

Научно-технические работы по модернизации и развитию производства ОАО «КуйбышевАзот»

УДК 541.124

Синтез сложных эфиров из жидких отходов производства капролактама

С. В. Леванова, В. И. Герасименко, И. Л. Глазко, А. Б. Соколов,
И. А. Сумарченкова, А. В. Канаев

СВЕТЛАНА ВАСИЛЬЕВНА ЛЕВАНОВА — заслуженный деятель науки РФ, доктор химических наук, профессор, заведующая кафедрой «Технология органического и нефтехимического синтеза» Самарского государственного технического университета. E-mail kinterm@samgtu.ru

ВИКТОР ИВАНОВИЧ ГЕРАСИМЕНКО — Генеральный директор ОАО «КуйбышевАзот».

ИЛЬЯ ЛЕОНИДОВИЧ ГЛАЗКО — кандидат химических наук, доцент Самарского государственного технического университета.

АЛЕКСАНДР БОРИСОВИЧ СОКОЛОВ — кандидат химических наук, доцент Самарского государственного технического университета.

ИРИНА АЛЕКСАНДРОВНА СУМАРЧЕНКОВА — кандидат химических наук, Самарский государственный технический университет.

АЛЕКСАНДР ВАСИЛЬЕВИЧ КАНАЕВ — заместитель начальника производства капролактама ОАО «КуйбышевАзот».

Капролактамы: производство и потребление

Капролактамы — один из наиболее востребованных на мировом рынке и широко используемых химических продуктов. Около 98% товарного капролактама расходуется на производство полиамида (найлон-6). В свою очередь 76% полиамида идет на получение волокон, остальное — на получение конструкционных пластмасс и полиамидных пленок [1, 2]. Мировые мощности по производству капролактама в 2005 году составили 4,2 млн. тонн.

В настоящее время в связи с закрытием ряда крупных установок по производству капролактама в Европе и Азии, а также по причине незначительных объемов инвестиций в строительство новых установок (ввиду высокой стоимости капитальных вложений) прогнозируемый рост потребления капролактама в мире опережает прирост производственных мощностей.

Основной объем производственных мощностей приходится на страны Европы — 42% и Азии, включая Японию, — 32%. Около 50% произведенного капролактама потребляется в странах Азии, в том числе 39% в Китае, Тайване, Корее. Эти страны, по прогнозам аналитиков, в ближайшее время останутся главными импортерами капролактама.

Основными потребляющими сегментами мирового рынка капролактама являются производство волокон и нитей (72% в 2005 г.) и производство инженерных пластиков и пленок (28%). Среднегодовой прирост произ-

водства за период 2005—2010 гг. составит: в секторе волокон и нитей 1,5—3%, в секторе инженерных пластиков и пленок 5—6%.

Суммарные годовые мощности по производству капролактама в СНГ на начало 2005 года составляли 466 тыс. тонн. На сегодняшний день на рынке действуют пять основных производителей капролактама: АО «КуйбышевАзот» (Россия) — доля производства в СНГ 29%, «Азот», Кемерово (Россия), «Азот», Гродно (Беларусь), «Азот», Щёкино, Тульская обл. (Россия) и ОАО «Азот», Черкассы (Украина).

За период с 1998 по 2005 гг. среднегодовой рост производства капролактама в странах СНГ составил 12,5%. В дальнейшем прогнозируется среднегодовой рост производства на уровне 2,9%. К 2010 году ожидается увеличение объема выпуска капролактама в СНГ до 550 тыс. тонн.

В России и странах ближнего зарубежья капролактамы являются экспортно-ориентированным продуктом. К 2010 году ожидается увеличение доли внутреннего потребления капролактама до 48%, доля экспорта составит 52%.

До 2004 года структура потребления капролактама в странах СНГ отличалась от мировой: на производство волокон и нитей расходовалось до 93% потребляемого капролактама и только 7% шло на производство полиамида (пластики и пленки). Однако уже в 2004 году доля потребления на производство полиамида достигла 30%.

Ожидаемые темпы роста потребления капролактама до 2010 года на выработку технических и кордных нитей составят до 1% в год, текстильных нитей — до 3,5%, наибольший рост предполагается в секторе производства гранулята полиамида — до 15%. К 2010 году доля потребления капролактама на производство полиамида составит около 48%. Основной прирост произойдет в 2006 году за счет введения на АО «КуйбышевАзот» новой установки по полимеризации мощностью до 150 т/сут.

