

УДК 667.621.6(0758)

**Е. Н. Жданук**, инженер (ОАО «Гродно Азот»); **Э. Т. Крутько**, доктор технических наук, профессор (БГТУ); **Н. Р. Прокопчук**, доктор химических наук, профессор, член-корреспондент НАН Беларуси, заведующий кафедрой (БГТУ)

### ИССЛЕДОВАНИЕ ФАКТОРОВ, ВЛИЯЮЩИХ НА КАЧЕСТВО КАПРОЛАКТАМА

Высокое качество капролактама является важным обстоятельством, определяющим качество получаемого из него полиамида. В работе был проведен анализ факторов, имеющих влияние на качество капролактама, получаемого из циклогексанона, и было показано, что качество капролактама напрямую зависит от чистоты циклогексанона. В работе исследован механизм образования первичных амидов в капролактаме, которые являются источником летучих оснований, приведены результаты хроматографического анализа полупродуктов со стадий получения циклогексанона и выявлен источник образования капроамида.

The maintenance of high quality of caprolactam is one of the major problems facing to manufacturers of this product. It has been shown, that quality of caprolactam in the big degree depends on cleanliness of raw material – cyclohexanone. The work is devoted to research of the factors determining quality of caprolactam which is monomer in manufacture of polyamide. In the article the mechanism of formation initial amides, the flying bases being known source in caprolactam is described, the analysis of sources of formation of impurity in cyclohexanone at stages of technological process of its manufacture is described, results of chromatographic researches of intermediates from stages of technological process are resulted.

**Введение.** В последнее время быстрыми темпами развивается промышленность полимерных материалов. При этом с каждым годом появляется все больше новых полимеров с различными свойствами. Очень важными по масштабам производства являются полиамидные материалы [1].

Обеспечение высокого качества капролактама – одна из важнейших задач, стоящих перед производителями этого продукта, определяющего качество получаемого из него полиамида и материалов на его основе. Поэтому вопросам оценки качества товарного капролактама уделяется особое внимание.

Производство капролактама складывается из стадий окисления циклогексана до циклогексанона, перевода его в оксим с последующей перегруппировкой в капролактаме. В процессах окисления и переработки оксидата с получением циклогексанона (>99,9%) образуется более 50 разнообразных примесных соединений, которые вносят вклад в загрязнение товарного капролактама [2].

Капролактаме, важнейший мономер для синтеза полиамидных волокон, должен иметь высокую чистоту: содержание примесей в нем определяется миллионными долями [3]. О чистоте капролактама косвенно судят по общепринятым показателям качества, которые достаточно чувствительно, хотя и условно, свидетельствуют о примесях иной химической природы. Прямое определение индивидуальных примесей в капролактаме представляет сложную задачу. Целесообразными являются дальнейшие исследования состава примесей, их происхождения и влияния на свойства капролактама, в том числе на показатели его качества следст-

вие все повышающихся требований к качеству капролактама и возрастающих запросов технологии к анализу и контролю производства.

В таблице перечислены примеси, идентифицированные в капролактаме, получаемом через циклогексанон и циклогексанооксим. Они расположены в порядке возрастания молекулярных масс и разделены на группы.

#### Примеси, идентифицированные в промышленном капролактаме

Наименование вещества	Формула
1. Анилин	$C_6H_5NH_2$
2. Гексеннитрилы	$C_6H_{11}N$
3. Циклогексанон	$C_6H_{10}O$
4. Толуидин	$C_7H_7NO_2$
5. Циклогексанооксим	$C_6H_{10}NOH$
6. $\gamma$ -Капролактон	$C_5H_{10}COO$
7. Циклогександиол-1,2	$C_6H_{10}(OH)_2$
8. Нитробензол	$C_6H_5NO_2$
9. N-метилкапроамид	$C_6H_{14}CONH$
10. N-амилацетамид	$C_6H_{14}CONH$
11. Октагидрофеназин	$C_{12}H_{16}N_2$
12. $\delta$ -Дифенилсульфон	$C_{12}H_8SO_2$
13. $\delta$ -Валеролактаме	$C_4H_8CONH$
14. $\delta$ -Метил- $\delta$ -валеролактаме	$C_5H_{10}CONH$
15. $\delta$ -Метил- $\epsilon$ -капролактаме	$C_6H_{12}CONH$
16. Метил- $\epsilon$ -капролактамы	$C_6H_{12}CONH$
17. Адипоимид	$C_4H_8(CO)_2NH$
18. Полуамид адипиновой кислоты	$NH_2COC_4H_8COOH$

Первую группу (1–12) составляют соединения отличной от лактама химической природы, вторую группу (13–16) – изомеры и гомологи, и третью группу (17, 18) – продукты окисления и гидролиза самого капролактама.

