изучения состава конечных веществ.

«Термическое расщепление солей органических кислот нашло широкое применение не только в органическом синтезе, но и при получении неорганических материалов, включая металлические оксиды, чистые металлы, а также прекурсоры для создания функциональных структур. Это направление позволяет использовать декарбоксилирование как метод целевого получения новых соединений» [5, с. 251–259].

Разложение солей может идти по двум основным путям, с образованием карбонильных соединений или углеводородов. Первый путь приводит к формированию кетонов или альдегидов различной структуры. Второй – к насыщенным либо ненасыщенным углеводородам. Механизм реакции напрямую связан с электронными свойствами радикалов и условиями термического воздействия, включая температуру и наличие катализаторов.

Ключевым методом получения кетонов является реакция декарбоксилативной кетонизации, при которой одновременно образуются углекислый газ и вода:



Для промышленного применения этой реакции критически важен выбор катализатора, реагентов и точной температуры, обеспечивающей стабильность процесса и воспроизводимость результатов.

«В сравнении с низкомолекулярными гомологами, которые при термическом разложении образуют монокарбоновые кислоты и ангидрид, адипиновая кислота подвергается внутримолекулярной конденсации при декарбоксилировании с последующим образованием циклопентанона. Процесс может быть как некаталитическим, так и при добавлении уксусного ангидрида или адипината кальция» [35, с. 79–81].

С точки зрения механизма, реакция включает начальное депротонирование молекулы кислоты основанием. Затем происходит термическое распадение карбоксилат-аниона, сопровождающееся элиминацией CO_2 . Оставшаяся часть вступает во внутримолекулярную реакцию, в результате которой образуется циклопентанон. Механизм реакции включает образование гидроксид-аниона и промежуточного кетона, после чего цикл замыкается через извлечение аниона или повторное депротонирование кислоты.

«Механизм декарбоксилирования адипиновой кислоты показан на рисунке 1. 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, с. 79–81].

Таким образом, пиролиз солей адипиновой кислоты требует точного учета термодинамических и кинетических факторов, поскольку минимальное отклонение параметров приводит к образованию побочных продуктов или снижению выхода целевого соединения.

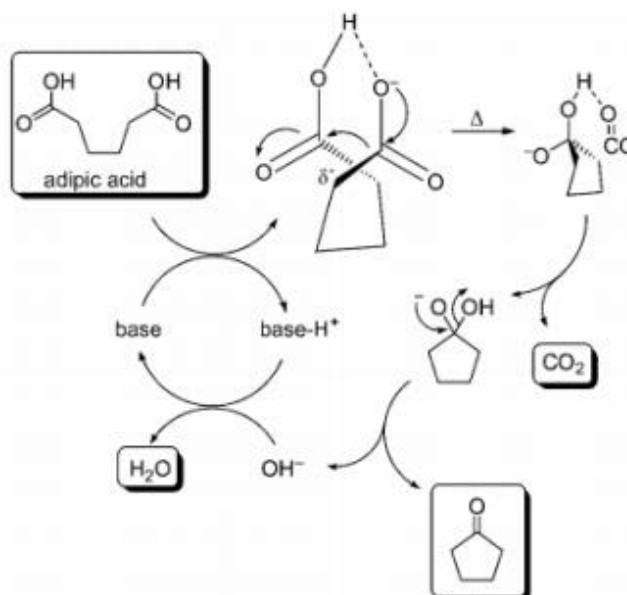


Рисунок 1 — Механизм декарбоксилирования АК

Получение циклопентанона из кальциевой соли адипиновой кислоты показано на рисунке 2.

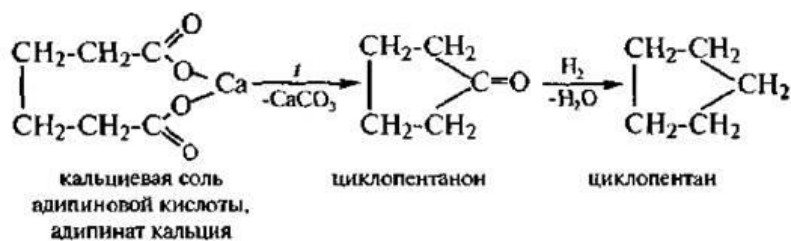


Рисунок 2 — Получение циклопентанона из кальциевой соли адипиновой кислоты

Пиролиз адипината может протекать по двум направлениям (рисунок 3):

- с образованием циклопентанона;

– с образованием циклопентена.

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

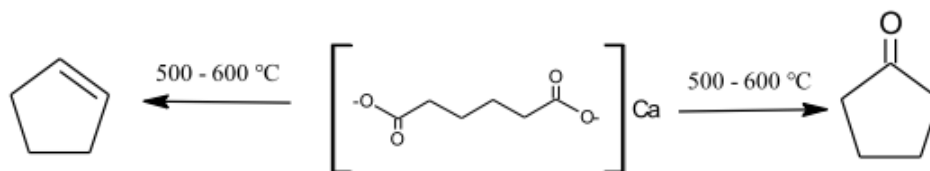


Рисунок 3 — Направления пиролиза адипината

Схема пиролиза адипината кальция представлена на рисунке 4.

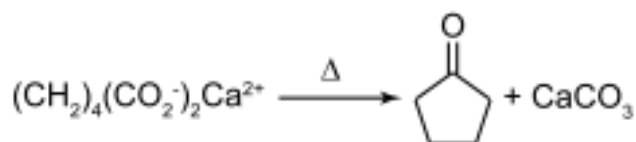


Рисунок 4 — Реакция разложения адипината кальция

2.4 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 5.

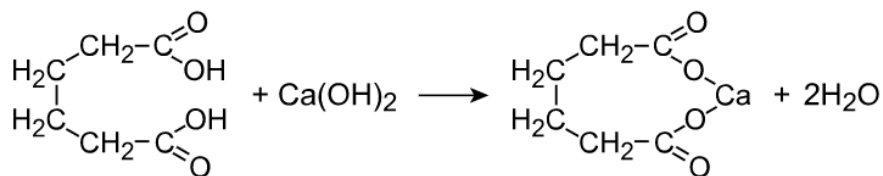


Рисунок 5 – Получение адипината кальция

«На первом этапе в 513,7 мл воды при температуре 90 °С растворяют 100 г (1,25 моль) адипиновой кислоты; при этом pH среды составляет около 2,0.

Для удаления механических и растворимых примесей раствор подвергают фильтрации. После этого к раствору порциями добавляют 54,4 г (2,5 моль) гидроксида натрия до достижения $\text{pH} = 7,0$. Смесь тщательно перемешивают в течение 30 минут при температуре 70°C . По завершении щелочной нейтрализации вводят предварительно приготовленный раствор 75,47 г (1,25 моль) хлорида кальция в 340 мл воды. После добавления соли кальция реакционную массу выдерживают при 70°C в течение 40 минут. В ходе реакции наблюдается выпадение белого осадка кальциевой соли адипиновой кислоты. Осадок охлаждают до 50°C , промывают холодной дистиллированной водой, фильтруют и сушат до постоянной массы. Масса полученного сухого адипината кальция составляет 70,19 г» [10, с. 92–96].

Синтез кальциевой соли янтарной кислоты осуществлялся по методике, аналогичной описанному выше процессу получения адипината кальция. Схематическое уравнение реакции образования сукцината кальция представлено на рисунке 6.

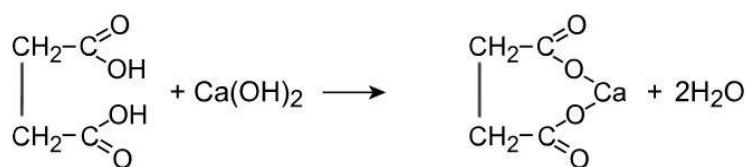


Рисунок 6 – Получение сукцината кальция

«На начальной стадии в 310,61 мл воды при температуре 30°C растворяют 81,99 г (0,69 моль) янтарной кислоты. Для удаления посторонних включений раствор фильтруют. Далее в полученный раствор добавляют порциями 55,2 г (1,38 моль) гидроксида натрия. Перемешивание ведётся при температуре 70°C в течение 30 минут. После завершения нейтрализации в реакционную массу вводят раствор 76,58 г (0,69 моль) хлорида кальция, приготовленный в 76,58 мл воды. Смесь выдерживают при тех же температурных условиях в течение 3 часов. В процессе реакции выпадает белый осадок – кальциевая соль янтарной кислоты. Образовавшиеся

кристаллы охлаждают, промывают дистиллированной водой, отделяют фильтрованием и сушат в сушильном шкафу до постоянной массы. Полученный сухой продукт – сукцинат кальция – составляет 60,52 г» [35, с. 301–304].

2.5 Анализ кальциевых солей адипиновой и янтарной кислот методом дериватографии

Ранее термическая устойчивость кальциевых солей адипиновой и янтарной кислот была исследована с использованием дериватографа Shimadzu DTG-60/60H. При анализе термограммы адипината кальция наблюдается один выраженный пик при температуре около 500 °С, что соответствует основному этапу его термического разложения (рисунок 7) [45].