По прогнозам устойчивая тенденция повышения спроса на капролактама в самой России сформируется к 2010 году. Так, в соответствии с Концепцией развития химического комплекса России до 2015 г. ожидается, что производство химических волокон и нитей, основным сырьем для которого является капролактама, в период 2005—2010 гг. будет увеличиваться на 10% в год, в 2011—2015 гг. — на 7% ежегодно.

Технология производства капролактама: проблемы и некоторые способы их решения

В России мощности по производству капролактама создавались в середине 1960-х годов на базе азотных заводов. Первоначально был реализован циклогексановый метод получения капролактама (85% от суммарной мощности по России). Основным недостатком данного метода является низкая селективность: степень перевода бензола в целевой продукт составляет менее 70%, большое количество органических побочных продуктов (0,3 тонны на 1 тонну капролактама).

Так, на стадии окисления циклогексана кислородом воздуха на предприятиях «КуйбышевАзот» и «Азот» (Щёкино) образуются соответственно: щелочной сток производства капролактама (ЩСПК) и водно-кислый сток производства капролактама (ВКСПК), содержащие смесь моно- и дикарбоновых кислот (в щелочном стоке в виде их натриевых солей). Содержание органических кислот или их солей без учета воды в отходах производства капролактама составляет до 75% в водно-кислых стоках и 46% в щелочных стоках.

Эти отходы, которые в настоящее время в основном сжигаются, могут служить полноценным сырьем для получения сложных эфиров моно- и дикарбоновых кислот, применяемых для производства пластификаторов. Поэтому многие годы пытаются решить различными способами проблему выделения дикарбоновых кислот из продуктов окисления циклогексана и их очистки [3—27]. Из отходов только одного предприятия при мощности 100—120 тыс. тонн капролактама в год можно получить от 12 до 20 тыс. тонн в год диэфирных пластификаторов.

Диэфирные пластификаторы находят широкое применение в производстве поливинилхлоридных вальцево-каландровых материалов, используемых в бытовом и промышленном строительстве (линолеум, строительные изделия, вспененные материалы типа пенопена, искусственные кожи и другие пленочные материалы), в электротехнической промышленности для изготовления изоляционных покрытий кабелей и проводов, устойчи-

вых к горению и экологически чистых по свинецсодержащим компонентам [28—33]. К этому надо добавить, что на сегодняшний день наблюдается рост потребления кабельных пластикатов, к которым предъявляются достаточно высокие требования по качеству. Оживление конъюнктуры рынка поливинилхлоридных пластикатов объясняется повышением спроса со стороны электротехнической промышленности (до 145%), а также предприятий, производящих товары народного потребления (около 130%).

Проведенные маркетинговые исследования выявили существенный дефицит производства и потребления диэфирных пластификаторов на период 1999—2005 гг.

В рамках научно-исследовательских программ «Развитие научного и инновационного потенциала Самарской области в 2001—2005 гг.» и ФНТП «Научные исследования высшей школы по приоритетным направлениям науки и техники 2000—2004 гг.» (федеральная программа, разработана Самарским государственным техническим университетом совместно с АО «КуйбышевАзот», подпрограмма «Химия») проведены работы по утилизации жидких отходов производства капролактама [34—40].

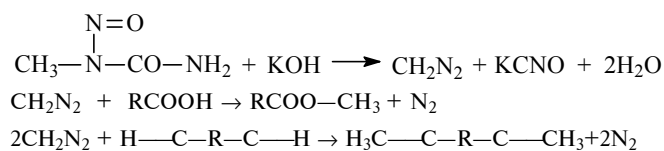
Разработка метода утилизации жидких отходов производства капролактама

Возможным решением проблемы утилизации жидких отходов капролактама является синтез сложных эфиров карбоновых кислот на основе водно-кислого и щелочного стоков, образующихся на стадии окисления циклогексана, с последующим выделением из реакционной системы пластификаторов (эфиров дикарбоновых кислот), а также легкой эфирной фракции и растворов солей.

Выделение карбоновых кислот из водно-кислого и щелочного стоков

Прежде всего необходимо было установить, какие кислоты содержатся в жидких стоках производства капролактама.

