



УДК 554.723.21

Использование сверхсшитых полистирольных сорбентов для очистки технологических растворов сульфата аммония производства капролактама

Павлова Л.А., Цюрупа М.П., Даванков В.А.

Учреждение Российской академии наук, Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва

Платонов И.А., Арутюнов Ю.И., Новикова Е.А.

ГОУ ВПО Самарский государственный университет, Самара

Ардамаков С.В., Каримов М.Ш.

ОАО «КуйбышевАзот», Тольятти

Поступила 15.01.2009

Аннотация

В настоящей работе предложена схема очистки технологических растворов сульфата аммония, образующихся в процессе производства капролактама, от органических примесей с применением сверхсшитых полистирольных адсорбентов. Предложенный метод позволяет повысить качество товарного сульфата аммония, решает проблему возврата органических компонентов в технологический процесс, а также достигается многократная регенерация применяемого сорбента. Проведена сравнительная оценка эффективности применения различных методов очистки технологических растворов производства капролактама – адсорбционный метод с различными типами адсорбентов, окислительный с применением озона и пероксида водорода, жидкостно-жидкостная экстракция различными экстрагентами. Показаны преимущества разработанной в работе схемы очистки.

Ключевые слова: сверхсшитый полистирол, капролактама, методы очистки, насыщенный раствор сульфата аммония, окисление, жидкостно-жидкостная экстракция, адсорбция, десорбция.

In the present article the scheme of purification of technological solutions of ammonium sulphate formed in the cycle of caprolactam manufacture from organic impurity with application of the hypercrosslinked polystyrene adsorbents is offered. The proposed method allows to raise quality of commodity ammonium sulphate, solves a problem of return of organic components in technological process, and repeated regeneration of an applied sorbent is also reached. The comparative appreciation of efficiency of application of various methods of purification of technological solutions of manufacture капролактама – adsorption method with various types of adsorbents, oxidation with application of ozone and peroxide hydrogen, liquid-liquid extraction with various extragents is realized. Advantages of the scheme of purification developed in this work are shown.

Key words: hypercrosslinked polystyrene, caprolactam, methods of purification, saturated ammonium sulphate solutions, liquid-liquid extraction, oxidation, adsorption, desorption.

Введение

Разработка и внедрение ресурсосберегающих технологий, обеспечивающих возвращение ценных компонентов в цикл производства или их дальнейшую

переработку, является актуальной задачей нашего времени, которая стоит перед предприятиями органического синтеза. К ним относится и многотоннажное производство ϵ -капролактама в Самарской области. Синтетическая схема, базирующаяся на окислении циклогексана и применяющаяся для промышленного получения капролактама, приводит к образованию в качестве побочного продукта раствора сульфата аммония, содержащего органические примеси - капролактамы и продукты, сопутствующие его синтезу. Они отрицательно влияют на процесс выделения и качество кристаллического сульфата аммония, который широко используется в сельском хозяйстве как азотное удобрение [1].

Среди различных методов очистки технологических растворов сорбционные методы получили широкое распространение и продолжают развиваться благодаря постоянному внедрению новых сорбентов и соответствующего аппаратного оформления. Сорбционный метод является хорошо управляемым процессом, позволяет удалять загрязнения различного характера практически до любой остаточной концентрации. Одним из важных требований к адсорбционному методу очистки является возможность регенерации сорбента, а, следовательно, возможность его многократного использования.

Поиск новых типов сорбентов для процессов очистки технологических растворов продолжает оставаться актуальной задачей. Особого внимания заслуживают сверхсшитые полистиролы благодаря их высокой адсорбционной активности, механической прочности и способности к регенерации достаточно экономичными способами. Рассматриваемые нами материалы этого типа уже нашли широкое применение для очистки промышленных стоков, и поэтому представляют не только научный, но и практический интерес для испытания их в процессах очистки насыщенных растворов сульфата аммония от органических примесей [2-5].

Целью данной работы являлось рассмотрение возможности применения сверхсшитых полистиролов в адсорбционном методе очистки насыщенных растворов сульфата аммония от органических примесей и сравнение его с другими методами очистки: жидкостно-жидкостной экстракцией (ЖЖЭ), окислительным и адсорбционными методами для реализации безотходных технологий производства капролактама.