«В случае сукцината кальция фиксируются три последовательных пика (рисунок 8), отражающих многостадийный характер термического распада соединения. 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 %, а потеря в весе 75 % с выделением сажи при температуре 650–740 °С соответствует разложению ангидрида янтарной кислоты» [28].

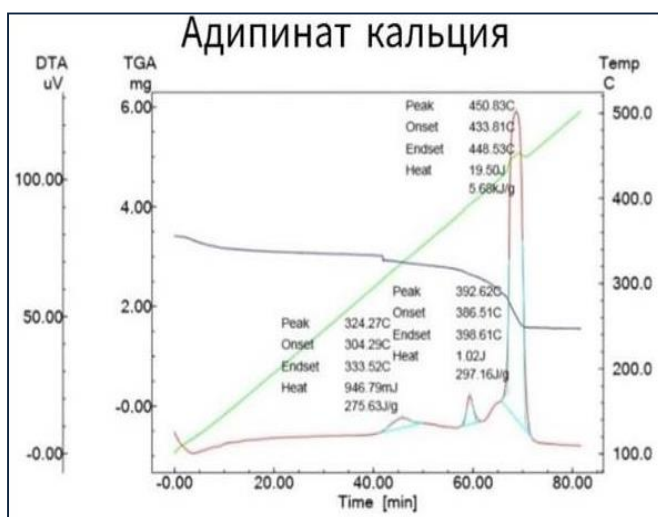


Рисунок 7 – Дериватограмма адипината кальция

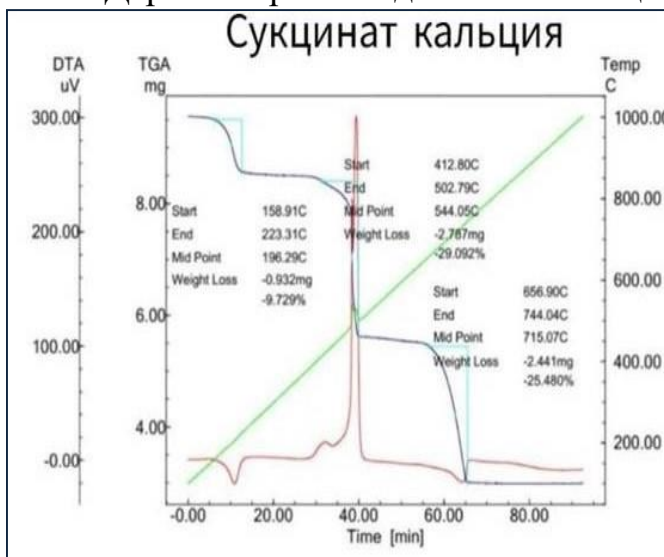


Рисунок 8 – Дериватограмма сукцината кальция

Как видно из анализа оба соединения имеют общий температурный интервал 500°C при котором наблюдается одинаковая потеря массы.

2.6 Каталитический термолиз кальциевых солей адипиновой и янтарной кислот

Ранее в рамках исследований, выполненных на кафедре, был изучен процесс пиролиза кальциевой соли адипиновой кислоты, сопровождающийся образованием цикlopentanона и цикlopентена. Установлено, что максимальный выход жидких продуктов достигается при температуре 500 °C [45]. Образование цикlopentanона подтверждено встречным синтезом и методом газожидкостной хроматографии. Хроматограмма полученного в ходе пиролиза жидкого продукта приведена на рисунке 9.

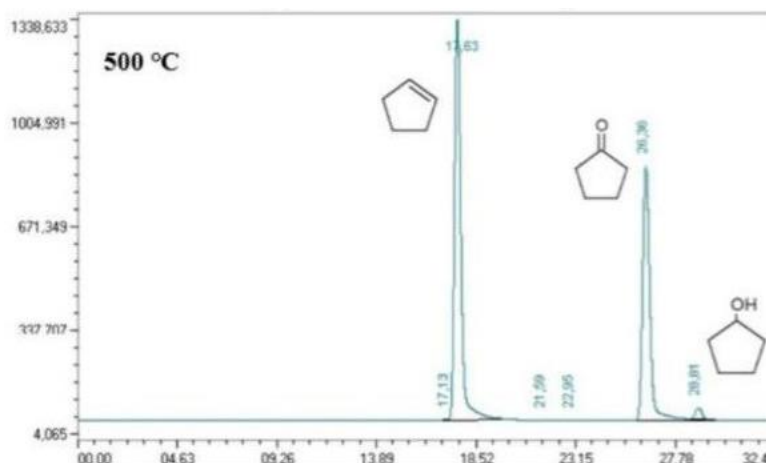


Рисунок 9 – Хроматограмма жидкого продукта пиролиза адипinata кальция при 500 °С

«Экспериментальные исследования проводились в кварцевом реакторе цилиндрической формы, размещённом в электрической печи. Пиролиз кальциевой соли янтарной кислоты (сукцината кальция) осуществлялся при постоянной загрузке 4 г и продолжительности выдержки 2 часа. Температурные условия варьировались. К реактору был присоединён холодильник, соединённый с аллонжем, обеспечивающим сбор конденсированных продуктов. Для накопления жидкой фазы использовалась коническая колба. По завершении опыта в колбе наблюдалось образование жидкости светло-жёлтого цвета с характерным запахом. В реакторе оставался тёмно-коричневый порошкообразный остаток. Анализ полученных жидких продуктов выполнялся на газовом хроматографе «Кристаллюкс-4000М», оснащённом пламенно-ионизационным детектором» [29].

Хроматограммы исследуемых образцов представлены на рисунках 10, 11 и 12.

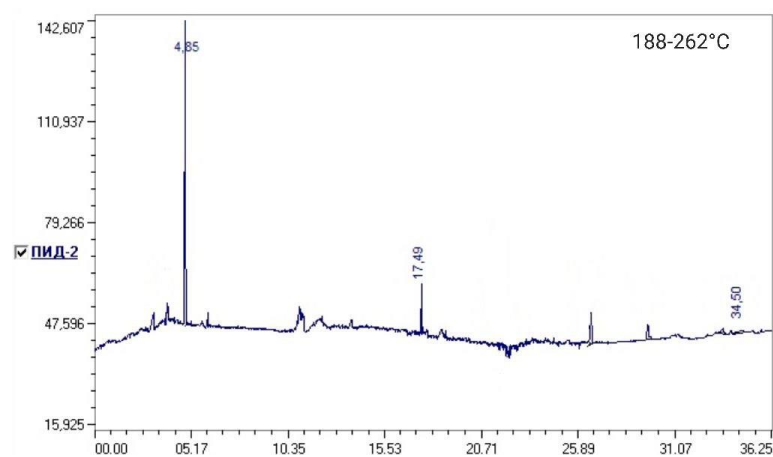


Рисунок 10 – Хроматограмма жидкого продукта пиролиза адипината кальция при температуре 188-262 °C

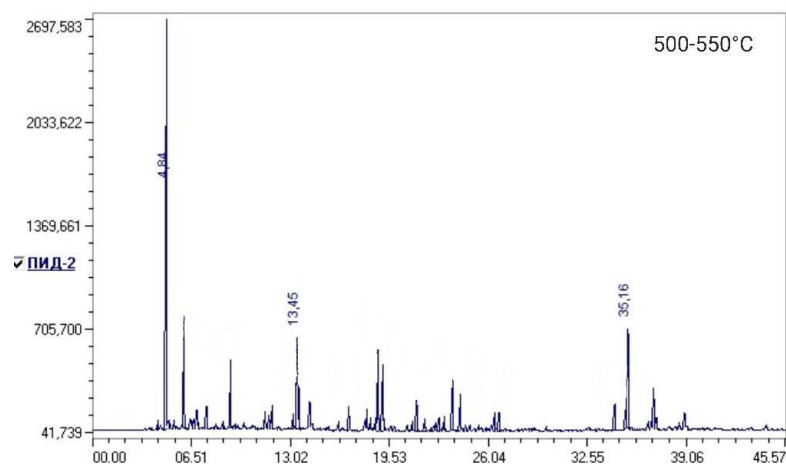


Рисунок 11 – Хроматограмма жидкого продукта пиролиза адипината кальция при температуре 500-550 °C