Монокарбоновые кислоты определяли прямым хроматографированием. Дикарбоновые кислоты определяли по стандартной методике, предварительно переводя их в метиловые эфиры метилированием [41]. Процесс метилирования осуществляется диазометаном, который можно получить по реакции нитрозометилмочевины с КОН:



Для выделения карбоновых кислот и их солей из щелочного стока использовали ортофосфорную и серную кислоты:

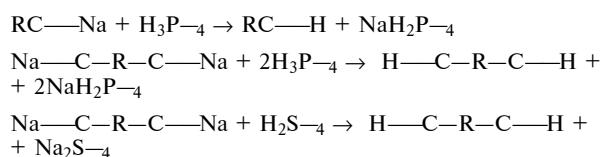


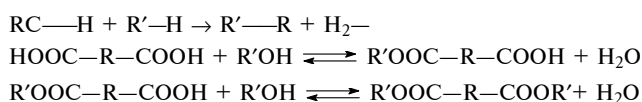
Таблица 1

Кислота	Содержание кислоты, %		
	Карбоновые кислоты в жидких отходах производства капролактама		
	в водно-кислом стоке	в щелочном стоке, выделено с помощью	
		H ₃ PO ₄	H ₂ SO ₄
Уксусная	6,88	2,09	2,5
Масляная	0,28	2,08	2,6
Валериановая	0,11	10,88	10,1
Капроновая	0,33	9,44	9,2
Гидроксикапроновая	3,24	10,9	13,6
Щавелевая	1,79	1,13	0
Янтарная	2,18	2,30	3,0
Глутаровая	9,41	13,35	8,5
Адипиновая	75,77	47,85	50,5

Перечень кислот и их содержание в жидких отходах производства капролактама указаны в табл. 1.

Этерификация и наработка образцов смесевого пластификатора

Отработана методика получения сложных эфиров из отходов производства капролактама с целью получения пластификатора [34, 35]. Процесс этерификации проводят амиловыми спиртами в присутствии кислотных катализаторов — ортофосфорной или серной кислоты:



На рис. 1 представлены результаты, полученные при этерификации смеси органических кислот, выделенных из щелочного и водно-кислого стоков (температура 145 °С; соотношение R'OH : RCOOH = 3 : 1). Как видно

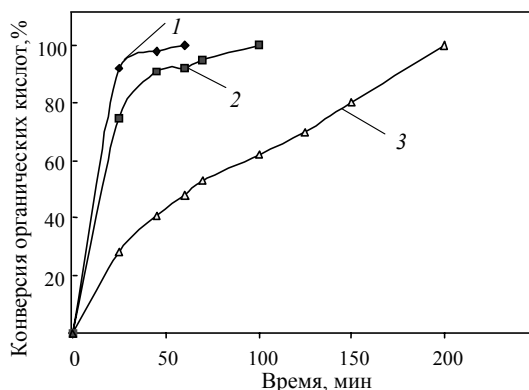


Рис. 1. Суммарная конверсия органических кислот, выделенных из щелочного стока (1) и водно-кислого стока (2, 3). Катализаторы: 1, 2 — серная кислота (0,5% в расчете на исходное сырье); 3 — ортофосфорная кислота (1%)

из рис. 1, при использовании в качестве катализатора серной кислоты 95—99%-ная конверсия достигается за 40—50 мин для смеси кислот, выделенных из щелочного стока, и за 80—90 мин для кислот, выделенных из водно-кислого стока. Разницу в скоростях можно объяснить более высоким содержанием монокарбоновых кислот в щелочном стоке. Полученный продукт содержит до 7% легколетучих эфиров.

Далее этерификат нейтрализуют разбавленным раствором соды для удаления непрореагировавших кислот и промывают водой. Отработанный содовый раствор и промывная вода утилизируются. Нейтральный этерификат подвергают ректификации. Получают фракцию легких эфиров, спиртовую фракцию (непрореагировавшие спирты, их возвращают в процесс этерификации) и смесь сложных эфиров — готовый пластификатор.

