

УДК 628.54

Оптимизация стадии дистилляции капролактама

И. Л. Глазко, С. В. Леванова, А. В. Канаев, С. С. Сабитов, Г. Г. Петров, Е. А. Носикова

ИЛЬЯ ЛЕОНИДОВИЧ ГЛАЗКО — кандидат химических наук, доцент Самарского государственного технического университета. E-mail kinterm@samgtu.ru

СВЕТЛАНА ВАСИЛЬЕВНА ЛЕВАНОВА — заслуженный деятель науки РФ, доктор химических наук, профессор, заведующая кафедрой «Технология органического и нефтехимического синтеза» Самарского государственного технического университета.

АЛЕКСАНДР ВАСИЛЬЕВИЧ КАНАЕВ — заместитель начальника производства капролактама ОАО «КуйбышевАзот». E-mail office@kuzot.ru

САЛИХ САГИТОВИЧ САБИТОВ — главный технолог по отходам производства ОАО «КуйбышевАзот».

ГЕННАДИЙ ГРИГОРЬЕВИЧ ПЕТРОВ — консультант ОАО «КуйбышевАзот».

ЕЛЕНА АЛЕКСАНДРОВНА НОСИКОВА — студентка Самарского государственного технического университета.

По данным экологического мониторинга уровень антропогенной нагрузки на природу в настоящее время остается высоким. Так, степень загрязнения воздушного бассейна в крупных городах и в частности в Самаре и области по ряду таких веществ, как формальдегид, фенол, оксиды азота, аммиак, фтористый водород в 1,1—2,5 раза превышает средний уровень загрязнений по России [1].

Очистка промышленных отходов дает незначительный экологический и социальный эффекты при существенных экономических затратах. Специалисты все более настойчиво ищут пути достижения компромисса — соблюдение природоохранных норм и реализация экономически выгодной химической переработки сырья. В результате можно решить сразу несколько задач: более полно использовать природные ресурсы за счет утилизации промышленных отходов и тем самым уменьшить отрицательное воздействие на окружающую среду, снизить себестоимость основной продукции производства, получать новые необходимые для промышленности продукты. Ряд предложений и технологических решений такого плана разработан применительно к производству капролактама [2—12].

На действующих производствах капролактама образуется значительное количество жидких стоков, не находящихся применения или используемых недостаточно эффективно. Основное количество жидких отходов приходится на стадию дистилляции капролактама-сырца. Кубовый остаток дистилляции, содержащий до 98% капролактама, в настоящее время сжигается. При этом при средней годовой мощности производства капролактама 100 тыс. т теряется до 1100 т/год этого продукта. От условий и четкости проведения дистилляции зависит и количество образующихся примесей, загрязняющих товарный капролактама.

В данной работе представлены результаты изучения вопроса оптимизации стадии дистилляции капролактама и анализ возможности возвращения в технологический процесс кубовых остатков дистилляции с целью сокращения потерь продукта и улучшения его качества.

Стадия дистилляции капролактама является одной из важнейших, отвечающих за качество получаемого товарного продукта (рис. 1).