Из литературы [1] известно, что такие примеси, как алифатические амиды  $C_7$ , циклогександиол, валеролактамы и изомерный капролактамы  $\delta$ -метил- $\delta$ -валеролактамы характерны для «окислительного» капролактама.

**Основная часть.** Алифатические вторичные амиды  $C_7$  сопутствуют капролактаму, получаемому через окисление циклогексана, образуясь не вследствие побочных реакций процесса, а за счет примесей *n*-гептана и МЦГ (толуола) в исходном сырье – циклогексане (бензоле).

В процессе окисления циклогексана из этих примесных углеводородов, особенно из *n*-гептана, образуется гептанон-2, который на следующих стадиях переработки превращается в амиды  $C_7$ .

Последние, вследствие близости свойств с капролактамом, проходят вместе с ним все ступени очистки и оказываются источником летучих оснований.

На рис. 1 приведена хроматограмма капролактама. Подобные амидам  $C_7$  вторичные амиды  $C_6$  (N-метилвалероамид и N-бутилацетамид), а также первичные капроамид и валероамид могут образовываться при аналогичных превращениях гексана-2, а также альдегидов – капронового и валерианового. Эти примеси тоже являются источником летучих оснований в капролактаме.

Остановимся подробнее на этом моменте. Наличие описанных выше веществ в капролактаме оказывает отрицательное влияние на качество самого лактама, и источником этих примесей является циклогексанон, служащий сырьем для синтеза капролактама. На рис. 2 приведена хроматограмма циклогексанона.

В промышленном масштабе циклогексанон синтезируют жидкофазным окислением циклогексана, получаемого гидрированием бензола. Окисление циклогексана в циклогексанон и циклогексанол – наиболее сложная стадия всего процесса производства капролактама из бензола. Окисление проводят в жидкой фазе, однако окислитель – воздух – поступает в зону реакции в виде газа, вследствие этого сложность самого химического процесса усугубляется непростыми гидродинамическими условиями его проведения.

Окисление циклогексана кислородом воздуха осуществляется в горизонтальном шести-секционном реакторе. Циклогексан, подогретый до температуры реакции, направляется в первую камеру реактора, откуда проходит поочередно через все камеры реактора. Одновременно насосом подается в реактор окисления раствор катализатора и барботером подводится воздух в секции 1–5 реактора, шестая секция служит для разложения гидроперекиси и в эту секцию воздух не подается. После реактора окисления оксидат проходит стадии дистилляции циклогексана, кислого гидролиза, где происходит смещение равновесия реакции в направлении разложения эфира до спирта посредством применения избытка воды и постоянного отбора образовавшегося спирта – циклогексанола, омыления эфиров, обезвоживания смеси циклогексанон – циклогексанол. Обезвоженная смесь поступает в колонны отгонки спиртов и низкикопящих примесей, откуда кубовый продукт подается в колонны отгонки циклогексанола от циклогексанола.