Эксперимент

Для исследования были выбраны модельные растворы (раствор капролактама в дистиллированной воде и насыщенном растворе сульфата аммония с концентрацией 1 г/л) и технологические растворы сульфата аммония с различных стадий производства капролактама (табл. 1). Выбор объектов исследования обусловлен тем, что данные растворы являются наиболее типичными по содержанию капролактама и других органических примесей в производственной системе. Установлено [6], что в технологических растворах содержатся циклогексанол (0,1-0,5 г/л), циклогексанон (0,3-0,5 г/л), циклогексаноноксим (0,1-0,9 г/л), капролактамы (0,1-3 г/л) и продукты его полимеризации, в частности поли- ϵ -капроамид, который при повышенной температуре в испарителях-кристаллизаторах достаточно легко окисляется, окрашивая раствор в коричневый цвет. По этой причине технологический раствор № 2 имеет темно-коричневую окраску.

Таблица 1. Исследуемые растворы капролактама

Тип раствора	Общее содержание органических примесей ¹ , г/л	Содержание капролактама ² , г/л	Содержание сульфата аммония ³ , г/л
Модельный раствор № 1 (раствор капролактама в дистиллированной воде)	-	1	-
Модельный раствор № 2 (раствор капролактама в насыщенном растворе сульфата аммония)	2,5	1	600
Технологический раствор № 1 (со стадии экстракции)	3	0,5	600
Технологический раствор № 2 (из емкости испарителя-кристаллизатора)	40	1,5	600

¹ общее содержание органических примесей определялось путем измерения химического потребления кислорода, ² содержание капролактама определялось методом ВЭЖХ, ³ содержание сульфата аммония определялось гравиметрическим методом

Экспериментально были изучены эффективность различных методов очистки технологических растворов и выбраны оптимальные условия процесса.

Изучение эффективности ЖЖЭ проводили с использованием в качестве экстрагентов *n*-гексана, бензола, трихлорметана, трихлорэтилена в делительной воронке объемом 500 мл, объем используемых растворов 100 мл, объем экстрагента составлял 20 мл. Экстрагирование повторяли трижды.

Эксперимент по окислению озоном органических примесей, находящихся в насыщенных растворах сульфата аммония, проводился с использованием установки, представленной на рис. 1. Установка состоит из озонатора с производительностью озона 0,3 г/час и трех последовательно соединенных поглотителей Рыхтера модели ЗР. Первый поглотитель заполнен рабочим раствором сульфата аммония, а второй и третий – раствором йодида калия. Указанная конструкция установки позволяет оценить величину проскока озона через рабочий раствор и соответственно рассчитать количество озона, прореагировавшего с рабочим раствором. Методика определения содержания озона основана на окислении озоном иодид иона до йода, который затем титруют раствором тиосульфата натрия.

Окисление озоном осуществлялось при комнатной температуре путем пропускания смеси озона с воздухом через поглотитель Рыхтера со скоростью 300 мл/мин.

Окисление органических примесей насыщенных растворов сульфата аммония перекисью водорода проводили по следующей методике. Исследуемый раствор, с добавкой 5 % масс. перекиси водорода, выдерживали при комнатной температуре в течение времени, необходимого для завершения реакции окисления. Колбы закрывали фторопластовыми пробками с газоотводными трубками и устанавливали в термостатируемый шейкер на время опыта.

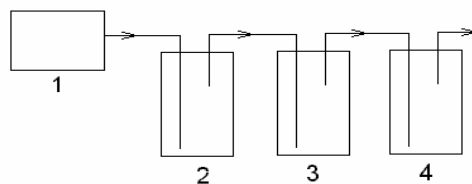


Рис. 1. Схема установки по окислению озонем органических примесей насыщенных растворов сульфата аммония: 1 – озонатор; 2 – поглотитель Рыхтера модели ЗР, заполненный рабочим раствором; 3 и 4 – поглотители Рыхтера, заполненные раствором йодида калия

Экспериментальное исследование адсорбционного способа очистки проводили статическим и динамическим методами с использованием различных типов сорбентов (активированный уголь, модифицированные и немодифицированные силикагели, полимерные сорбенты) в одинаковых условиях (масса сорбента, объем очищаемого раствора, температура, время контакта сорбента с раствором).