Полученные в лабораторных условиях образцы пластификаторов были испытаны в ЦЗЛ ОАО «По-

Таблица 2

Физико-химические свойства пластификаторов для поливинилхлоридных композиций

Показатель качества	Пластификатор, полученный из отходов	Пластификаторы, применяемые в промышленности			ЭДОС 1 сорт	ЭДОС 2 сорт
		дибутилфталат	диоктилфталат	диоктиладипинат		
Молекулярная масса	235—256	273,3	390,6	370,5	—	—
Температура вспышки в открытом тигле, °С	175—180	170	205	190	150	130
Массовая доля летучих веществ (100 °С, 6 ч), % (масс.)	0,6	0,1	0,1	0,07	0,25	0,6
Кислотное число, мг КОН/г	0,28	0,02	0,05	—	0,1	0,25
Температура застывания, °С	-60	-50	-55	—	-35	-40
Относительная плотность (при 20 °С)	1,024—1,030	1,045—1,049*	0,982—0,986*	0,923—0,93*	—	—
Число омыления, мг КОН/г	265—270	399—407	284—290	298—307	—	—
ПДК в воздухе рабочей зоны, мг/см ³	10	0,5	1,0	10	10	10
Класс опасности	4	2	2	4	3	3

* Данные по ГОСТ 8728-77 «Пластификаторы. Технические условия».

лимерстройматериалы» (г. Отрадный Самарской области). Предварительный анализ показал, что в образцах пластификатора поливинилхлорид марки Е набухает, образуя жидкие, легко наносимые пасты, которые желатинизируются и со временем густеют, т.е. данные образцы являются хорошими пластификаторами для поливинилхлорида.

В табл. 2 приведены физико-химические свойства полученного пластификатора в сравнении со свойствами пластификаторов, используемых в промышленности — дибутилфталатом, диоктилфталатом, диоктиладипи-

натом, ЭДОС (смесь ацеталей и эфиров 1,3-диоксановых спиртов). По ряду показателей — температуре вспышки, температуре застывания, ПДК и классу опасности — полученный пластификатор превосходит большинство из применяемых в промышленности.

Утилизация побочных продуктов в производстве смесового пластификатора

На рис. 2 приведена предлагаемая схема переработки жидких отходов производства капролактама. В этом производственном процессе побочными продуктами

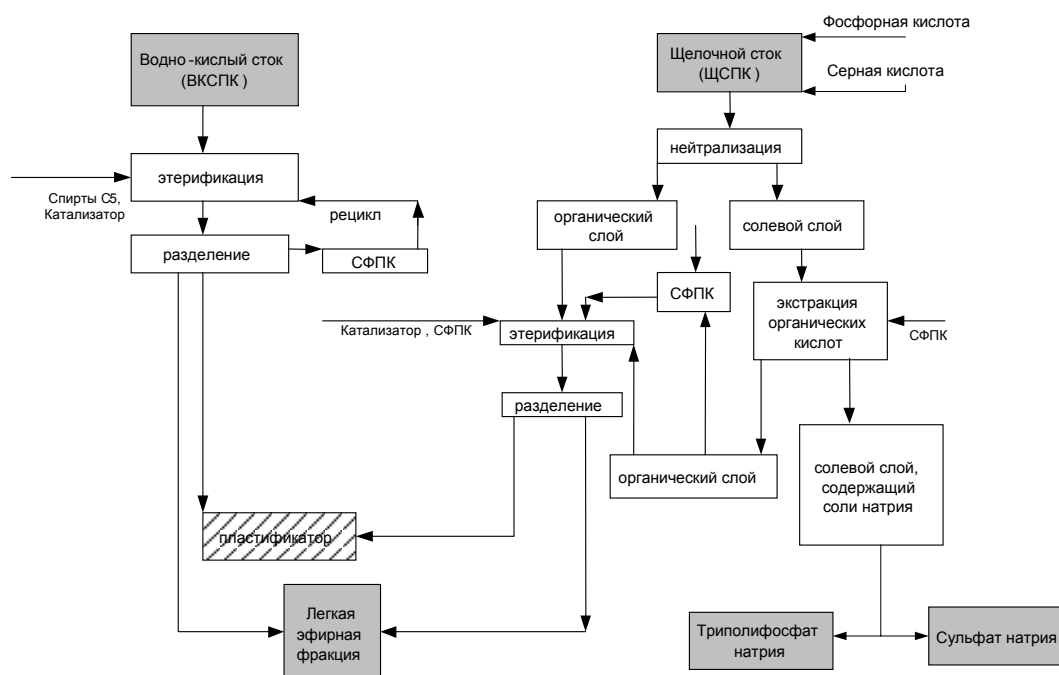


Рис. 2. Предлагаемая схема переработки жидких отходов производства капролактама.