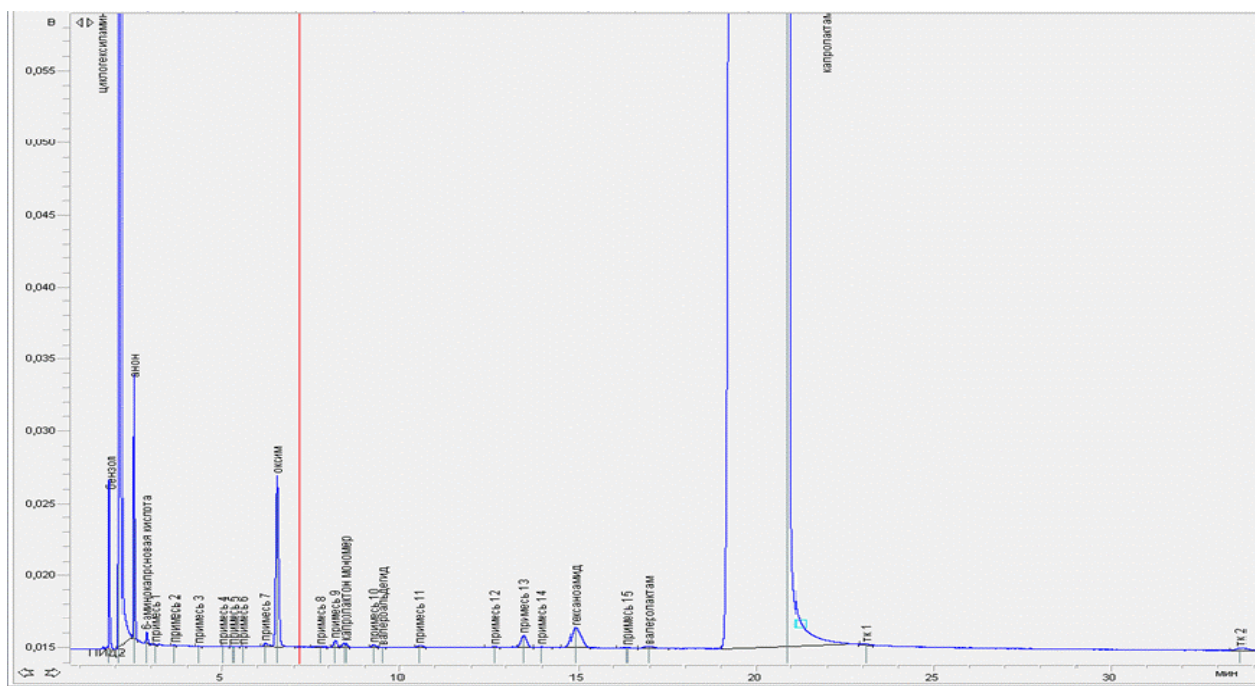


Рис. 1. Хроматограмма капролактама, получаемого «окислительным» способом

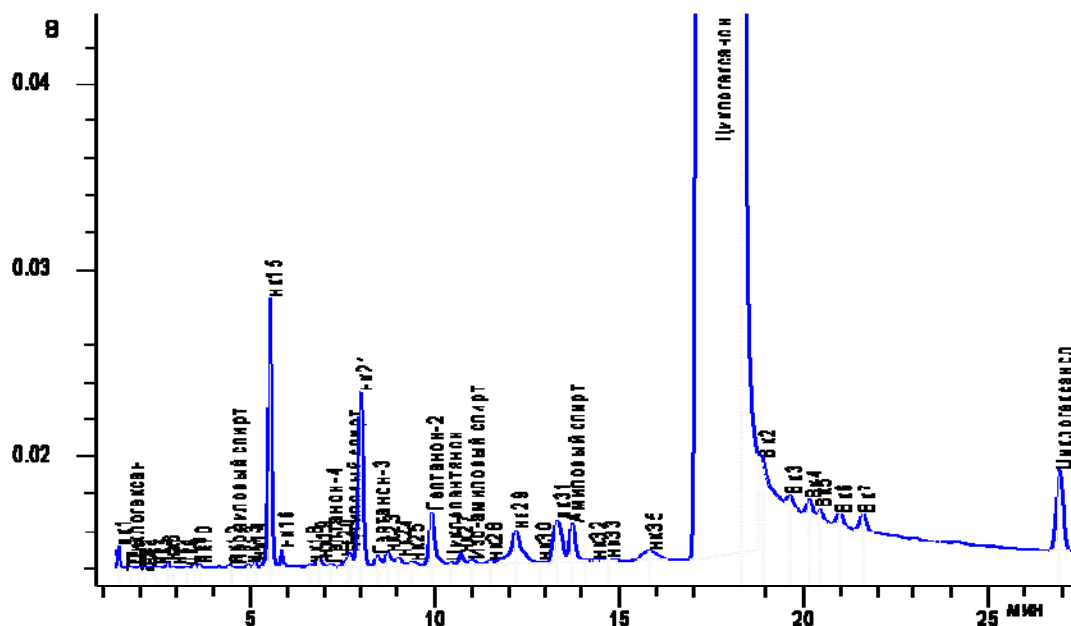


Рис. 2. Хроматограмма циклогексанона

Кубовый остаток после этих колонн поступает в колонны очистки циклогексанола и далее проходит стадию дегидрирования циклогексанола в циклогексанон. Продукты дегидрирования снова поступают в колонны отгонки спиртов и низкокипящих соединений.

На практике для оценки качества циклогексанона используют такой показатель, как перманганатный индекс. Было замечено, что с ростом значения перманганатного индекса возрастает содержание одного из низкокипящих соединений.