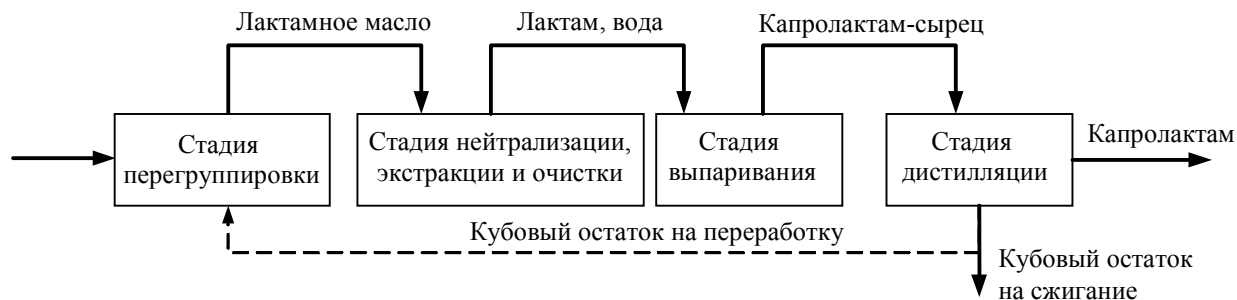


Рис. 1. Последовательность операций выделения и очистки капролактама

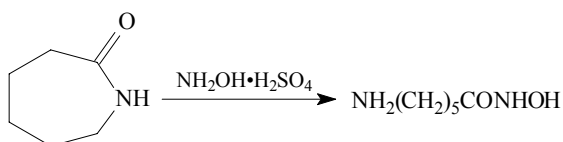
Пунктирной линией показан предлагаемый вариант переработки кубовых остатков дистилляции капролактама

Поиск оптимальных условий дистилляции капролактама

Дистилляцию капролактама проводят в присутствии щелочи, которая подается в лактам-сырец в виде 25%-ного раствора (из расчета от 3 до 80 ммоль NaOH на 1 кг капролактама в зависимости от кислотности лактама-сырца) [13]. Щелочь вводят в основном для связывания ε-аминокапроновой кислоты (продукт гидролиза капролактама) в нелетучую натриевую соль:

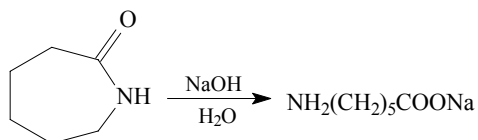


Кроме того, щелочь при температуре 80–100 °С способна разлагать и другие примеси. Основная часть таких примесей — это гидроксамовые кислоты, которые образуются на стадии перегруппировки циклогексаноноксида в капролактаме при взаимодействии последнего с гидросиламинсульфатом, в небольшом количестве присутствующем в продукте перегруппировки:



На стадии дистилляции в щелочной среде гидроксамовые кислоты частично распадаются с образованием гидросиламина, аммиака и воды.

Присутствие щелочи на стадии дистилляции имеет и отрицательные стороны: происходит накопление примесей в реакционной системе при рецикле конденсата сокового пара на стадию дистилляции; при температуре 70–100 °С протекает щелочной гидролиз капролактама, приводящий к потерям целевого продукта [14]:



Для нахождения оптимальных условий проведения процесса дистилляции нами были проведены исследования по двум направлениям:

— определение зависимости степени очистки лактама-сырца от начальной концентрации щелочи и температуры;

— изучение кинетики реакции гидролиза капролактама.

Опыты по определению степени очистки капролактама щелочью от летучих оснований проводили на модельной дистилляционной установке. В перегонную колбу помещали лактам-сырец и расчетное количество 25%-ного раствора гидроксида натрия. Условия дистилляции: температура 70–100 °С, остаточное давление 0,2–0,3 атм, летучие примеси улавливали 0,01 М раствором HCl [15]. Количество отогнанных летучих оснований определяли титриметрическим методом.

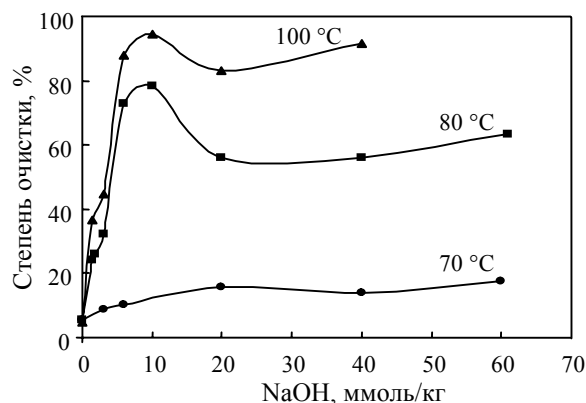


Рис. 2. Зависимость степени очистки капролактама от количества щелочи

Зная содержание капролактама (89,7% масс.) и летучих оснований (1,07 ммоль/кг капролактама) в лактаме-сырце, рассчитывали степень очистки капролактама. Результаты представлены на рис. 2.