Нами были выбраны следующие сорбенты на основе сверхсшитого полистирола, физико-химические свойства которых приведены в таблице 2. Среди них присутствуют сорбенты с бипористой структурой, различающиеся химией поверхности (MN-202 и MN-150), а также нейтральный сорбент (MN-270), содержащий только один вид пор – микропоры.

Таблица 2. Физико-химические характеристики изучаемых сверхсшитых полистиролов

Тип сверхсшитого полистирола	MN-150	MN-202	MN-270
Тип сорбента	анионообменный	нейтральный	нейтральный
Удельная поверхность, м ² /г	800-1100	800-1000	1300-1500
Объем пор, мл/г	0,6-0,8	1,0-1,1	0,7-0,8
Средний радиус микропор, Å	8	15	15
Средний радиус мезо- и макропор, Å	300-450	600-900	-
Диаметр зерна, мм	0,8-1	0,8-1	0,8-1

Степень очистки исследуемых растворов контролировалось путем определения содержания капролактама методом ВЭЖХ и измерения оптической плотности технологического раствора № 2 на КФК-2 при $\lambda = 400$ нм.

Степень очистки от капролактама R_o рассчитывалась по следующей формуле:

$$R_o = \frac{C^0 - C}{C^0} \cdot 100\% \quad (1)$$

где C^0 - концентрация капролактама в исследуемом растворе до очистки, мг/л; C - концентрация капролактама в исследуемом растворе после очистки, мг/л.

Степень осветления R_D рассчитывалась по следующей формуле:

$$R_D = \frac{D^0 - D}{D^0} \cdot 100\% \quad (2)$$

где D^0 – оптическая плотность технологического раствора № 2 до очистки; D - оптическая плотность технологического раствора № 2 после очистки.

Эксперимент по очистке исследуемых растворов проводили не менее 5 раз, погрешность определения не превышала 5-7%.

Обсуждение результатов

Установлено, что наибольшая степень очистки от капролактама методом ЖЖЭ наблюдается при использовании трихлорметана и бензола – $R_0 \approx 90\%$ (табл. 3). Однако при этом не наблюдается осветления технологического раствора № 2, что указывает на неэффективное извлечение окрашенных смолоподобных органических соединений, находящихся в данном растворе. Вероятно, продукты окисления поли-ε-капроамида, обуславливающие темную окраску раствора, являются гидрофильными соединениями и им энергетически выгоднее находиться в водной фазе, чем в органической, несмотря на присутствие сульфата аммония.

В таблице 4 представлена оценка эффективности окислительных методов очистки с использованием озона и пероксида водорода в качестве окислителей. В случае использования озона степень очистки от капролактама в 5-7 раз меньше, чем при использовании перекиси водорода, что объясняется малой концентрацией озона в рабочем растворе при окислении и малым временем контакта озона в потоке газа с жидкой фазой.

Таблица 3. Степень очистки от капролактама (R_0 , %) модельных и технологических растворов методом ЖЖЭ

Тип раствора	Экстрагент			
	<i>n</i> -гексан	бензол	трихлорметан	трихлорэтилен
Модельный раствор № 1	15	61	50	52
Модельный раствор № 2	20	89	90	81
Технологический раствор № 1	21	91	86	83
Технологический раствор № 2	10	90	89	84

Таблица 4. Степень очистки от капролактама (R_0 , %) модельных и технологических растворов окислительными методами

Тип раствора	Окислитель	
	озон O_3	пероксид водорода, H_2O_2
Модельный раствор № 1	15	93
Модельный раствор № 2	16	95
Технологический раствор № 1	14	92
Технологический раствор № 2	16	90

Ожидалось, что при данном способе очистки в результате полного окисления помимо воды должны образоваться кислород, оксиды углерода и азота, которые легко удаляются из раствора. Однако на практике наблюдалось следующее: после 30-минутного барботирования озоном технологический раствор № 2 сначала светлел на 30-40% , что могло указывать на деструктивное окисление смолоподобных веществ, однако с течением времени снова приобретал темную окраску. Это обусловлено тем, что процесс окисления примесей не протекает до желаемого уровня – до газообразных продуктов и воды. В окисляемой системе образуются

различные реакционноспособные соединения, дальнейшие превращения которых приводят к образованию новых окрашенных соединений.