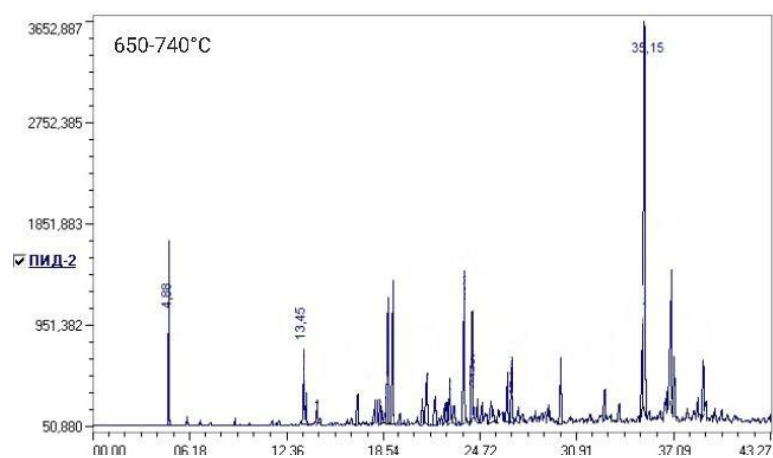


Рисунок 12 – Хроматограмма жидкого продукта пиролиза адипината кальция при температуре 650-740 °C

«Дополнительно был проведён пиролиз смеси кальциевых солей адипиновой и янтарной кислот в кварцевом реакторе цилиндрической формы. Процесс осуществлялся в электрической печи при температуре 500 °С в течение 2 часов. Загрузка реакционной смеси составляла 4 г адипината кальция и 0,45 г сукцината кальция. К выходу реактора был присоединён холодильник, соединённый с аллонжем, с последующим сбором продуктов в коническую приёмную колбу. По завершении термической обработки в колбе наблюдалась жидкость светло-жёлтого оттенка с характерным запахом, а в реакторе остался порошкообразный остаток тёмно-коричневого цвета. Для анализа жидкой фазы использовался газовый хроматограф «Кристаллюкс-4000М» с пламенно-ионизационным детектором» [28].

Хроматограмма полученного образца представлена на рисунке 13.

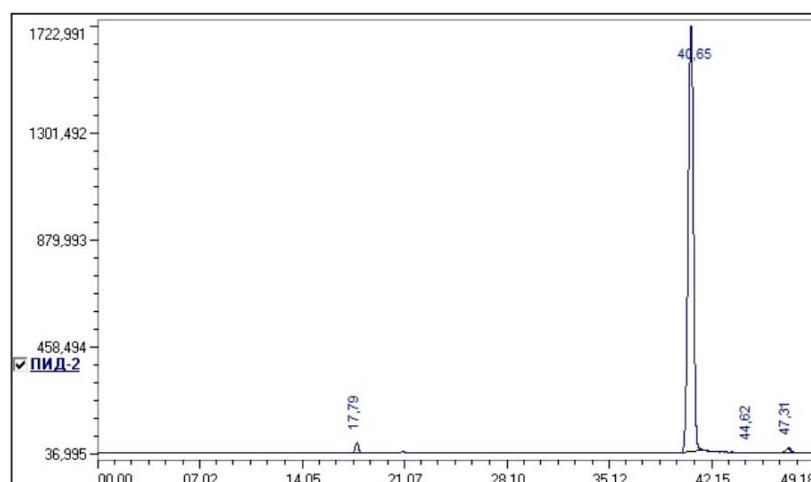


Рисунок 13 – Хроматограмма жидкого продукта пиролиза адипината и сукцината кальция при температуре 500 °С

Сравнение результатов пиролиза представлено в таблице 5.

Таблица 5 – Сравнение результатов пиролиза при разных температурах

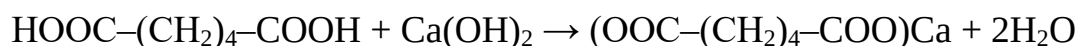
Температура процесса, °С	Загрузка адипината кальция, г	Загрузка сукцината кальция, г	Масса жидкого продукта, г	Выход циклопентанона от теор., %
500	4,0	—	0,10	16,0758
500	4,0	0,45	0,55	25,7983

Вывод, в результате проведённых экспериментов по пиролизу сукцината кальция при различных температурах установлено, что в интервале 188–262 °С происходит образование ангидрида янтарной кислоты. При дальнейшем повышении температуры наблюдается его термическое разложение. При этом применение газохроматографического анализа затрудняется, при температуре испарителя выше 280 °С происходит деструкция ангидрида, и на хроматограмме фиксируются продукты его распада. Совместный пиролиз солей адипиновой и янтарной кислот приводит к увеличению выхода цикlopентанона, что позволяет заключить, что присутствие янтарной кислоты в составе водно-кислых стоков не препятствует образованию целевого продукта.

2.7 Кристаллизация кальциевых солей адипиновой кислоты

Кристаллизация представляет собой ключевой этап в технологии получения кальциевых солей адипиновой кислоты, обеспечивая выделение целевого соединения в твёрдой фазе с заданными физико-химическими характеристиками. «Этот процесс позволяет получить продукт высокой чистоты, регулируя условия перенасыщения и роста кристаллов» [5, с. 106–110].

Реакция образования кальциевой соли адипиновой кислоты протекает по следующему уравнению:



Процесс кристаллизации основан на создании пересыщенного раствора, в котором концентрация растворённого вещества превышает его равновесную растворимость. Перенасыщение может быть достигнуто следующими способами.

Во-первых, охлаждение раствора приводит к снижению растворимости кальциевой соли, что индуцирует кристаллизацию. Этот подход особенно

эффективен при наличии выраженной температурной зависимости растворимости. Во-вторых, испарение растворителя способствует увеличению концентрации вещества и формированию пересыщенного состояния, что характерно для соединений с высокой растворимостью. Третьим методом является введение осадителя – соединения, снижающего растворимость целевого продукта, что позволяет инициировать кристаллизацию. Четвёртый способ предполагает изменение pH среды, поскольку кислотность раствора существенно влияет на равновесие раствор–твёрдое вещество, особенно в случае слабых кислот и их солей.

Стадии процесса включают, (1) создание пересыщения, (2) образование центров кристаллизации (нуклеация), (3) рост кристаллов и (4) их возможную агломерацию или механическое дробление. На каждом из этапов важную роль играют гидродинамические условия, температура, концентрация и наличие примесей.

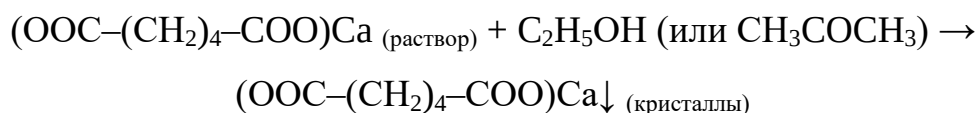
Кристаллизация охлаждением реализуется путём приготовления насыщенного раствора при повышенной температуре с последующим его медленным охлаждением. Это способствует постепенному образованию кристаллов. Далее проводится их отделение (фильтрация или центрифугирование) и промывка холодной водой. Метод отличается простотой, но сопровождается высокими энергозатратами на охлаждение и может приводить к формированию мелких частиц, затрудняющих отделение.

Альтернативой выступает кристаллизация путём выпаривания, при которой растворитель удаляется путём нагрева до температуры кипения. По мере повышения концентрации создаются условия для перенасыщения и роста кристаллов. Метод обеспечивает получение более крупных кристаллов и высокую производительность, но требует значительных энергозатрат на испарение и сопровождается риском термического разложения продукта.

Кристаллизация высаливанием основана на добавлении органического растворителя, снижающего растворимость кальциевой соли. Обычно применяются этанол или ацетон, которые способствуют быстрому

образованию пересыщенного раствора. После завершения роста кристаллов осуществляется их отделение и последующая промывка для удаления остаточных примесей.

Таким образом, выбор метода кристаллизации зависит от термочувствительности целевого соединения, энергетических и технических возможностей производства, а также от требований к размеру и чистоте кристаллов.



К достоинствам рассматриваемого метода относят возможность осуществления кристаллизации без нагрева, что упрощает технологическую реализацию и снижает энергозатраты. Также привлекательной является высокая скорость формирования твёрдой фазы, позволяющая ускорить переход растворённого вещества в кристаллическое состояние. Однако метод не лишён недостатков, необходима регенерация высаливателя, что усложняет производственный цикл. Кроме того, существует вероятность загрязнения конечного продукта остатками высаливающего реагента, особенно при нарушении условий его отделения.

Ключевыми параметрами, определяющими ход кристаллизации, выступают температурный режим, скорость охлаждения либо испарения, уровень насыщенности раствора и наличие посторонних включений. Существенное влияние оказывает перемешивание, а также pH среды. Присутствие затравочных кристаллов даёт возможность управлять началом роста и морфологией формирующихся частиц. Принимая во внимание данную точку зрения, «при контролируемом введении затравочных кристаллов возможно направленное регулирование морфологии и размеров формирующихся частиц» [8, с. 43-45]. Совокупность перечисленных факторов определяет не только скорость, но и качество конечного продукта.

В процессе кристаллизации солей кальция адипиновой кислоты могут возникать разнообразные технологические затруднения. Например, при

образовании микрокристаллической структуры формируются многочисленные мелкие частицы, усложняющие процессы отделения и последующей переработки. Решением становится внесение затравок заданного размера, управление температурным градиентом охлаждения и применение ультразвукового воздействия, активирующего рост кристаллов [35, с. 79-81].