Как видно из рис. 2, при температуре 70 °С летучие основания практически не отгоняются; степень очистки при концентрациях NaOH до 60 ммоль/кг составляет не более 18%. При 80 °С приемлемая степень очистки 55–80% достигается при концентрации NaOH более 6 ммоль/кг; при 100 °С даже при концентрации щелочи 3 ммоль/кг степень очистки приближается к 50%. Таким образом, разложение щелочью примесей лучше идет при повышенных температурах.

Проведенные кинетические исследования реакции гидролиза капролактама методом изоляции [16, 17] позволили определить константу скорости гидролиза капролактама и рекомендовать оптимальный режим процесса.

Капролактама-сырец и расчетное количество воды загружали в реактор с мешалкой и обратным холодильником. После растворения капролактама и достижения температуры 70 °С прибавляли твердый NaOH. Через определенный промежуток времени из реакционной массы отбирали пробы, которые анализировали на содержание капролактама на хроматографе «Кристалл-2000». Проведена серия опытов с варьированием начальной концентрации капролактама и щелочи. Результаты опытов приведены на рис. 3.

По экспериментальным данным оценивали наблюдаемые порядки реакции гидролиза по капролактаму, щелочи и воде, а также рассчитывали константу скорости реакции при 70 °С. Порядки реакции по реагентам близки к единице, а константа скорости реакции равна $k = (1,23 \pm 0,08) \cdot 10^{-2} \text{ л}^2/(\text{моль}^2 \cdot \text{ч})$.

Исходя из экспериментальных данных, рассчитали скорость гидролиза капролактама, протекаемого в испарителе в заводских условиях. В основу расчетов положены концентрации реагентов, которые устанавливаются в испарителе при смешении 1000 кг/ч лактама-сырца и 6 кг/ч 25%-ного раствора щелочи (см. рис. 4 и табл. 1).

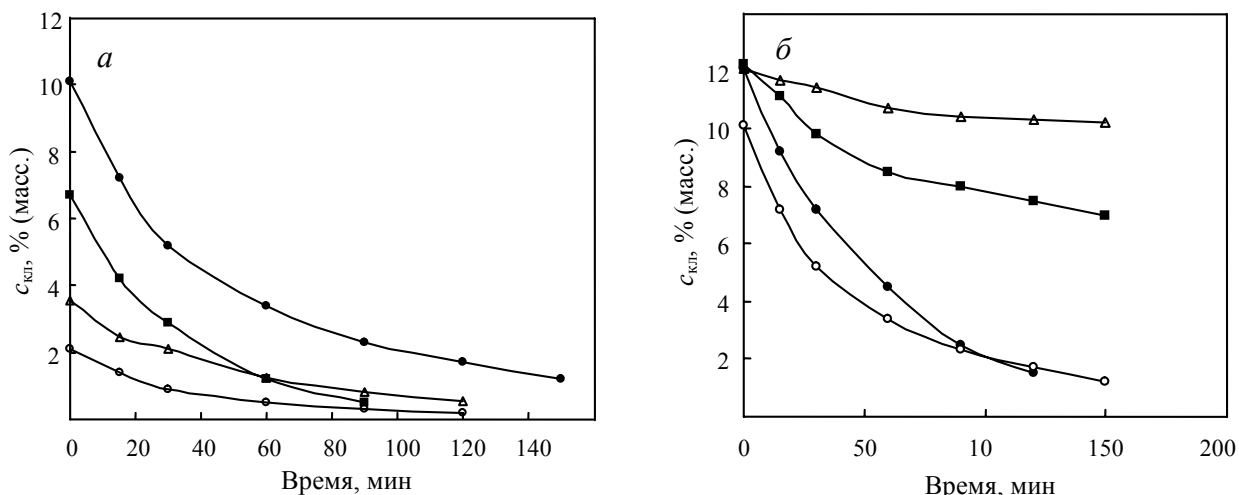


Рис. 3. Изменение во времени концентрации капролактама ($c_{кль}$) в щелочной среде при различной начальной концентрации капролактама (а) и щелочи (б).