В ходе работы по идентификации этого примесного соединения в циклогексаноне хро-

матографически был обнаружен капрональдегид (температура кипения 124°C), который, как было показано выше, оказывает отрицательное влияние на качество капролактама, являясь источником летучих оснований. Для анализа источника образования капрональдегида в циклогексаноне мы хроматографировали продукты тех стадий, где это соединение могло бы образовываться.

Так, мы обнаружили, что в небольших количествах капрональдегид образуется на стадии окисления циклогексана, как показано на рис. 3.

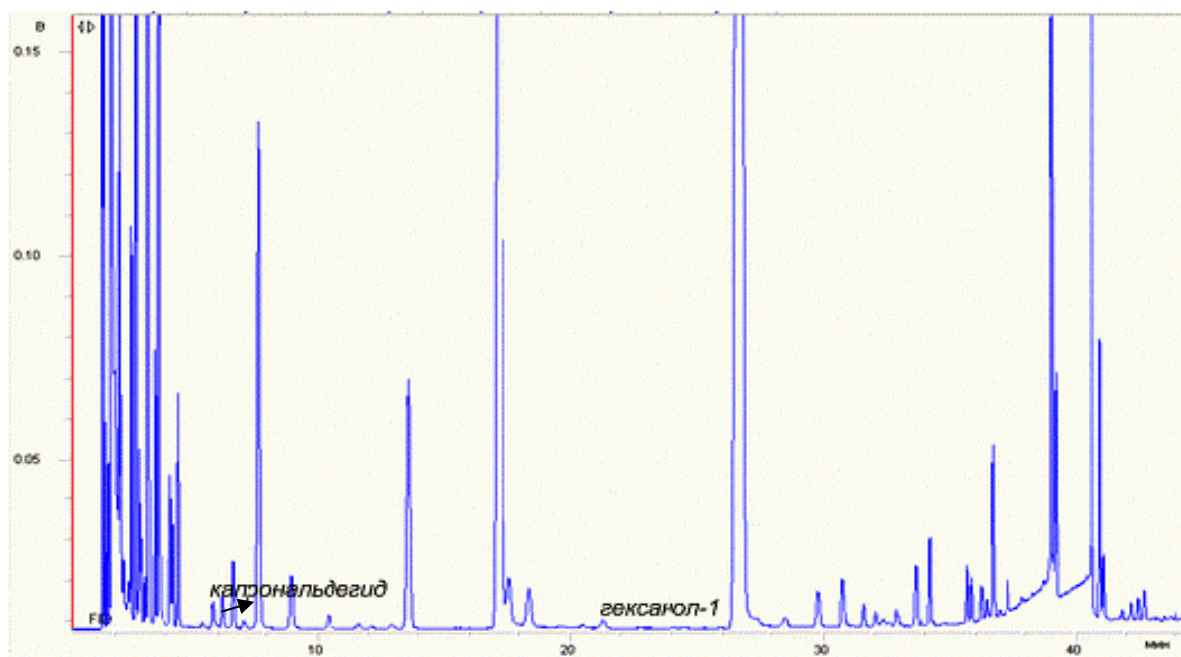


Рис. 3. Хроматограмма оксидата после реактора окисления



Как уже отмечалось, на стадии кислого гидролиза происходит разложение циклогексильных эфиров на полезный спирт (циклогексанол) и кислоту. Однако кроме полезных спиртов в результате кислого гидролиза эфиров образуются и другие спирты.

Интересным для нас было проанализировать продукт после колонны кислого гидролиза. В результате обнаружили, что помимо капрональдегида в продукте также содержит-

ся циклогексанол. Хроматограмма приведена на рис. 4. На рис. 5–6 приведены хроматограммы циклогексанола и продуктов дегидрирования.

Из литературы известно, что одним из способов получения альдегидов является дегидрирование спиртов [3]. Исходя из этого мы предположили, что в нашем случае капрональдегид образуется путем дегидрирования гексанола.