Другим значимым затруднением является агрегация отдельных частиц. Слипание приводит к потере требуемой формы и структуры кристаллов. Для устранения подобного явления корректируются условия перемешивания и циркуляции жидкости, вводятся поверхностно-активные соединения, модифицирующие поверхность кристаллов. Также задействуются механические методы, включая ультразвук, позволяющие разрушать сформированные агломераты.

Контаминация кристаллов примесями – это ещё одна проблема, негативно влияющая на чистоту и эксплуатационные характеристики вещества. Для её решения на практике применяются многостадийные процессы с промежуточной очисткой. Промывание кристаллов осуществляется с использованием растворителей, подбираемых по принципу селективного взаимодействия, обеспечивающего приоритетное осаждение целевого соединения и удаление загрязняющих компонентов.

Инкрустация оборудования – отложение твёрдой фазы на внутренних стенках аппаратов – снижает эффективность теплопередачи и может вызвать отклонения от технологического режима. В таких случаях внедряется регламент регулярной очистки с применением специализированных реагентов. Также эффективно нанесение антиадгезионных покрытий, препятствующих налипанию. Дополнительный эффект даёт оптимизация гидродинамики процесса – снижение застойных зон и повышение скорости циркуляции» [16, с. 135-143].

Гетерогенность гранулометрического состава кристаллической массы выражается в значительном разбросе размеров частиц, что затрудняет

фильтрацию и может снижать однородность продукта. Для стабилизации применяются системы классификации, позволяющие возвращать мелкую фракцию на повторную кристаллизацию. Используются кристаллизаторы с псевдооживленным слоем, обеспечивающие равномерное распределение условий роста. Ещё один метод – направленная кристаллизация, при которой достигается получение моодисперсных кристаллов, пригодных для стандартизированной последующей обработки.

2.8 Выделение из водно-кислого стока циклогексанона и циклогексанола

Для выделения адипиновой кислоты из водно-кислого стока применялся метод концентрирования путём термического выпаривания. Реакционная установка представлена на рисунке 14. На первом этапе осуществлялось упаривание стока практически до полного удаления воды и летучих соединений, включая муравьиную и уксусную кислоты, циклогексан и циклогексанол. Процесс выпаривания проводился при температуре 95–105 °С. Для опыта использовали 750 мл стока. Уже через 15 минут от начала кипения наблюдалось активное испарение летучих компонентов. В результате образовывался концентрат дикарбоновых кислот, в котором содержание адипиновой кислоты достигало 60–85 %. Далее производилось отделение органической фазы, преимущественно содержащей циклогексанон и циклогексанол.

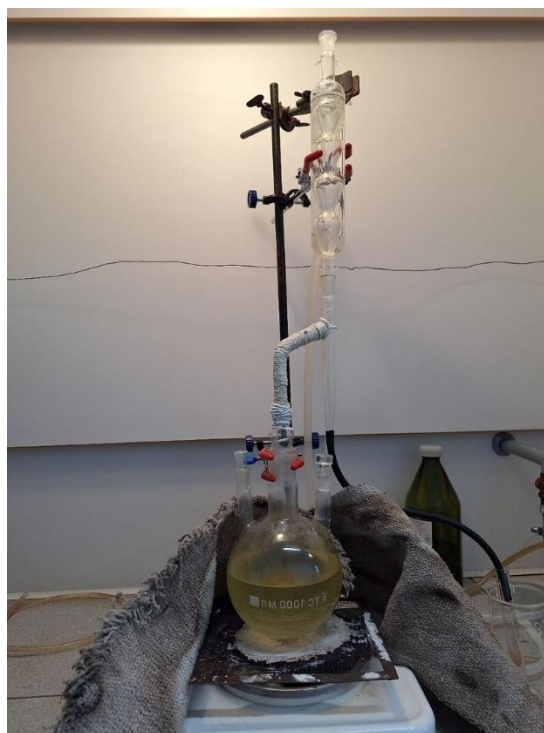


Рисунок 14 – Реакционная установка упаривания водно-кислого стока

Анализ состава полученных в ходе эксперимента образцов органического слоя проводился с помощью газового хроматографа Кристаллюкс-4000М с пламенно-ионизационным детектором. Хроматограммы исследуемых образцов представлены на рисунках 15-17.

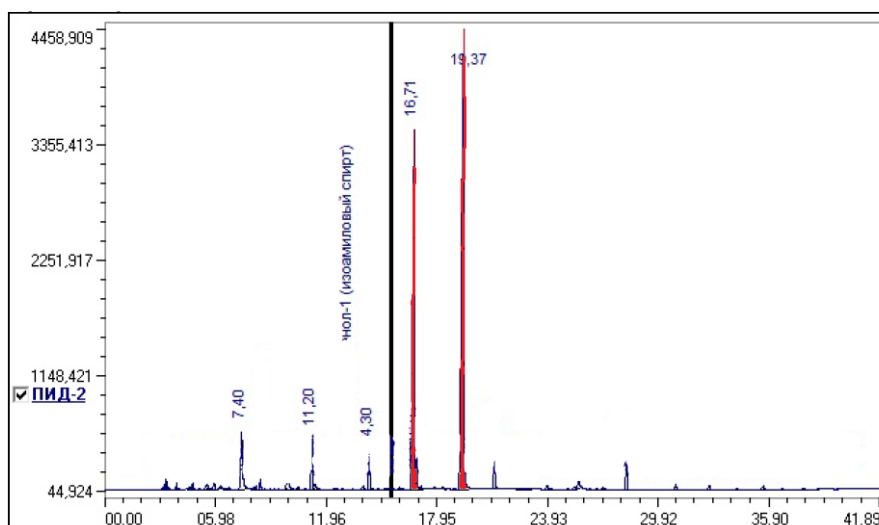


Рисунок 15 – Хроматограмма чистого водно-кислого стока

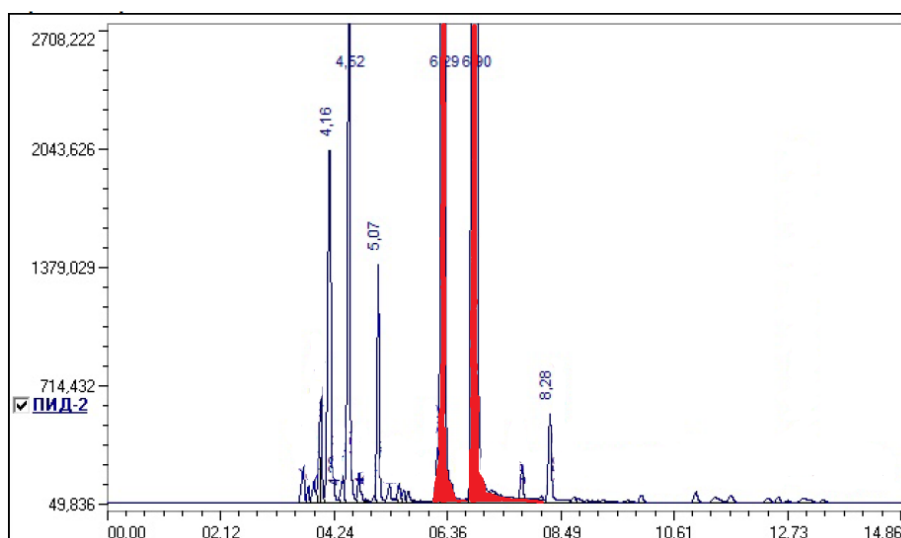


Рисунок 16 – Хроматограмма органического слоя при предварительной обработке ВКС

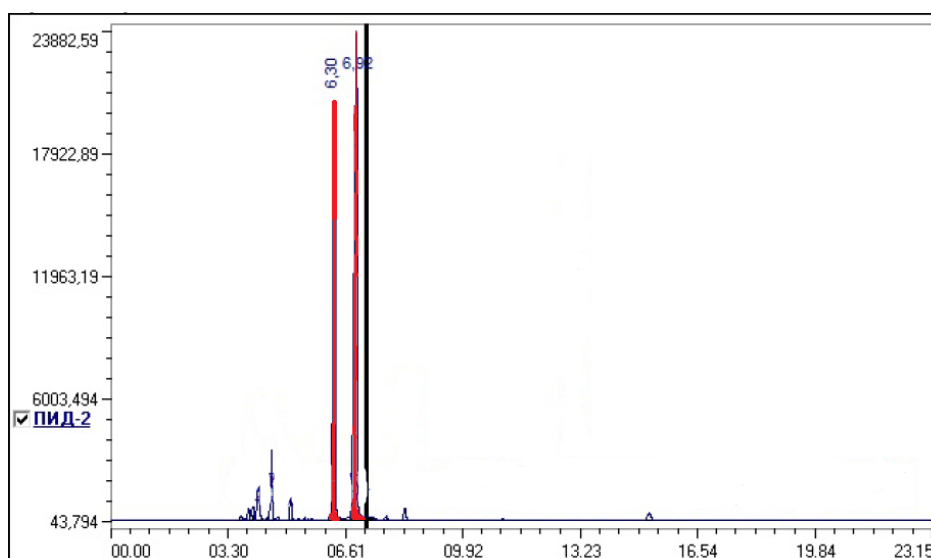


Рисунок 17 – Хроматограмма органического слоя при предварительной обработке ВКС

Для дальнейшего исследования был взят концентрат, который по результатам хроматографического анализа содержит наименьшее количество циклогексанола и циклогексанона, образец, полученный при добавлении $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

«Концентрат охлаждался до температуры 20-25°C. После охлаждения концентрат закристаллизовывался. Закристаллизовавшаяся жидкость

представляла из себя кашеподобную смесь светло-желтого цвета с высоким содержанием влаги. Далее образцы подвергались сушки при температуре 100-105°C» [27].