Начальная концентрация щелочи: на рис. а — 2,38 моль/л, на рис. б (в моль/л): Δ — 0,21; \blacksquare — 0,85; \bullet — 1,70; \circ — 2,38

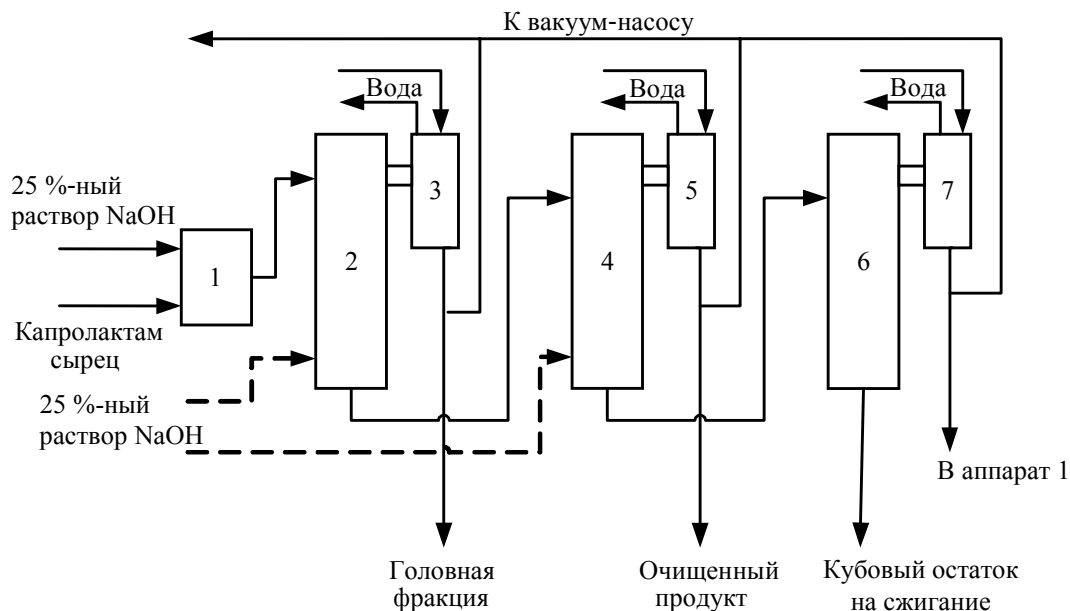


Рис. 4. Схема трехступенчатой дистилляции капролактама:

1 — смеситель; 2, 4, 6 — испарители; 3, 5, 7 — конденсаторы. Пунктиром обозначены предлагаемые места ввода щелочи

Таблица 1

Концентрация реагентов в испарителе (действующая технологическая схема, см. рис. 4)

Компонент	Массовый расход, кг/ч	Концентрация	
		% (масс.)	моль/л
Капролактam	897,0	89,17	7,86
Гидроксид натрия	1,5	0,15	0,04
Вода	107,5	10,67	5,94
Итого	1006,0	100	13,83

Соответственно начальная скорость расходования щелочи составляет

$$r = 1,23 \cdot 10^{-2} \cdot 7,86 \cdot 0,037 \cdot 5,94 = 2,12 \cdot 10^{-2} \text{ моль/(л}\cdot\text{ч)}$$

Таким образом, за время контакта 1 ч более 50% щелочи расходуется на побочную реакцию гидролиза, что приводит к перерасходу щелочи и капролактама, а также к образованию летучих оснований.