При использовании пероксида водорода обеспечивается более высокая степень осветления, чем при использовании озона, однако и в этом случае вновь наблюдается потемнение обработанного технологического раствора № 2 вследствие образования реакционноспособных соединений, хотя скорость этого процесса в наблюдаемой системе в 15-20 раз меньше по сравнению с предыдущим случаем.

Экспериментальное изучение адсорбционного метода очистки указанных выше растворов с использованием различных видов сорбентов статическим методом показало, что сверхсшитые полистиролы по сравнению с активированными углями, модифицированными и немодифицированными силикагелями, другими полимерными сорбентами оказались наиболее эффективными в случае очистки технологических растворов производства капролактама за счет высокой степени извлечения не только капролактама (табл. 5), но и окрашенных смолоподобных соединений (рис. 2).

Таблица 5. Степень очистки от капролактама (R_0 , %) модельных и технологических растворов адсорбционными методами

Тип раствора	Адсорбент							
	активный уголь БАУ	силохром C-80	силасорб-С8	силасорб-NH ₂	полисорб - 1	сверхсшитые полистиролы		
						MN-150	MN-202	MN-270
Модельный раствор № 1	83	68	78	63	75	95	97	97
Модельный раствор № 2	85	70	79	64	77	96	98	97
Технологический раствор № 1	85	69	78	64	77	94	97	95
Технологический раствор № 2	80	67	74	61	73	93	95	95

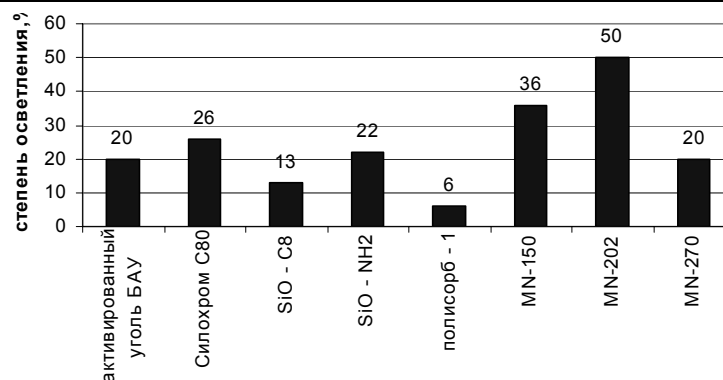


Рис. 2. Степень осветления (R_D , %) технологического раствора № 2 в зависимости от типа используемого сорбента

Экспериментально установлено, что степень извлечения из исследуемых растворов капролактама падает в ряду сверхсшитые полистиролы ($S_{уд.} \geq 800 \text{ м}^2/\text{г}$) > активированный уголь БАУ ($S_{уд.} = 750 \text{ м}^2/\text{г}$) > полисорб-1 ($S_{уд.} = 300 \text{ м}^2/\text{г}$) > силасорб-С8 ($S_{уд.} = 300 \text{ м}^2/\text{г}$) > силохром C-80 ($S_{уд.} = 80 \text{ м}^2/\text{г}$) > силасорб-NH₂ ($S_{уд.} = 300 \text{ м}^2/\text{г}$). Это ряд соответствует, с одной стороны, уменьшению удельной поверхности адсорбентов, и с другой – различной химической природе их поверхности.

Примечательно, что капролактамы хорошо сорбируются как на неполярных, так и на полярных сорбентах, при этом обеспечивается высокая (не менее 60%) степень очистки исследуемых растворов. Это объясняется тем, что в структуре молекулы капролактама содержатся как гидрофобные фрагменты, отвечающие за дисперсионные и ориентационные взаимодействия с неполярной частью поверхности адсорбента, так и полярная амидная группировка (-C(O)-N-), способная к водородным и донорно-акцепторным взаимодействиям.