2.9 Анализ полученных образцов адипината кальция

Гранулометрический состав адипината кальция, определяющий такие физико-технические параметры, как текучесть, сыпучесть и реакционная активность, представляет собой один из важнейших аспектов, подлежащих углублённому анализу. Как отмечается в литературе, «более мелкие частицы адипината кальция способны выступать в роли более эффективных добавок, чем крупные, так как площадь их поверхности больше и они лучше распределяются в матрице, снижая вероятность агломерации» [3, с. 115–117]. «Это, в свою очередь, способствует улучшению механических характеристик композиций на его основе, включая бетоны и синтетические полимеры. Адипинат кальция, обладая высокой степенью ситообразования, значительно повышает водоудерживающую способность и качество затвердевания, что расширяет его применение в строительных материалах» [4, с. 221–225].

В рамках настоящей работы был проведён гранулометрический анализ синтезированных образцов с использованием лазерного анализатора частиц SALD-2000 (Shimadzu, Япония). Гистограммы распределения по размерам для образцов 1–15 представлены на рисунках 18–32.

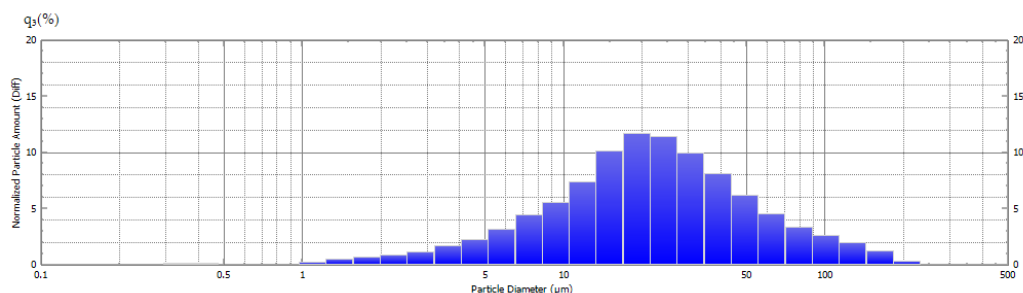


Рисунок 18 – Гистограмма распределения частиц по размерам, образец 1

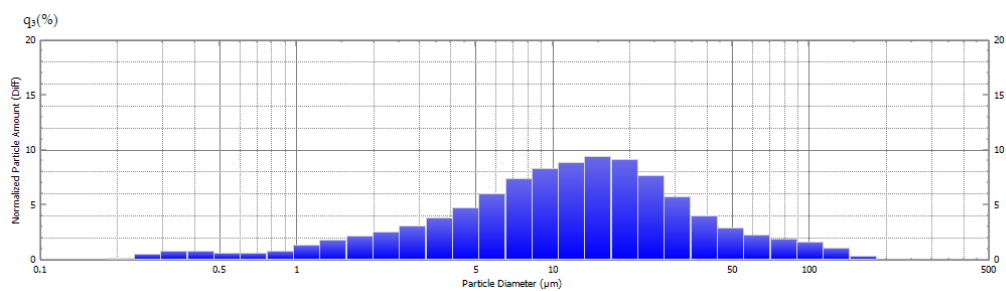


Рисунок 19 – Гистограмма распределения частиц по размерам, образец 2

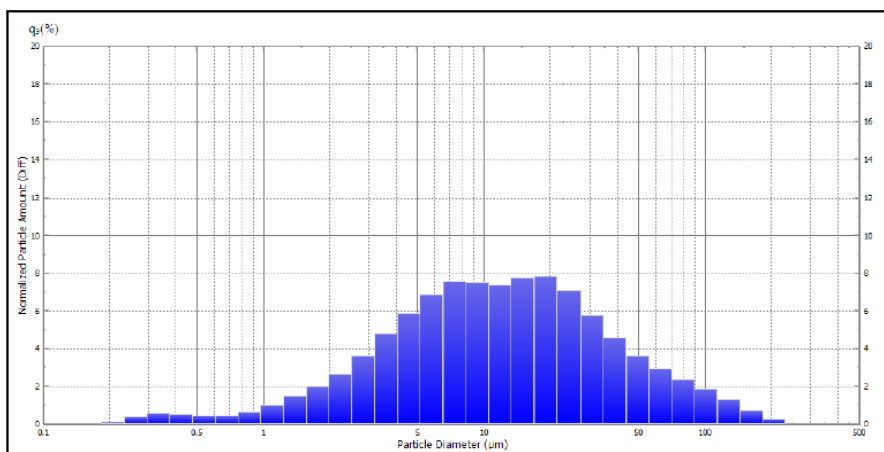


Рисунок 20 – Гистограмма распределения частиц по размерам, образец 3

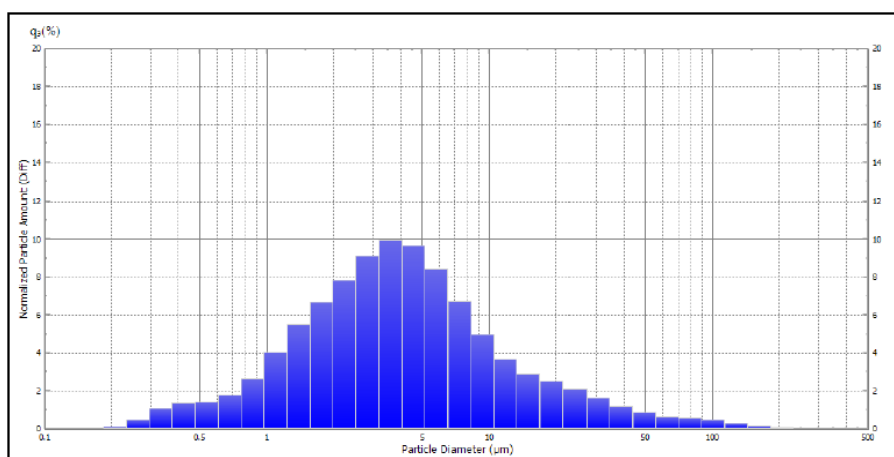


Рисунок 21 – Гистограмма распределения частиц по размерам, образец 4

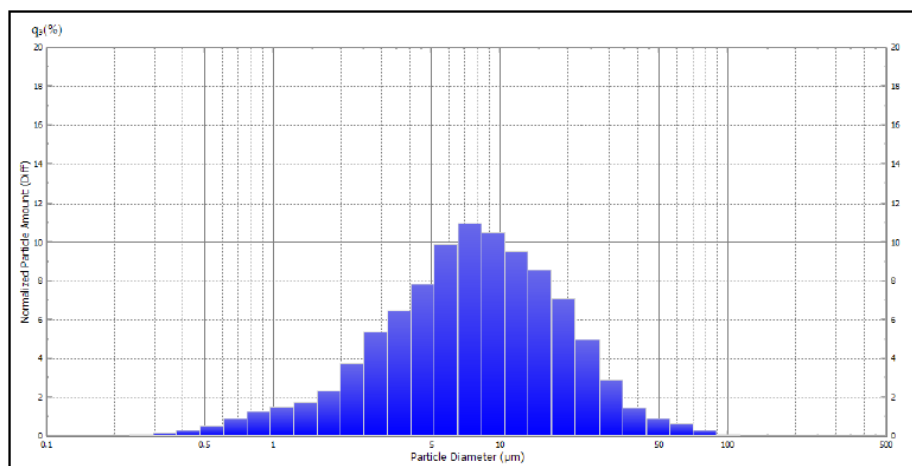


Рисунок 22 – Гистограмма распределения частиц по размерам, образец 5

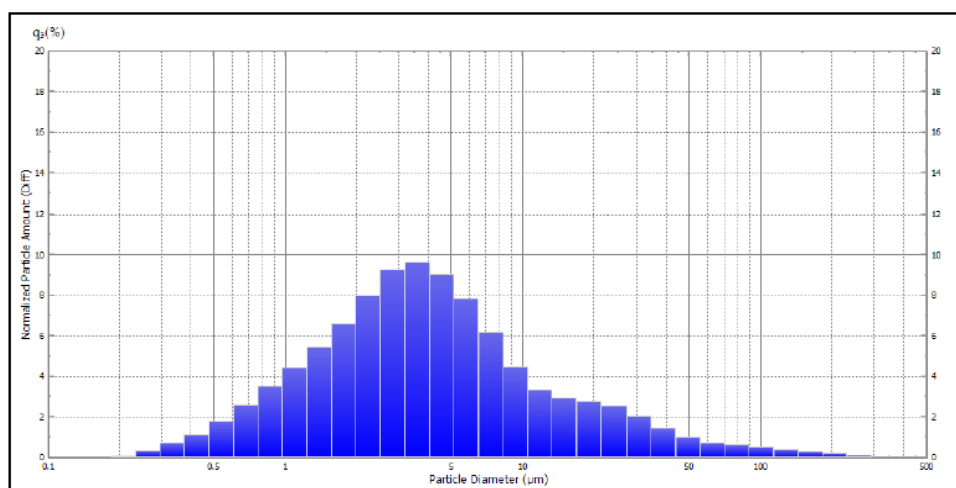


Рисунок 23 – Гистограмма распределения частиц по размерам, образец 6