Для уменьшения скорости побочной реакции гидролиза предложено подавать щелочь не в смеситель, как принято по действующей схеме, а непосредственно в куб испарителя (см. рис. 4). В этом случае вода из лактама-сырца практически полностью отгоняется в верх-

ней части испарителя, и в аппарате 2 устанавливается уже иная концентрация реагентов (см. табл. 2, значения рассчитаны с учетом концентрации капролактама в конденсате сокового пара — 0,73% масс.).

Таблица 2

Концентрация реагентов в испарителе (оптимизированная технологическая схема)

Компонент	Массовый расход, кг/ч	Концентрация	
		% (масс.)	моль/л
Капролактама	896,4	99,33	8,75
Гидроксид натрия	1,5	0,17	0,04
Вода	4,5	0,5	0,28
Итого	902,2	100	9,06

Начальная скорость расходования щелочи равна:

$$r = 1,23 \cdot 10^{-2} \cdot 8,75 + 0,042 \cdot 0,28 = 0,12 \cdot 10^{-2} \text{ моль/(л·ч)}$$

Таким образом, при подаче раствора щелочи в куб испарителя скорость гидролиза уменьшается почти в 18 раз, что позволяет избежать непроизводительного расхода щелочи и сохранить до 0,3—0,4% капролактама.

Анализ возможности возврата кубовых остатков дистилляции капролактама в процесс

В ГОСТе на капролактама среди прочих показателей качества продукта лимитируются перманганатное число, содержание летучих оснований, окраска 50%-ного водного раствора, температура застывания. В своих исследованиях возможности использования кубовых остатков дистилляции в производстве капролактама мы исходили из следующих рассуждений.

В кубовом остатке может быть примесь, которая, не обладая восстановительными свойствами, не сказывается на перманганатном числе и на цветности водного раствора капролактама, не отгоняется с водяным паром, но в то же время может оказывать влияние на другие свойства получаемого полимера. И наоборот, в кубовых остатках может присутствовать незначительная примесь, которая обладает способностью изменять один из трех или даже все три эти показателя качества, но не будет оказывать ощутимого вредного влияния на синтез полимера.

В целях изучения возможности возвращения кубовых остатков дистилляции в процесс (на стадию перегруппировки оксима в капролактама) были выполнены следующие работы:

— определены средние показатели изменения перманганатного индекса и цветности кубовых остатков дистилляции капролактама;

— исследовано влияние добавления кубовых остатков дистилляции в продукт перегруппировки на качество лактамного масла;

— проведена экстракция капролактама из лактамного масла трихлорэтиленом и реэкстракция водой для получения водного раствора капролактама. Определены свойства водного раствора капролактама.

В табл. 3 приведены значения перманганатного индекса и цветности восьми образцов кубовых остатков дистилляции. Как видно из данной таблицы, перманганатный индекс и цветность кубовых остатков изменяются незначительно, в пределах 16—25 и 130—215, соответственно.

Таблица 3

Перманганатный индекс и цветность кубовых остатков дистилляции капролактама

№ образца кубового остатка	Перманганатный индекс 3%-ного раствора	Оптическая плотность 50%-ного раствора (при 390 нм)	Цветность 50%-ного раствора по шкале Хайзена
1	16,8	0,91	137
2	21,7	1,099	165
3	16,7	0,965	145
4	18,9	0,864	130
5	23,1	0,891	134
6	24,6	1,435	215
7	20,9	1,317	198
8	21	1,013	152

Чтобы изучить влияние кубовых остатков в случае добавления их на стадии перегруппировки на качество лактамного масла, в лабораторных условиях был смоделирован процесс нейтрализации продукта перегруппировки. В реактор с мешалкой загружали расчетное количество продукта перегруппировки, а в опытах с добавлением кубовых остатков их вводили вдвое меньше по массе перегруппированного продукта при постоянном перемешивании и при температуре в пределах 80—90 °С. После полного растворения кубовых остатков смесь охлаждали до 30 °С и нейтрализовали 13%-ным раствором аммиака при температуре 25—60 °С и постоянном перемешивании до достижения рН среды 6—7. Затем смесь переносили в делительную воронку и после охлаждения до 20—25 °С разделяли: нижний слой — раствор сульфата аммония в воде, верхний слой — лактамное масло.