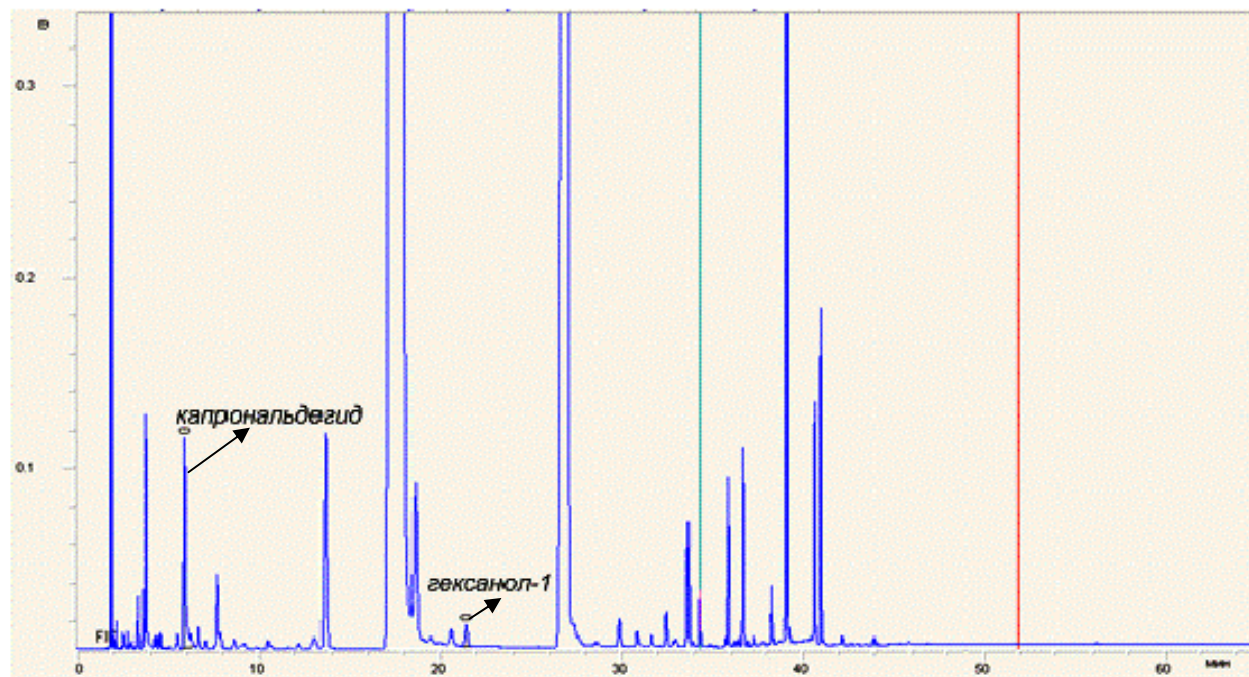


Рис. 4. Хроматограмма продукта стадии кислого гидролиза

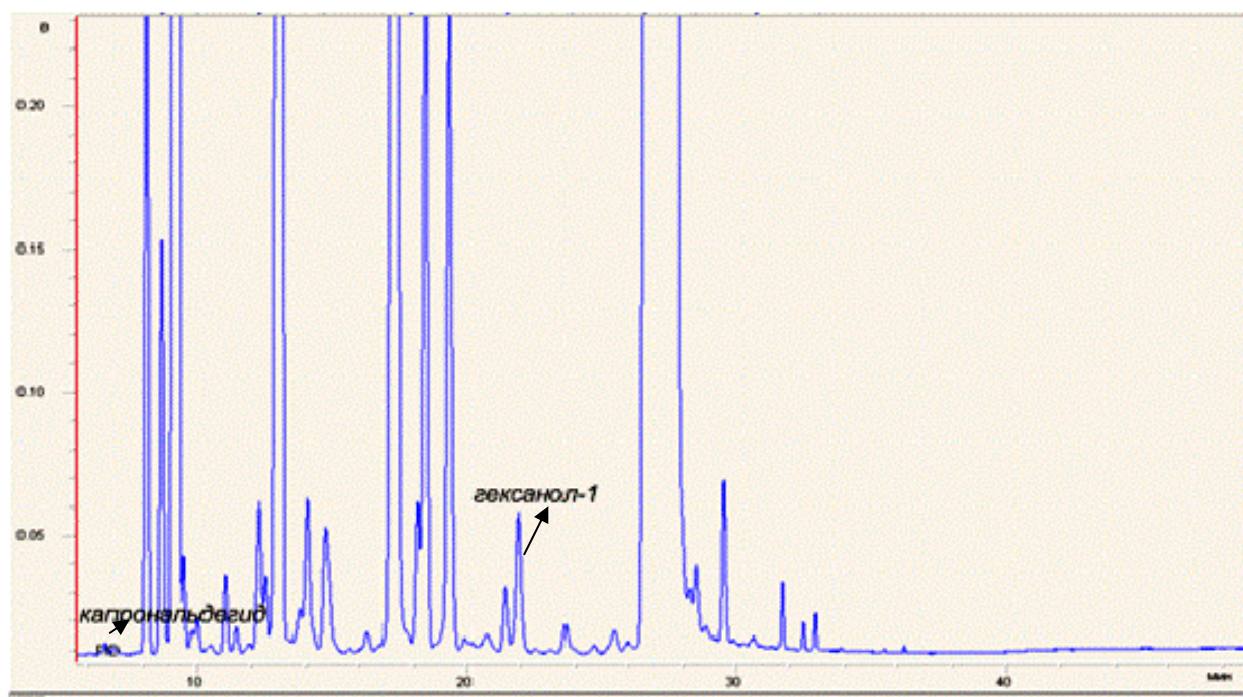


Рис. 5. Хроматограмма циклогексанола

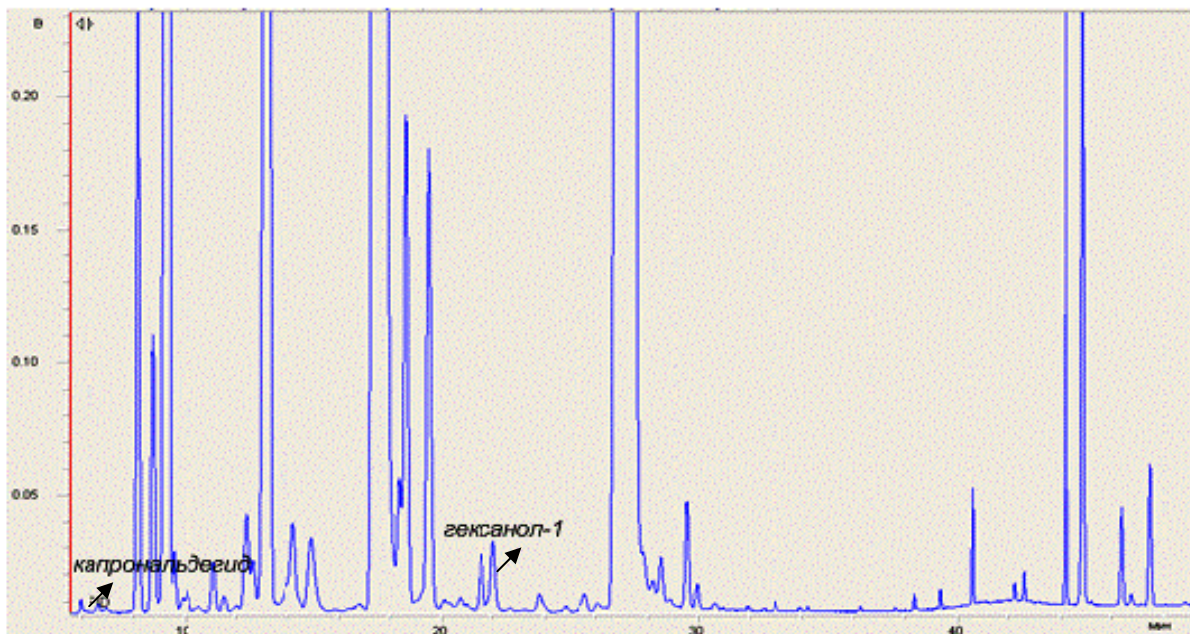


Рис. 6. Хроматограмма продуктов дегидрирования

Проанализировав хроматограммы на рис. 5–6, можно видеть, что в продуктах дегидрирования содержание гексанола ниже, чем в циклогексаноле, а содержание капрональдегида увеличилось.

**Заключение.** Таким образом, при проведении хроматографического изучения сложного состава примесей, образующихся при производстве капролактама, в продуктах химических превращений нами обнаружен еще и капрональдегид, дополнительно превносящий отрицательное воздействие на качество целевого продукта. В этой связи продолжением работы будет задача оптимизации процесса синтеза капролактама с целью снижения содержания побочных продуктов в нем.

### Литература

1. Иогансен, А. В. Спектральный и хроматографический анализ в процессах производства капролактама и других мономеров для полиамидов / А. В. Иогансен, Г. А. Куркчи, О. В. Левина. – М.: НИИТЭХИМ, 1976. – 57 с.
2. Березин, И. В. Окисление циклогексана / И. В. Березин, Е. Т. Денисов, Н. М. Эмануэль. – М.: МГУ, 1962. – 302 с.
3. Петров, А. А. Органическая химия / А. А. Петров, Х. В. Бальян, А. Т. Трощенко. – М.: Москва, 1981. – 892 с.

*Поступила 11.03.2011*