Наилучшие результаты по извлечению капролактама ($R_0 = 95-98\%$) получены при использовании всех трех испытанных образцов сверхсшитых полистиролов. Очевидно, сорбция на них протекает по всему объему зерна в отличие от других типов сорбентов, у которых сорбция ограничена поверхностью пор. При осветлении раствора № 2 наиболее эффективным оказался MN-202. Это нейтральный бипористый сорбент. Окрашенные смолоподобные соединения - продукты окисления поли-ε-капролактама - легче адсорбируются в макропорах этого сорбента. MN-150 также является бипористым, но анионообменным материалом, и он несколько уступает MN-202. MN-270 имеет только один вид пор – микропоры, поэтому эффективность его при сорбции смолообразных продуктов меньше.

Динамические опыты с модельным раствором, содержащим 0,2 % капролактама в 25 % растворе сульфата аммония с использованием сорбента MN-270 показали, что 1 объем сорбента полностью очищает от капролактама до 40 объемов модельного раствора к моменту начала проскока (рис.3).

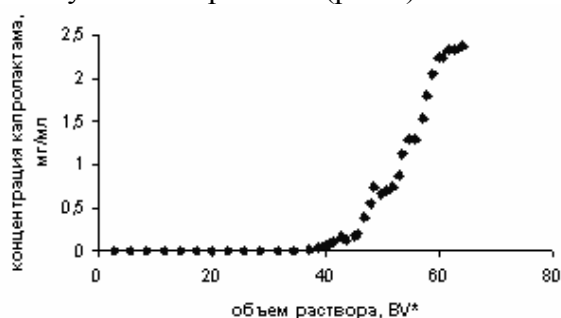


Рис. 3. Кривая проскока капролактама для MN-270

Колонка 10×1 см, скорость элюирования $1 \text{ см}^3/\text{мин}$

*BV – объем пропущенного раствора, отнесенный к объему сорбента

На рис. 4 представлены кривые десорбции капролактама со сверхсшитых полистиролов MN-270 и MN-202 при пропускании различных типов элюентов.

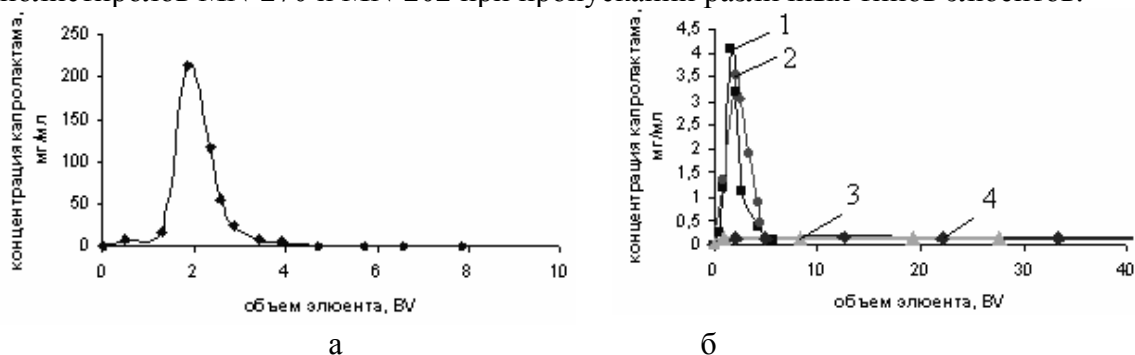


Рис. 4. Кривые десорбции капролактама:

а – сорбент – MN-270; элюент – этанол; б – сорбент – MN-202; элюенты: 1 – 50%-ный водный раствор изопропанола, 2 – 30%-ный водный раствор изопропанола, 3 – вода 95°C , 4 – пар

Экспериментально установлено, что полная десорбция капролактама с колонки, содержащей MN-270, достигается при пропускании 3 объемов этанола (рис 4а). Причем дальнейшие исследования показали, что с равным успехом для десорбции можно использовать метанол, изопропанол, диметилкетон (ацетон). Эффективная десорбция капролактама наблюдается и при использовании в качестве элюентов водно-спиртовых смесей. На рис. 4б представлена кривая десорбции капролактама с MN-202 50 и 30%-ным изопропанолом. Установлено, что практически полная десорбция наблюдается при пропускании от 3 до 5 объемов элюента.