Лактамное масло анализировали на содержание капролактама хроматографическим методом. Содержание капролактама в пробах варьировалось от 70 до 78%.

Затем определяли цветность 50%-ного раствора лактамного масла и перманганатный индекс 3%-ного раствора по стандартной методике [18, 19]. Результаты приведены в табл. 4.

Так как при разбавлении перманганатный индекс и цветность изменяются линейно в зависимости от количества примесей, то для лактамного масла, получаемого

Таблица 4

Перманганатный индекс и цветность лактамного масла

Продукт, из которого получено лактамное масло	Перманганатный индекс 3%-ного раствора	Оптическая плотность 50%-ного раствора (при 390 нм)	Цветность 50%-ного раствора по шкале Хайзена
Продукт перегруппировки	17,5	3,673	551
Кубовый остаток № 5	23,1	0,891	134
Продукт перегруппировки + кубовый остаток № 5	8,5	3,371	506
Кубовый остаток № 1	16,8	0,91	137
Продукт перегруппировки + кубовый остаток № 1	14,7	3,401	510
Кубовый остаток № 6	24,6	1,435	215
Продукт перегруппировки + кубовый остаток № 6	9,7	3,251	488

при смешении кубовых остатков с продуктом перегруппировки в соотношении 1:2, (при допущении, что изменение перманганатного индекса и цветности происходит только за счет изменения концентрации примесей в результате смешения образцов) расчет дает следующие показатели:

с введением кубового остатка	перманганатный индекс	цветность
№ 5	19,4	412
№ 1	17,3	413
№ 6	19,8	439

Из табл. 4 видно, что значения перманганатного индекса и цветности не совпадают с расчетными значениями. Наблюдаемый перманганатный индекс при смешении кубовых остатков с продуктом перегруппировки всегда ниже расчетных индексов. Данное обстоятельство доказывает, что при смешении продуктов происходят химические превращения, в результате кото-

рых количество окисляющихся примесей уменьшается.

Цветность образцов, наоборот, больше ожидаемой, хотя и не превышает цветности исходного лактамного масла, полученного из продукта перегруппировки. Данный факт подтверждается и работами, проведенными на Руставском химическом заводе [20].

Далее было исследовано распределение примесей при экстракции капролактама из лактамного масла, получаемого из продукта перегруппировки с добавлением кубовых остатков (содержание примесей определяли по цветности и перманганатному индексу, табл. 5). Проведенные исследования показали, что уже на стадии нейтрализации получается лактамное масло с перманганатным индексом более низким, чем лактамное масло, полученное без добавления кубовых остатков дистилляции. Соответственно, и водный экстракт капролактама, полученный из лактамного масла с добавлением кубовых остатков, по показателям превосходит водный раствор капролактама, полученного без добавления кубовых

Таблица 5

Перманганатный индекс образцов до и после экстракции капролактама

Система, из которой получен водный раствор капролактама	Средняя оптическая плотность 3%-ного раствора (при 420 нм)		Перманганатный индекс (П) 3%-ного раствора		Степень извлечения примесей П ₁ /П ₂
	лактанное масло (до экстракции)	капролактама (после экстракции)	лактанное масло (до экстракции) П ₁	капролактама (после экстракции) П ₂	
Продукт перегруппировки	0,557	0,247	17,5	7,2	2,4
Продукт перегруппировки + кубовый остаток №1	0,288	0,160	8,5	4,3	2,0
Продукт перегруппировки + кубовый остаток №5	0,474	0,335	14,7	10,1	1,5
Продукт перегруппировки + кубовый остаток №8	0,3225	0,232	9,7	6,7	1,4

остатков.