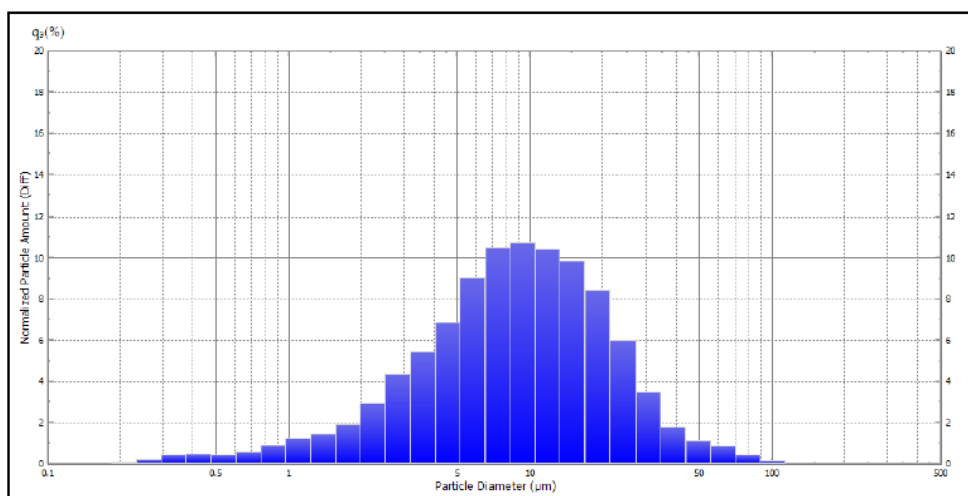


Рисунок 24 – Гистограмма распределения частиц по размерам, образец 7

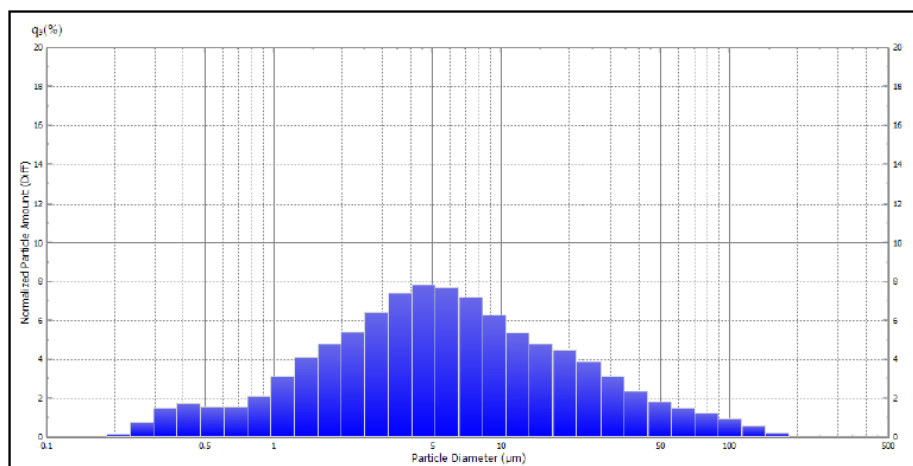


Рисунок 25 – Гистограмма распределения частиц по размерам, образец 8

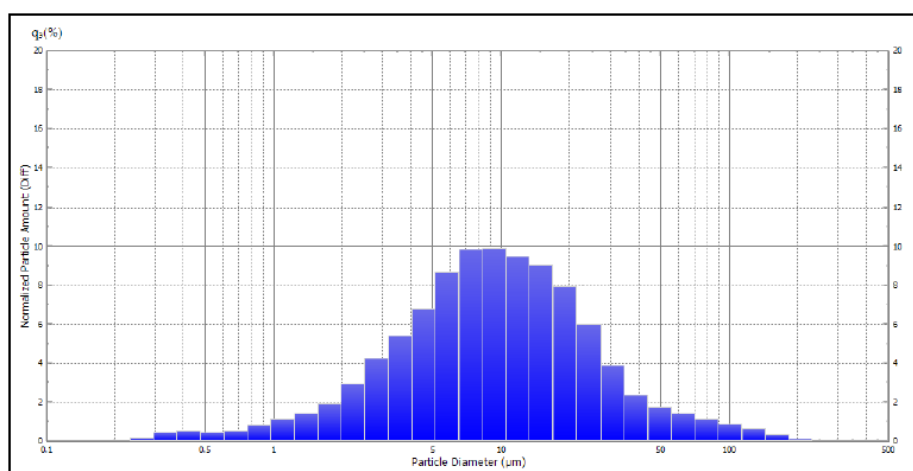


Рисунок 26 – Гистограмма распределения частиц по размерам, образец 9

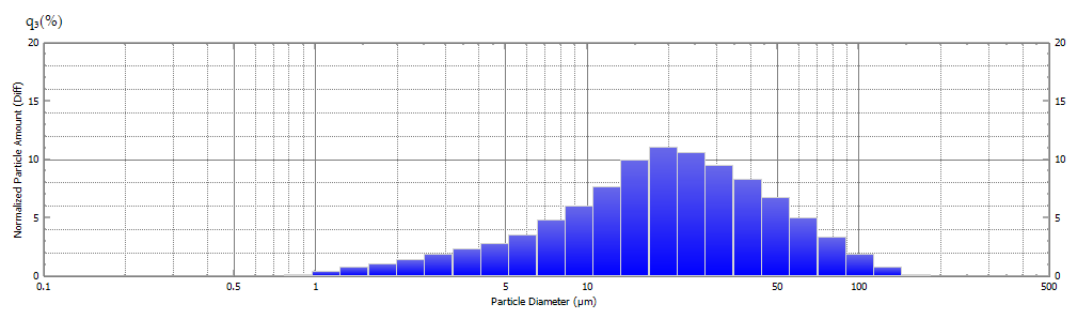


Рисунок 27 – Гистограмма распределения частиц по размерам, образец 10

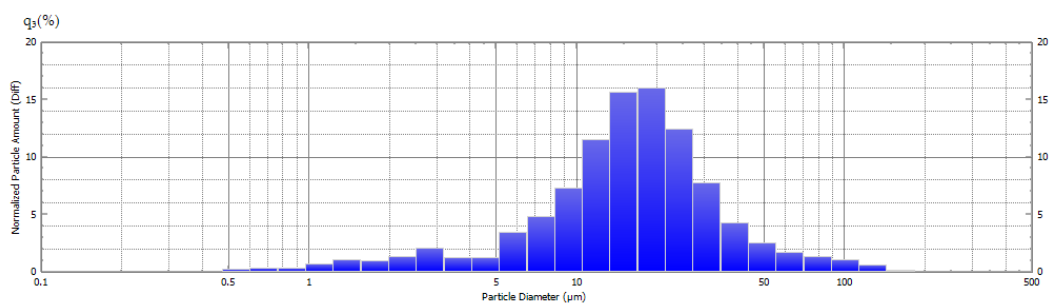


Рисунок 28 – Гистограмма распределения частиц по размерам, образец 11

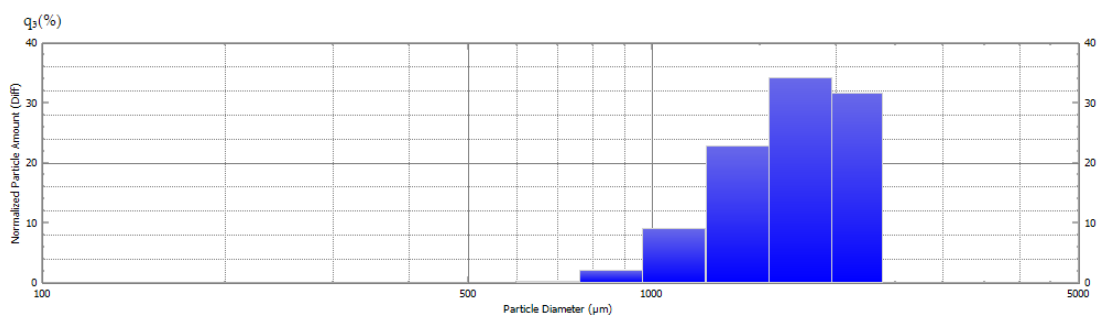


Рисунок 29 – Гистограмма распределения частиц по размерам, образец 12

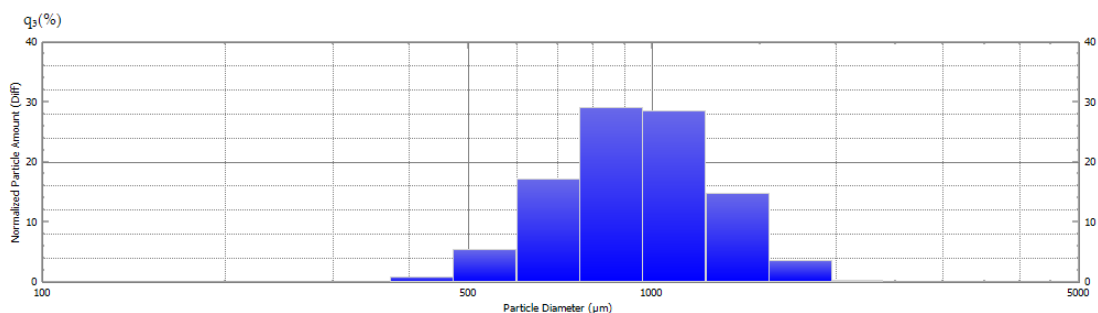


Рисунок 30 – Гистограмма распределения частиц по размерам, образец 13

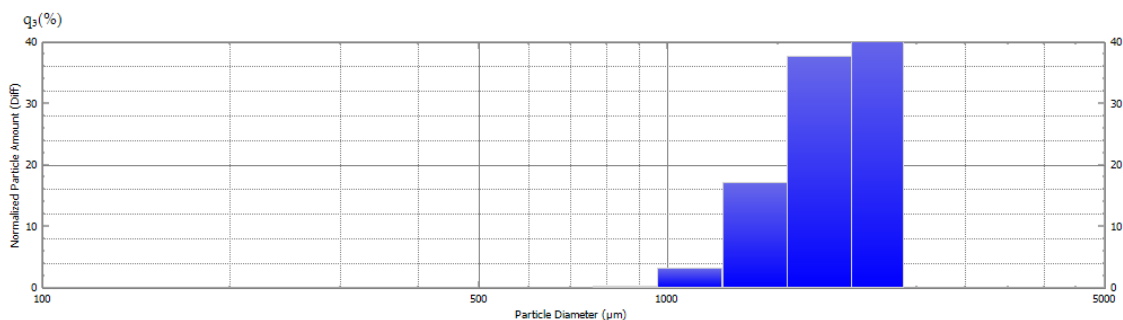


Рисунок 31 – Гистограмма распределения частиц по размерам, образец 14

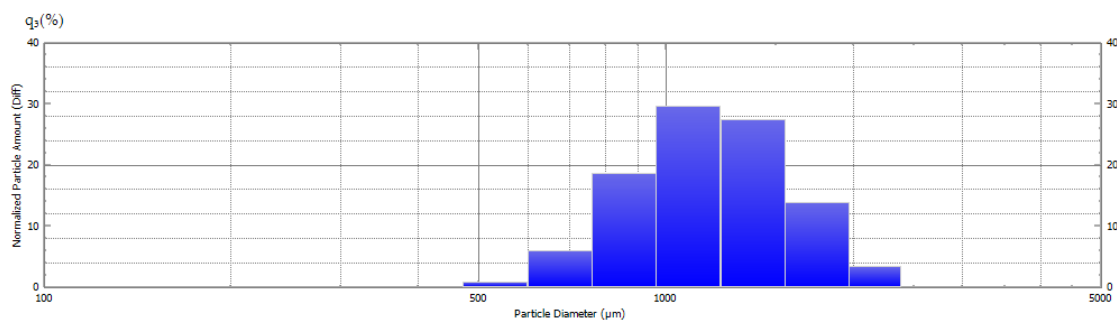


Рисунок 32 – Гистограмма распределения частиц по размерам, образец 15

Результаты определения гранулометрического состава представлены в таблице 6.

Таблица 6 – Гранулометрический состав образцов кальциевых солей адипиновой кислоты

Исследуемый образец	Диаметр частиц, мкм			
	d25	d50	d75	dcp
Образец 1 чистый адипинат кальция	15,649	24,410	39,168	24,578
Образец 2 Из чистого ВКС	5,430	11,897	23,043	10,531
3 (Ca(OH) ₂)	5,216	11,743	25,783	11,274
4 (Ca(OH) ₂ + Al ₂ (SO ₄) ₃)	1,902	3,759	7,439	3,806
5 (CaO + Al ₂ (SO ₄) ₃)	4,131	7,739	14,030	7,286
6 (Ca(OH) ₂ + Al ₂ (SO ₄) ₃ + Al ₂ O ₃ :ZnO)	1,873	3,719	7,812	4,115
7 (CaO + Al ₂ (SO ₄) ₃ + Al ₂ O ₃ :ZnO)	4,759	8,892	15,811	8,168
8 (Ca(OH) ₂ + Al ₂ O ₃ :ZnO)	2,325	5,381	13,272	5,503
9 (CaO + Al ₂ O ₃ :ZnO)	4,844	9,278	17,589	9,014
10 (NH ₂) ₂ CO+ПВС	10,464	19,742	35,672	18,163
11 ПВА	10,517	16,382	24,468	14,962
12 ПВХ (1:100)	1412,009	1734,619	2072,281	1684,426