80%-ного извлечения капролактама с сорбента можно добиться и при использовании воды при 100⁰С, однако для этого потребуется от 100 до 300 объемов воды, что технологически неприемлемо.

Осветление технологического раствора № 2 сульфата аммония в динамическом режиме (рис. 5) с последующей десорбцией органических примесей показало, что при пропускании 10 объемов раствора обеспечивается их осветление в среднем до 70%.

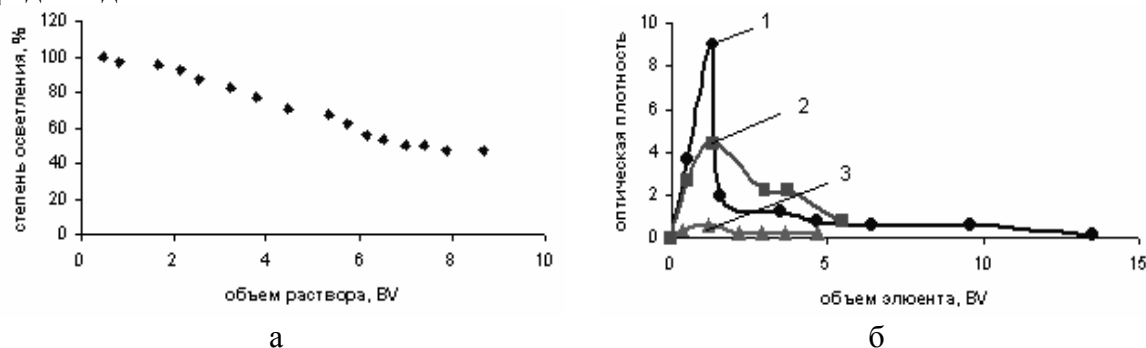


Рис. 5. Кривые осветления технологического раствора № 2 (а) и последующей десорбции окрашенных смолоподобных веществ (б) динамическим методом с использованием следующих элюентов: 1 – 50%-ный водный раствор изопропанола, 2 – 30%-ный водный раствор изопропанола, 3 – вода 95⁰С (сорбент - MN-202, скорость элюирования 2 мл/мин)

90%-ная регенерация сорбента MN-202 после извлечения примесей из технологического раствора № 2 достигается при пропускании примерно 5 объемов водных растворов изопропанола (рис. 5б). Обработка водой при 100⁰С обеспечивает регенерацию сорбента лишь на 40-50%, но при этом затрачивается от 100 до 300 объемов воды, кроме того в последующих циклах сорбция-регенерация наблюдается постепенное снижение сорбционной емкости сорбента.

Была проведена сравнительная оценка экстракционных, окислительных и адсорбционных методов очистки (табл. 6).

Таблица 6. Сравнительная оценка различных методов очистки на примере технологического раствора № 2

Метод	Степень очистки от капролактама R ₀ , %	Степень осветления R _D , %
Экстракционный (трихлорметан)	89	0
Окислительный (пероксид водорода)	90	70 ¹
Адсорбционный (MN-202) динамический вариант	99	70

¹В течение 8-10 часов производства

Показано, что наиболее эффективным для очистки технологических растворов ОАО «КуйбышевАзот» является адсорбционный метод с использованием сверхсшитого полистирола, так как он лишен указанных недостатков других методов.

Заключение

1.Использование ЖЖЭ для очистки насыщенных растворов сульфата аммония позволяет добиться достаточно хорошего извлечения капролактама (до 90%), однако при этом не наблюдается очистки технологического раствора № 2 от окрашенных смолоподобных соединений.

2.Экспериментальное изучение процесса окисления органических примесей, содержащихся в технологических растворах, показало, что очистка данным методом неэффективна, так как вскоре приводит к образованию новых смолоподобных соединений и не обеспечивает возврата ценных компонентов в цикл производства.

3.Показано, что адсорбционный метод очистки с использованием сверхсшитых полистиролов является наиболее перспективным, т.к. позволяет очищать технологические растворы не только от капролактама, но и от окрашенных смолоподобных соединений с достаточно высокой эффективностью как в статическом, так и в динамическом варианте.