СФПК — спиртовая фракция производства капролактама

Таблица 3

Свойства сульфата натрия, получаемого в производстве смесового пластификатора

Показатели качества по ГОСТ 21458-75	Сульфат натрия, полученный при переработке отходов	Норма для продукта марок		
		высший сорт	I сорт	II сорт
Массовая доля сульфата натрия, %	96,9	99,6	98,5	97,4
Общая щелочность (в пересчете на Na ₂ CO ₃), %	Отсутствует	0,15	0,6	0,6
Потери при прокаливании, %	3,0	0,2	0,3	0,3
Массовая доля нерастворимого остатка, %				
в кислоте	0,006	0,02	0,1	0,1
в воде	0,02	0,15	1,0	1,0
Содержание серной кислоты		Отсутствует		
Массовая доля кальция и магния (в пересчете на CaSO ₄), %	0,03	0,01	0,05	0,05
Массовая доля железа (Fe ³⁺), %	0,0004	0,003	0,008	0,01
Массовая доля цинка (Zn ²⁺), %	0,018	0,04	0,3	0,7
Массовая доля хлоридов, %	0,02	0,01	0,06	0,06
Массовая доля влаги, %	1,3	0,04	0,05	0,05

Таблица 4

Свойства триполифосфата натрия, получаемого в производстве смесового пластификатора

Показатели качества по ГОСТ 13493-78	Триполифосфат, полученный при переработке отходов	Норма продукта для марок	
		высший сорт	I сорт
Внешний вид	Рассыпающийся белый порошок		
Массовая доля общего пятиоксида фосфора (P ₂ O ₅), %, не менее	55,8	57,0	53,5
Массовая доля триполифосфата натрия (Na ₅ P ₃ O ₁₀), %, не менее	91,3	94	92
Массовая доля не растворимых в воде веществ, %, не более	0,01	0,1	0,13
pH 1%-ного водного раствора	10,0	9,7 ± 0,3	9,7 ± 0,3
Массовая доля железа, %, не более	0,007	0,01	0,02

являются легкая эфирная фракция и растворы солей — сульфата или монофосфата натрия (в зависимости от кислоты, вводимой на стадии нейтрализации щелочного стока).

Очищенный от органических примесей и выделенный из раствора сульфат натрия был испытан в ЦЗЛ АО «КуйбышевАзот», ОАО ПКФ «Весна» (г. Самара) и АО «Фосфор» (г. Тольятти). Анализ показал (табл. 3), что полученный продукт удовлетворяет требованиям ГОСТ 21458-75 на товарный сульфат натрия I сорта, используемый для приготовления композиций синтетических моющих средств.

Из монофосфата натрия, получаемого при нейтрализации щелочного стока ортофосфорной кислотой, была наработана партия триполифосфата натрия. Испытания показали (по ГОСТ 13493-86) [42, 43], что полученный триполифосфат натрия соответствует нормам для продукта I сорта, предназначенного для горно-добывающей промышленности (табл. 4).

Легкая эфирная фракция, содержащая эфиры монокарбоновых кислот и спиртов C₅, может быть использована в качестве компонента растворителей лакокрасочных материалов [44, 45].

Таким образом, проведенные исследования и испытания дают основания рекомендовать для внедрения способ получения смесового диэфирного пластификатора на основе жидких отходов, образующихся на стадии окисления циклогексана в производстве капролактама, и утилизации побочных продуктов разработанного процесса.