Продолжение таблицы 6

13 ПВХ (0,5)	769,740	944,609	1162,646	941,233
14 ПВХ (2:100)	1596,189	1869,064	2167,031	1824,505
15 ПМС (1:100)	959,062	1174,691	1454,075	1173,961

Как видно из результатов определения размера частиц наиболее широким распределением частиц по размерам обладает образец 12.

Структура образцов 1, 12, 15 представлена на рисунке 33 (а, б, в соответственно). Образец 1 представляет собой белый порошкообразный осадок. Образцы 12 и 15 представляют собой светло-желтые кристаллы с размерами частиц от 1 мм до 3 мм.

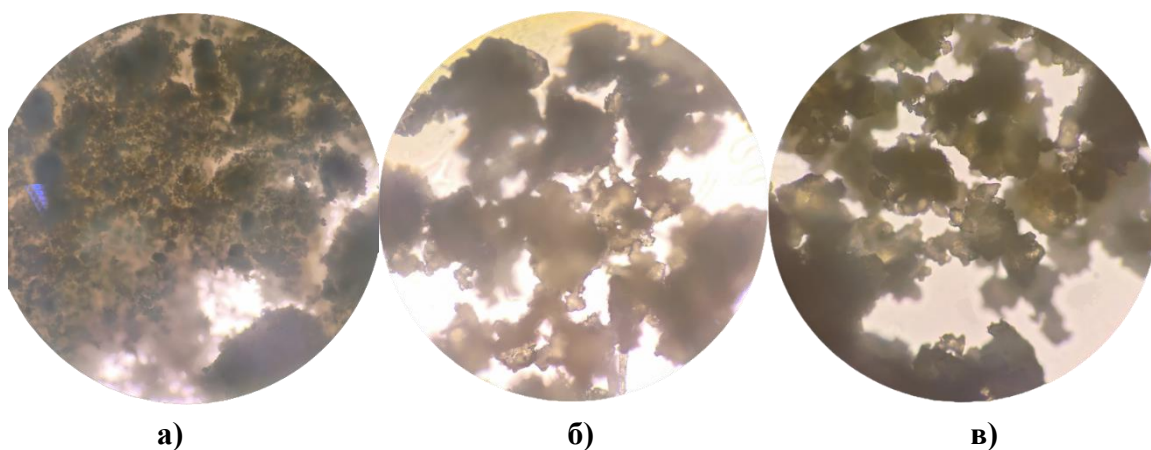


Рисунок 33 – Структура образца 1 (а), образца 12 (б), образца 15 (в)
(увеличение х60)

2.10 Выводы по разделу

В разделе «Экспериментальная часть» представлен анализ исходного сырья – водно-кислого стока, содержащего адипиновую кислоту. Выполнен синтез кальциевых солей адипиновой и янтарной кислот с использованием метода дериватографии.

Изучена термическая стабильность кальциевой соли янтарной кислоты. Согласно данным термического анализа, при нагревании сукцината кальция в диапазоне температур от 188 до 262 °С наблюдается снижение массы на 37,5 %, что связано с удалением воды, выделением CO₂ и образованием ангидрида. При дальнейшем повышении температуры до 500–550 °С потеря массы достигает 60 %, а при нагревании до 650–740 °С – 75 %, что соответствует дальнейшему разложению ангидрида и выделению газообразных продуктов.

Проведены серии экспериментов по каталитическому термолизу кальциевой соли адипиновой кислоты, в ходе которых определены оптимальные условия проведения процесса. Также выполнены опыты по кристаллизации адипината кальция, в результате чего подобраны рациональные составы реакционных смесей. Проведён анализ гранулометрического состава полученных образцов с определением распределения по фракциям.

Заключение

Одной из приоритетных задач современной химической промышленности, в том числе в производстве капролактама, является углублённая переработка сырья, его наиболее полное использование, а также повышение эффективности утилизации образующихся отходов.

В работе предложены методы квалифицированной переработки водно-кислого стока методами каталитического термолиза и кристаллизации. Проведены качественные и количественные анализы полученных продуктов. Подобраны оптимальные условия проведения термолиза и кристаллизации для достижения наибольшего выхода продукта.

Водно-кислые стоки (ВКС) образуются на стадии промывки реакционной массы водой после извлечения капролактама. Наиболее распространённым методом их утилизации является сжигание. Однако в состав этих стоков входят значительные количества кислородсодержащих побочных соединений, в частности адипиновая кислота – ценное химическое сырьё.

Термолиз солей адипиновой кислоты позволяет получать новые соединения, такие как циклопентанон и циклопентен.

Метод переработки ВКС с получением кальциевых солей позволяет формировать как смеси солей в жидкой или эмульсионной форме, так и кристаллизованные продукты, которые поддаются дальнейшему разделению. Это создаёт предпосылки для комплексной переработки с извлечением товарных веществ.

Существуют разнообразные методы выделения компонентов из ВКС, которые находят применение в различных секторах промышленности. Среди них особый интерес представляют технологии, обеспечивающие экономически эффективную переработку с выделением кальциевых солей адипиновой кислоты в товарной чистоте, а также одновременным извлечением таких побочных продуктов, как циклогексанон и циклогексанол.

Список используемой литературы и используемых источников

1. Айнштейн В. Г. Общий курс процессов и аппаратов химической технологии. – М.: Логос, 2017. – 1761 с.
2. База структурных данных по химии ВИНТИ РАН: официальный сайт. – Москва. – Обновляется ежемесячно. – URL: <http://www.viniti.ru/products/bd-sd/> (дата обращения: 29.01.2025).
3. Березин, И.В. Окисление циклогексана / И.В. Березин, Н.М. Эмануэль, Е.Т. Денисов. – Изд. МГУ, 2018. – 456 с.
4. Бесков В. С. Общая химическая технология.– М.: Академкнига, 2005. – 452 с.
5. Вагафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей/ Н.Б. Варгафтик. 2-е издание, переработанное и дополненное. – М.: Наука, 2009. – 721 с
6. Валеев Я.Х. Термопревращения солей алифатических карбоновых кислот
7. Васильев А.В., Гриненко Е.В., Щукин А.О., Федулина Т.Г.. Инфракрасная спектроскопия органических и природных соединений: Учебное пособие. СПб.: СПбГЛТА, 2007, 54 с.
8. 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.
9. Денисов, Е.Т. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе / Е.Т. Денисов, Н.М. Эмануэль, З.К. Майзус.— М., «Наука», 2021. — 274 с.
10. Ершов, Б.А. Спектроскопия ЯМР в органической химии: Учеб.пособие / Б.А. Ершов. – СПб., Издательство С.-Петербургского университета. 2013. –264 с.
11. Институт права и национальной безопасности. Научные базы данных: официальный сайт. – Москва. – Обновляется ежемесячно. – URL:

<https://ilns.ranepa.ru/elektronnye-resursy/nauchnye-bazy-dannykh.php> (дата обращения: 29.01.2025).

12. Капролактам ТС: официальный сайт. – г.Дзержинск. – Обновляется ежедневно. – URL: <http://pav-ts.ru/> (дата обращения: 29.01.2025).

13. Ким С. Куда текут адипиновые реки. The Chemical Journal. № 10.2008. – 36-39 с.

14. 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.

15. КуйбышевАзот: официальный сайт. – г.Тольятти. – Обновляется ежедневно. – URL: <https://www.kuazot.ru> (дата обращения: 29.01.2025).

16. Кутепов А. М. Общая химическая технология. – М.: Академкнига, 2003. – 528 с.

17. Лашинский А.А. Основы конструирования и расчеты химической аппаратуры / А.А. Лашинский, А.Р. Толчинский. – Л.: Машиностроение, 2012. – 752 с.

18. Леванова С. В. Синтез сложных эфиров из жидких отходов производства капролактама // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2006. № 1. – С. 95-100.

19. Леванова С. В. Синтез сложных эфиров из жидких отходов производства капролактама: дис. ... канд.хим.наук. – Самара, 2005 – 6 с.

20. Лейтес И. Л. Теория и практика химической энерготехнологии. – М.: Химия, 1988. – 279 с.

21. Мухленов И.П., Горштейн А.Е., Тумаркина Е.С., Кузичкин Н.В. Основы химической технологии; под редакцией И. П. Мухленова. – 3-е изд. – М.: Высшая школа, 1983. – 345 с.

22. Научная библиотека ИГУ: официальный сайт. – г.Иркутск. – Обновляется ежемесячно. – URL: <https://>

http://library.isu.ru/ru/resources/scien_resources/russian/viniti.html (дата обращения: 29.01.2025).

23. Научная электронная библиотека: официальный сайт. – Москва, 1999. – URL: <https://elibrary.ru> (дата обращения: 29.01.2025).

24. Обзор рынка адипиновой кислоты в СНГ. М., ООО «ИНФОМАЙН РЕСЕЧ», 2006. 62 с.

25. Овчинников В. И. Производство капролактама. – М.: Химия, 1977. – 264 с.

26. Овчинников В.И., Ручинский В.П. Производство капролактама. М.: Химия, 2011. – 264 с.

27. Орлова Д. Д., Цветкова И.В. Кристаллизация и каталитический термолиз карбоновых и дикарбоновых кислот / материалы II Всероссийского конкурса научных статей студентов и аспирантов, посвященного 165-летию со дня рождения Н. С. Курнакова, в рамках конференции «Неделя науки – 2025» ОГУ имени И. С. Тургенева (Орел, 14 апреля 2025 г.). 2025. – с. 5-9

28. - Орлова Д.Д., Исследование процесса пиролиза сукцината кальция. // Сборник материалов XII Межвузовской конференции научных работ студентов имени члена корреспондента АН СССР Александра Александровича Яковкина (с международным участием), 15 ноября 2023 года. - СПб.: Типография «Дуит», 2023. – 20-21 с;

29. Орлова Д.Д., Получение кальциевых солей на основе побочных продуктов производства капролактама. // Экология России и сопредельных территорий : Материалы XXVII Междунар. экол. студ. конф. / Новосиб. гос. ун-т. – Новосибирск : ИПЦ НГУ, 2024 – 66 с.

30. Павлов К. Ф. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии. – Ленинград: Химия, 1987. – 568 с.

31. 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).

32. Платэ А.Ф., Синтез органических препаратов. Сборник 4, М.: Иностранная литература, 1953. – 659 с.
33. Платэ, А.Ф., Синтез органических препаратов. Сборник 1 / А.Ф. Платэ, М.: Иностранная литература, 1999. – 655 с.
34. Реферативно-библиографические базы данных ВИНТИ по естественным наукам: официальный сайт. – Москва. – Обновляется ежемесячно. – URL: <https://www.chem.msu.ru/rus/library/rusdb.html> (дата обращения: 29.01.2025).
35. 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.
36. Садивский С. Я. К вопросу о качестве капролактама и полиамида // Российский химический журнал. – 2006. № 3. – С. 54-58.
37. Система термического анализа TA-60WS. Корпорация Шимадзу, Киото, Япония. 20120. 52с.
38. Соколова А.А., 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.
39. Сумарченкова И. А. Изучение методов переработки отходов производства капролактама: дис. ...канд.хим.наук: 02.00.13/Сумарченкова Ирина Александровна; науч.рук. С.В. Леванова; СамГТУ – Самара, 2005 – 28 с.
40. Т.И. Когай, Н.Ю. Васильева. Синтез, очистка и идентификация органических соединений: методические указания/Краснояр.гос.ун-т; Красноярск, 2005. – 90с.
41. 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.

42. Тимофеев В. С. Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза. – М.: Высшая школа, 2003. – 536 с.

43. Фурман М.С., Рунов А.П., Шейнкер Л.Н. Циклогексан. – М.: Химия, 1974. – 240 с.

44. 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.

45. 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.

46. 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.

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

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

49. 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.

50. H. Kwart, K. King, in *The Chemistry of Carboxylic Acids and Esters* (Ed.: Saul Patai), John Wiley & Sons, London, 1969, pp. 362–370.
51. 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.
52. Manufacturing process of Caprolactam [Электронный ресурс].
53. National Library of Medicine National Center for Biotechnology Information (Caprolactam) [Электронный ресурс].
54. 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.
55. 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.
56. RU2681195C1 Method for obtaining adipinic acid concentrate and sodium alkali from alkaline wastewater from caprolactam production facilities [Электронный ресурс]
57. 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.
58. 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].
59. 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.