4.Установлено, что полная регенерация сверхсшитого полистирола достигается при использовании спиртов или водно-спиртовых растворов; десорбция поглощенных примесей горячей водой и паром неэффективна и требует дальнейшей оптимизации.

5.Для реализации избирательного концентрирования органических примесей (капролактама и окрашенных смолоподобных соединений) из технологического раствора № 2 может быть рекомендована комбинация методов (ЖЖЭ – адсорбционный метод с использованием сверхсшитого полистирола MN-270 или адсорбционный метод с использованием двух видов сорбентов на основе сверхсшитого полистирола - MN-202 и MN-270)

Выражаем благодарность д.х.н., проф. Онучак Л.А. за помощь в написании статьи.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и администрации Самарской области в рамках гранта р_офи № 08-03-99039

Список литературы

1.Производство капролактама. Ред. Овчинниковой В.И., Ручинского В.Р. М.: Химия, 1977. 263 с.

2.Даванков В.А., Цюрупа М.П., Пастухов А.В. и др. Сверхсшитый полистирол: чужой среди своих // Природа. 1997. №10. С.51-54.

3.Белякова Л.Д., Волощук А.М., Воробьев Л.М., Курбанбеков Э., Ларионов О.Г., Цюрупа М.П., Павлова Л.А., Даванков В.А. Сравнение сорбционных свойств пористых полистирольных сорбентов различного типа // Журн. физич. химии. 2002. Т. 76. №9. С.1674-1681.

4.Белякова Л.Д., Василевская О.В., Цюрупа М.П., Даванков В.А. Адсорбционные и хроматографические свойства микросферических полимерных сорбентов типа «Стиросорб» // Журн. физич. химии. 1996. Т. 70. № 8. С.1476-1481.

5.Tsyurupa M.P., Davankov V.A. Hypercrosslinked polymers: basic principle of preparing the new class of polymeric materials // Reactive and Functional Polymers. 2002. Vol. 53. Is. 2-3. P. 193-203.

6.Каюткина Н.И., Платонов И.А., Буланова А.В., Авдеев С.В., Крижановский А.С. Качественный и количественный анализ органических примесей в насыщенном растворе сульфата аммония // Вестник СамГУ. Естественнонаучная серия. 2003. № 4. С. 1 – 8.

Даванков Вадим Александрович - д.х.н., профессор, тел. (495)1356471(раб.)

Davankov Vadim A. - d.h.n., professor, e-mail: davank@ineos.ac.ru

Цюрупа Мария Петровна - д.х.н., старший научный сотрудник, Москва, (495)1357925(раб.)

Tsyurupa Maria P. - d.h.n., starshii nauchnyi sotrudnik, Moskva, e-mail: mts@ineos.ac.ru

Павлова Людмила Александровна - к. х. н., старший научный сотрудник, Москва, (495)1357925(раб.)

Pavlova Lyudmila A. - k. h. n., starshii nauchnyi sotrudnik, Moskva, e-mail: pavlova@ineos.ac.ru

Платонов Игорь Артемьевич - к.х.н., доцент, Самара, (846)334-54-19 (раб.)

Platonov Igor A. - k.h.n., dotsent, Samara

Арутюнов Юрий Иванович - к.т.н., доцент Самара, (846)3345447(раб.)

Arutjunov Juriy I. - k. t. n., dotsent, Samara

Новикова Екатерина Анатольевна - аспирант, Самара, (846)3345425(раб.)

Novikova Ekaterina A. – aspirant, Samara, e-mail: ekanno85@mail.ru

Ардамаков Сергей Витальевич - начальник производства капролактама ОАО «КуйбышевАзот» г. Тольятти, Тольятти, (8482) 56-12-26

Ardamakov Sergei V. - The chief of caprolactame manufacture ОАО «KuibyshivAzot», Tolyatti, e-mail: c26nach@kuzot.ru

Каримов Мансур Шарипович - начальник 37 цеха производства капролактама ОАО «КуйбышевАзот» г. Тольятти, тел. (8482) 56-12-37

Karimov Mansur S. - The chief of 37 workshop of caprolactame manufacture ОАО «KuibyshivAzot», Tolyatti, e-mail: c26nach@kuzot.ru