ЛИТЕРАТУРА

- Овчинников В.И., Ручинский Р.Р. Производство капролактама. М.: Химия, 1977.
- Материалы сайта www.rcc.ru
- Патент США № 3383413, заявл. 3.01.1964.
- Патент США № 2870203, заявл. 12.11.1963.
- Патент Японии № 14203, заявл. 28.12.1964.
- Патент США № 2840607, заявл. 24.06.1958.
- Патент Англии № 1511438, заявл. 12.04.1976.
- Патент США № 3329712, заявл. 20.07.1966.
- Авт. свид. СССР № 291909, заявл. 3.05.1967.
- Бушинский В.И., Фрейдлин Г.Н. и др. Тр. ВНИПИМ, 1969, вып. 1, с. 133—143.
- Симмер Е.Б., Канн Ю.М. и др. Тр. Таллинского политехнического ин-та, 1966, сер. А, вып. 238, с. 87—92.
- Патент ФРГ № 1272913, заявл. 26.06.1963.
- Заявка Японии № 53-79815, заявл. 22.12.1976.
- Патент Японии № 56-6975, заявл. 13.07.1971.
- Авт. свид. СССР № 218150, заявл. 16.03.1967.
- Фрейдлин Г.Н. Алифатические дикарбоновые кислоты. М.: Химия, 1978, 264 с.
- Заявка Японии № 58-13540, заявл. 17.07.1981.
- Патент Японии № 53-20010, заявл. 6.10.1972.
- Заявка Японии № 53-73513, заявл. 10.12.1976.
- Патент США № 4146730, заявл. 15.12.1976.
- Заявка Японии № 52-78821, заявл. 25.12.1975.
- Заявка Японии № 52-118414, заявл. 29.03.1976.
- Авт. свид. СССР № 333163, заявл. 4.04.1969.
- Авт. свид. СССР № 327156, заявл. 18.09.1969.
- Авт. свид. СССР № 172752, заявл. 13.07.1964.
- Авт. свид. СССР № 159506, заявл. 19.05.1961.
- Семенов М.В., Литвинцев И.Ю., Комаров А.Г. Нефтехимия, 1997, т. 37, № 6, с. 538—542.
- Барштейн Р.С., Кирилович В.И., Носовский Ю.С. Пластификаторы для полимеров. М.: Химия, 1982.
- Глазко И.Л., Красных Е.Л., Леванова С.В., Соколов А.Б., Тихонова И.А. Тез. докл. VI Межд. конф. «Окружающая среда для нас и будущего поколения», 2001, Самара, с. 63.
- Глазко И.Л., Леванова С.В., Соколов А.Б. Экология и промышленность России, 1999, июль, с. 22—23.
- Levanova S., Pechatnikov M., Glazko I., Sokolov A. 13th Int. Congr. of Chemical and Process Engineering, CHISA-98, 1998, Praha, p. 5.49.
- Куценко А.И., Болотина А.М., Литвинова Т.В. Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1974, т. 2, с. 620—627.
- Plasticues Modernes et Elastomeres, 1976, v. 28, № 6, p. 68.
- Глазко И.Л., Леванова С.В., Соколов А.Б., Тихонова И.А. Тез. докл. V Межд. конгр. «Окружающая среда для нас и

- будущего поколения: экология, бизнес и экологическое образование», 2000, Самара, с. 61—62.
35. Глазко И.Л., Соколов А.Б., Леванова С.В., Тихонова И.А. Изв. Вузов, сер. Химия и химическая технология, 2001, т. 44, вып. 3, с. 68—71.
36. Тихонова И.А. Тез. докл. Всерос. науч. конф. ученых и студентов «Нефтегазовые и химические технологии», 2002, Самара, с. 105.
37. Глазко И.Л., Леванова С.В., Соколов А.Б., Тихонова И.А. Нефтехимия, 2003, т. 43, № 2, с. 158—160.
38. Глазко И.Л., Леванова С.В., Соколов А.Б., Тихонова И.А. Хим. пром-сть, 2002, № 7.
39. Глазко И.Л., Леванова С.В., Кривулин И.К., Сумарченкова И.А. Тез. докл. IX Межд. конф. «Окружающая среда для нас и будущего поколения», 2004, Самара, с. 83.
40. Патент РФ № 2171267, заявл. 15.07.1999, опубл. 27.07.2001.
41. Глазко И.Л. Дисс. ... канд. хим. наук, Самара, 2002.
42. Глазко И.Л., Соколов А.Б., Леванова С.В., Сумарченкова И.А. Изв. Вузов, серия Химия и химическая технология, 2004, т. 47, вып. 1, с. 84—88.
43. Глазко И.Л., Леванова С.В., Сумарченкова И.А. Тез. докл. IX Межд. конф. «Окружающая среда для нас и будущего поколения», 2004, Самара, с. 42.
44. Дринберг С.А., Ицко Э.Ф. Растворители для лакокрасочных материалов. Справочное пособие. Л.: Химия, 1980, 160 с.
45. Сырье и полупродукты для лакокрасочных материалов. Справочное пособие. Под ред. М.М. Гольдберга. М.: Химия, 1978, 512 с.