Из данных табл. 5 видно также, что при экстракции капролактама из всех образцов лактамного масла (при одинаковой степени извлечения капролактама — 65%) селективность извлечения примесей уменьшается. Можно предположить, что после обработки кубовых остатков дистилляции капролактама продуктом перегруппировки примеси претерпевают химические превращения и становятся более растворимы в трихлорэтилене, что снижает степень очистки капролактама. Данные примеси не увеличивают перманганатный индекс и цветность получаемого капролактама, однако неизвестно, как они скажутся на процессе полимеризации. Поэтому вопрос о возможности возврата кубовых остатков дистилляции капролактама в процесс остается пока открытым.

Мы полагаем, что альтернативным вариантом использования кубовых остатков дистилляции является переработка их в продукты, к которым не предъявляются такие жесткие требования по чистоте как к капролактаму, или в вещества, которые по физико-химическим свойствам радикально отличаются от примесей и соответственно могут быть выделены в достаточно чистом виде. Например, из кубовых остатков дистилляции можно получать аминоэфиры и адипиновую кислоту [21]. Остается актуальной и разработка способов очистки кубовых остатков дистилляции. Здесь, вероятно, эффективным окажется метод электродиализа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Государственный доклад о состоянии окружающей природной среды Самарской области в 2000 г. Комитет природных ресурсов по Самарской области. Самара, 2001, 193 с.
2. Глазко И.Л., Леванова С.В., Соколов А.Б. Экология и промышленность. России, 1999, июль, с. 22—23.
3. Глазко И.Л., Леванова С.В., Соколов А.Б. и др. Изв. вузов. Химия и хим. технол., 2001, т. 44, вып. 3, с. 68—71.
4. Глазко И.Л., Соколов А.Б., Леванова С.В. и др. Ж. прикл. химии, 2001, т. 74, вып. 9, с. 1469—1473
5. Красных Е.Л., Глазко И.Л., Леванова С.В. и др. Хим. промышленность, 2002, № 6, с. 11—12.
6. Глазко И.Л., Леванова С.В., Соколов А.Б. и др. Нефтехимия, 2002, т. 42, № 6, с. 429.
7. Глазко И.Л., Леванова С.В., Соколов А.Б., Тихонова И.А. Нефтехимия, 2003, т. 43, № 2, с. 158—160.
8. Глазко И.Л., Красных Е.Л., Леванова С.В. и др. Изв. вузов. Химия и хим. технол., 2004, т. 47, вып. 1, с. 84—88.
9. Глазко И.Л., Леванова С.В., Соколов А.Б. Хим. промышленность сегодня, 2004, № 1, с. 27—31.
10. Патент РФ № 2171267, заявл. 15.07.1999, опубл. 27.07.2001.
11. Заявка на патент РФ № 2004115876/04 (017044) от 25.05.2004.
12. Глазко И.Л. Дисс. ... канд. хим. наук. Самара, 2002.
13. Овчинников В.И., Ручинский В.Р. Производство капролактама. М.: Химия, 1977, с. 180—194.
14. Химическая энциклопедия. Т 2. М.: Советская Энциклопедия, 1990, с. 312.
15. ГОСТ 26743.8-86 Капролактамы. Метод определения летучих оснований.
16. Денисов Е.Т. Кинетика гомогенных химических реакций. М.: Высшая школа, 1988, 391 с.
17. Панченков Г.М., Лебедев В.П. Химическая кинетика и катализ. М.: Химия, 1974, 591 с.
18. ОСТ 26743.7-86 Капролактамы. Метод определения перманганатного индекса.
19. ГОСТ 26743.1 Капролактамы для промышленного использования. Определение цвета 50%-ного водного раствора капролактама, выраженного в единицах Хайзена (платинокобальтовая шкала). Спектрометрический метод.
20. Патент СССР, 1038340, 1993.
21. Томилов А.П., Майрановский С.Г., Фиошин М.Я. Электрохимия органических соединений. Ленинград: Химия, 1968, с. 333—334.