

УДК 661.183

А. И. Юсевич, аспирант;  
Е. И. Грушова, доцент;  
И. А. Юрша, зам. гл. инж.  
ГПО "Азот";  
В. Н. Фарафонов, доцент;  
Г. С. Ахремкова, ст. науч.  
сотр. ИТМО НАНБ;  
С. Л. Мосев, нач. сектора ЦