

ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

DOI: 10.26730/1999-4125-2020-1-56-60

УДК 542.06, 542.63, 542.67, 66.065.5, 661.743.3

СПОСОБ ИЗВЛЕЧЕНИЯ АДИПИНОВОЙ КИСЛОТЫ И ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ВОДНО-КИСЛОГО СТОКА ПРОИЗВОДСТВА КАПРОЛАКТАМА

METHOD FOR REMOVING ADIPIC ACID AND USING AQUEOUS-ACIDIC EFFLUENT OF CAPROLACTAM PRODUCTION

Егоров Анатолий Игоревич,
аспирант, e-mail: egorov_tol@mail.ru
Anatolii I. Egorov, postgraduate, e-mail: egorov_tol@mail.ru

Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева, 650000, Россия,
г. Кемерово, ул. Весенняя, 28
T.F. Gorbachev Kuzbass State Technical University, 28, street Vesennaya, Kemerovo, 650000,
Russian Federation

Аннотация:

Одной из важнейших целей предприятия является уменьшение выбросов в атмосферу загрязняющих веществ и переработка побочных продуктов, образующихся при производстве продукции. Извлечение адипиновой кислоты из стоков позволяет снизить выбросы в атмосферу и получить прибыль за счет получения нового вида сырья. Адипиновая кислота – наиболее важная дикарбоновая кислота, полученная в промышленном масштабе. Спрос на нее увеличивается с каждым годом из-за увеличения сфер применения.

Целью работы является извлечение адипиновой кислоты из водно-кислого стока производства капролактама для получения товарного продукта.

В статье описаны основные методы утилизации водно-кислого стока и способы использования адипиновой кислоты. Представлены методы выделения адипиновой кислоты из водно-кислого стока производства капролактама.

На основании экспериментальных данных определены условия, при которых выделяется адипиновая кислота хорошего качества.

Установлено, что при выпаривании, изогидрической кристаллизации и перекристаллизации получается адипиновая кислота, которая может быть использована в дальнейшем как сырье для получения комплексных соединений. Проведены эксперименты по определению растворимости в воде и этиловом спирте, а также проведен сравнительный ИК-спектральный анализ образцов и адипиновой кислоты марки «ч».

Ключевые слова: водно-кислый сток, утилизация, пластификатор, адипиновая кислота, изогидрическая кристаллизация.

Abstract:

One of the most important goals of the enterprise is to reduce emissions of pollutants into the atmosphere and process by-products from the production process. Extraction of adipic acid from effluents allows to reduce atmospheric emissions and make a profit due to a new type of raw material. Adipic acid is the most important dicarboxylic acid obtained on an industrial scale. Demand for it is increasing every year due to the increase in areas of application.

The aim of the work is to extract adipic acid from the aqueous-acidic effluent of caprolactam production to obtain a marketable product.

The article describes the main methods of using adipic acid and methods of disposal of aqueous-acidic effluent. Methods for the isolation of adipic acid from an aqueous-acidic effluent of caprolactam production are presented.

Based on the experimental data, the conditions are determined under which good quality adipic acid is released.

It was found that during evaporation, isohydric crystallization and recrystallization, adipic acid is obtained, which can be used in the future as a raw material for the preparation of complex compounds. Experiments were carried out to determine the solubility in water and ethanol, and a comparative IR spectral analysis of samples and adipic acid of the brand "h" was carried out.

Key words: aqueous-acidic effluent, utilization, plasticizer, adipic acid, isohydric crystallization.

При производстве капролактама на КАО «Азот» города Кемерово образуются водно-кислые стоки (ВКС). Методом переработки ВКС является сжигание в агрегате для термического обезвреживания отходов производства капролактама с образованием кальцинированной соды.

Возможными вариантами использования ВКС является:

- получение пластификаторов;
- извлечение дикарбоновой кислоты (например, адипиновой кислоты (АК)).

Для придания полимерам специфических свойств (морозостойкости, эластичности и т. п.) применяют пластификаторы. Одним из способов получения пластификаторов является переработка диэфиров карбоновых кислот [1-3]. Такие пластификаторы используются при производстве ПВХ-композиций, резины, пленок, полистирола. К ним применяются особые требования:

- должны быть нетоксичными;
- должны совмещаться с полимером;
- должны обладать высокой химической стойкостью;
- должны быть стойкими к экстракции водой, маслами, жирами и моющими средствами, а также к действию радиации, света, нагревания, плесени [4, 5].

АК (гександиовая, $C_6O_4H_{10}$) — кристаллическое органическое твердое вещество (в кристаллической форме она бесцветна; в виде порошка она является белой) [6].

До 70% от мирового объема производства АК используется в производстве волокна нейлона 66. Кроме этого, она используется в производстве некоторых низкотемпературных синтетических

смазочных масел, синтетических волокон, шпаклевок, полиуретановых смол, пластификаторов, а также как основной компонент различных средств для удаления накипи. АК также используется в пищевой, фармацевтической и в полиграфической промышленности [7].

Предлагаемые методы извлечения АК из ВКС основаны на разных физико-химических свойствах кислот, присутствующих в стоке. Их можно разделить на две группы:

1) извлечение концентрированного раствора дикарбоновых кислот, содержащего АК в виде смеси спиртовых эфиров;

2) извлечение АК из ВКС различными органическими растворителями [8].

Для извлечения АК из ВКС в настоящее время можно рассматривать возможность использования следующих способов: двухстадийного окисления пероксидом водорода [9]; метилирования с изогидрической кристаллизацией [10, 11]; смешивание водно-кислого и щелочного стоков [12, 13]. Все эти способы являются энергоемкими из-за большого количества единиц технологического оборудования и применения вспомогательных веществ (пероксид водорода, метиловый спирт).

Цель данной работы заключается в извлечении из ВКС АК, соответствующей нормативным требованиям, и снижении себестоимости продукции за счет уменьшения количества технологических операций, что ведет к снижению энергозатрат.

Экспериментальная часть

Образцы ВКС производства капролактама отобраны в отделении «Окисление» перед подачей

Таблица. 1. Содержание кислот в ВКС производства капролактама
Table. 1. The acid content in aqueous-acidic effluent production caprolactam

Наименование кислоты	Содержание, мас. %
адипиновая	8,2
глутаровая	6,2
щавелевая	2,8
янтарная	2,1
малоновая	0,8
капроновая, каприловая и каприновая	0,5
уксусная и муравьиная	0,3
пропионовая и изомасляная	0,3
валериановая	0,1

Таблица. 2. Содержание кислот в образце АК после выпаривания
Table. 2. The acid content in the sample adipic acid after evaporation

Наименование кислот	Содержание, мас. %
адипиновая	75,65
изовалерьяновая, изомаляновая и пропионовая	5,24
каприновая	4,42
глутаровая	3,10
малоновая	2,12
янтарная	1,32
каприловая	1,29
валерьяновая	0,32
капроновая	0,23
щавелевая	0,19
муравьиная и уксусная	0,04

их в цех, где стоки сжигаются. Определен состав ВКС (методом газо-жидкостной хроматографии). В табл. 1 представлено содержание кислот в ВКС производства капролактама.

ВКС нагревали при перемешивании до температуры 95-100°C в нижней части колбы и поддерживали температуру регулированием подачи «свежего» водно-кислого стока или отводом ВКС из нижней части. После нагревания часть ВКС направлялась на охлаждение при комнатной температуре. В результате охлаждения выпадали кристаллы, которые отфильтровывали, сушили и направляли на газо-жидкостную хроматографию для определения состава стока. Содержание кислот в образце после нагревания представлено в табл. 2 [14].

ВКС из нижней части поступал на охлаждение (до 8°C), где перемешивался. В процессе охлаждения начинали выпадать белые кристаллы, которые отфильтровывали. После фильтрования часть кристаллов поступала на сушку при температуре 90-95°C.

Массовая доля АК составила 97,9±0,1 мас. %. Другая часть кристаллов поступала на перекристаллизацию в дистиллированной воде. Перекристаллизация кристаллов проводилась при тех же условиях, что и кристаллизация. В этом случае содержание АК в кристаллах увеличивалось до 99,5±0,3 мас. % [15, 16].

Результаты и обсуждение

В результате нагревания при перемешивании до температуры 95-100°C и затем охлаждения до 8°C образуются белые кристаллы. Они малорастворимы в воде при 25±0,5°C и хорошо растворимы в этиловом спирте.

ИК-спектры адипиновой кислоты марки «ч» (1) и образца (2) снимали на ИК-Фурье-спектрометре Cary 630 FTIR фирмы Agilent в интервале 4000-650 см⁻¹ в матрице KBr. Основные частоты поглощений соединений (ν , см⁻¹):

(1): 2962 (сл.), 2923 (сл.), 2879 (сл.), 2666 (сл.),

1690 (с.), 1466 (сл.), 1433 (сл.), 1411 (ср.), 1360 (сл.), 1277 (с.), 1193 (с.), 1048 (сл.), 919 (ср.), 741 (сл.), 696 (сл.).

(2): 2951 (сл.), 2879 (сл.), 2661 (сл.), 1690 (с.), 1466 (сл.), 1411 (ср.), 1360 (сл.), 1277 (с.), 1193 (с.), 1048 (сл.), 925 (ср.), 741 (сл.), 691 (сл.).

В ИК-спектрах 1, 2 характерные полосы поглощения при 1690 и 1466 см⁻¹ свидетельствуют о присутствии карбонильной группы. Полосы поглощения при 2962, 2879 (1) и 2951, 2879 см⁻¹ (2) можно отнести к асимметричным и симметричным валентным колебаниям C-H групп -CH₂.

Выводы

В результате извлечения АК из ВКС производства капролактама получена адипиновая кислота хорошего качества (99,5±0,3 мас. %).

Установлено, что при использовании технологических операций – выпаривании, изогидрической кристаллизации и перекристаллизации – получается адипиновая кислота, которая может быть использована в дальнейшем как сырье (в том числе для получения комплексных соединений).

Данный способ извлечения АК из ВКС приводит к уменьшению количества технологических операций и не требует введения вспомогательных веществ (пероксид водорода, метиловый спирт), что ведет к снижению энергозатрат и себестоимости.

Благодарности

Автор выражает благодарность за помощь в проведении: ИК-спектрального анализа зав. кафедрой «Химии, технологии неорганических веществ и наноматериалов», к.х.н., доц. Черкасовой Е. В.; газо-жидкостной хроматографии зав. кафедрой «Технологии органических веществ и нефтехимии», к.х.н., Пучкову С. В. и зав. ЦЗЛ КАО «Азот» Прониной С. В.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пат. 1216844, Великобритания, МКИ С07С 51/42. Purification process / W. Bowyer, M. G. R. Carter, F. G. Jeffers. – № 34393; заявл. 26.07.1967; опубл. 23.12.1970.
2. Пат. 1511438, Великобритания, МКИ С07С 69/34. Treatment of residues from the oxidation process for the preparation of adipic acid / D.F. Cadogan; ICI LTD. – № 14759/76; заявл. 12.04.1976; опубл. 17.05.1978.
3. Синтез сложных эфиров из жидких отходов производства капролактама / С.В. Леванова [и др.] // Российский химический журнал. – 2006. – Т. L. – № 3. – С. 37-41.
4. Барштейн Р.С. Пластификаторы для полимеров / Р.С. Барштейн, В.И. Кирилович, Ю.Е. Носовский. – М.: Химия, 1982. – 200 с.
5. Вихарева И.Н. Синтез и свойства сложных эфиров адипиновой кислоты / И.Н. Вихарева [и др.] // Башкирский химический журнал. – 2019. Т. 26. – № 2. – С. 33-36. DOI: 10.17122/bcj-2019-2-33-36.
6. Петров А.А. Органическая химия: Учебник для вузов / А.А. Петров, Х.В. Бальян, А.Т. Трошенко. – СПб.: Иван Федоров, 2002. – 624 с.
7. Филимонов А. Ситуация на мировом рынке адипиновой кислоты в 2000-2005 гг. // The Chemical Journal. – 2005. № 8. – С. 52-53.
8. Фрейдлин Г.Н. Алифатические дикарбоновые кислоты. – М.: Химия, 1978. – 263 с.
9. Глазко И.Л. Методы химической ремидации в процессах переработки многотоннажных отходов производств капролактама и изопрена. Создание промышленных кластеров / И.Л. Глазко, С.В. Леванова, Ю.А. Дружинина // – Самара: Самар. гос. техн. ун-т; – 2014 – 201 с.
10. Пат. 2560156, США, МКИ С07С 51/493. Method of separating carboxylic acids resulting from the liquid phase oxidation of oleic acid / R.M. Cavanaugh, R.H. Weir; E.I. du Pont de Nemours and Company. – № 792600; заявл. 18.12.1947; опубл. 10.07.1951.
11. Оборудование для переработки кислых стоков производства капролактама [Электронный ресурс] // Химическое машиностроение. Режим доступа: <http://etma-tech.ru/index.php/khimicheskoe-mashinostroenie/18-oborudovanie-dlya-pererabotki-kislykh-stokov-proizvodstva-kaprolaktama>. – [23.03.20].
12. А. с. 355153, СССР, МКИ С07С 55/14, С07С 51/00. Способ выделения карбоновых кислот из отходов производства капролактама / З.Н. Рассказова, Р.С. Сафин, Л.М. Першина. – Опубл. в Б.И., 1972. – № 31.
13. Пат. 2681195, Российская Федерация, МКИ С25В 1/16; С07С 55/14; С01Д 1/40; В01Д 61/44. Способ получения концентрата адипиновой кислоты и натриевой щелочи из щелочных стоков производства капролактама / Б.С. Реморов, И.П. Чулков, Е.М. Вижанков; заявитель и патентообладатель ФАУ "25 Гос. НИИ химмотологии МО РФ". № 2018118579; заявл. 21.05.2018; опубл. 04.03.2019. – Бюл. № 7.
14. Егоров А.И. Извлечение адипиновой кислоты из водно-кислого стока производства капролактама // Новые технологии рециклинга отходов производства и потребления: материалы сборника международной научно-технической конференции, Минск, 19-21 октября 2016 г. – Минск: БГТУ, 2016. – С. 281-284.
15. Сивачев Е.Л. Использование стоков производства капролактама / Е.Л. Сивачев, А.И. Егоров // Экологические проблемы промышленно развитых и ресурсодобывающих регионов: пути решения: материалы сборника II Всероссийской молодежной научно-практической конференции, Кемерово, 21-22 декабря 2017 г. – Кемерово: КузГТУ, 2017. – С. 343.1-343.4.
16. Егоров А.И. Использование водно-кислого стока производства капролактама // материалы сборника X Всероссийской научно-практической конференции молодых ученых с международным участием «Россия молодая», Кемерово, 24-27 апреля 2018 г. – Кемерово: КузГТУ, 2018. – С. 53404.1-53404.4.

REFERENCES

1. Bowyer W. Purification process / W. Bowyer, M. G. R. Carter, F. G. Jeffers. Patent GB, no. 1216844. 1970.
2. Cadogan D.F. Treatment of residues from the oxidation process for the preparation of adipic acid. Patent GB, no. 1511438. 1978.
3. Levanova S.V. Synthesis of esters from liquid wastes of caprolactam production / S.V. Levanova, V.I.

Gerasimenko, I.L. Glazko, A.B. Sokolov, I.A. Sumarchenkova, A.V. Kanaev. Russian chemical journal. 2006. Vol. L. № 3. P. 37-41.

4. Barshteyn R.S. Plasticizers for polymers / R.S. Barshteyn, V.I. Kirilovich, Ju.E. Nosovskij. Moscow: Chemistry, 1982. 200 p.

5. Vikhareva I.N. Synthesis and Properties of Esters of Adipic Acid / I.N. Vikhareva, E.A. Buylova, D.R. Gatiyatullina, V.R. Arslanov, D.A. Gilem'yanov, A.K. Mazitova. Bashkir Chemical Journal. 2019. Vol. 26. № 2. P. 33-36. DOI: 10.17122/bcj-2019-2-33-36.

6. Petrov A.A. Organic chemistry: Textbook for high schools / A.A. Petrov, Kh.V. Bal'yan, A.T. Troshchenko. Saint-Petersburg.: Ivan Fodorov, 2002. 624 p.

7. Filimonov A. The situation on the world market of adipic acid in 2000-2005. The Chemical Journal. 2005. no. 8. – P. 52-53.

8. Frejdlin G.N. Aliphatic dicarboxylic acids. Moscow: Chemistry, 1978. 263 p.

9. Glazko I.L. Methods of chemical remediation in the processing of large-tonnage wastes of caprolactam and isoprene production. Creation of industrial clusters / I.L. Glazko, S.V. Levanova, Yu.A. Druzhinina. Samara: Samar. state tech. un-t. 2014. 201 p.

10. Cavanaugh R.M. Method of separating carboxylic acids resulting from the liquid phase oxidation of oleic acid / R.M. Cavanaugh, R.H. Weir; E.I. du Pont de Nemours and Company. Patent USA, no. 2560156. 1951.

11. Equipment for the processing of acidic effluent from caprolactam production [Electronic resource]. Chemical engineering. URL: <http://etma-tech.ru/index.php/khimicheskoe-mashinostroenie/18-oborudovanie-dlya-pererabotki-kislykh-stokov-proizvodstva-kaprolaktama>. – [accessed: 05.03.20].

12. Rasskazova Z.N. Method for the release of carboxylic acids from caprolactam production waste / Z.N. Rasskazova, R.S. Safin, L.M. Pershina. USSR c. a., 355153. 1972. no. 31.

13. Remorov B.S. A method of obtaining a concentrate of adipic acid and sodium alkali from alkaline effluents of caprolactam production / B.S. Remorov, I.P. Chulkov, E.M. Vizhankov. Patent RF, 2018118579. 2019. no. 7.

14. Egorov A.I. Extraction of adipic acid from the aqueous-acidic effluent of caprolactam production. Novye tehnologii reciklinga othodov proizvodstva i potreblenija: materialy mezhdunarodnoj nauchno-tehnicheskoy konferencii, Minsk, 19-21 oktjabrja 2016 g. Minsk: BSTU. 2016. P. 281-284.

15. Sivachev E.L. Use of caprolactam production effluents / E.L. Sivachev, A.I. Egorov. Jekologicheskie problemy promyshlenno razvityh i resursodobyvajushhih regionov: puti reshenija: materialy II Vserossijskoj molodezhnoj nauchno-prakticheskoy konferencii, Kemerovo, 21-22 dekabrja 2017 g. Kemerovo: KuzSTU. 2017. P. 343.1-343.4.

16. Egorov A.I. The use of aqueous-acidic effluent of caprolactam production. materialy sbornika X Vserossijskoj nauchno-prakticheskoy konferencii molodyh uchenyh s mezhdunarodnym uchastiem «Rossija molodaja», Kemerovo, 24-27 aprelja 2018 g. Kemerovo: KuzSTU. 2018. P. 53404.1-53404.4.

Поступило в редакцию 05.05.2020

Received 05 May 2020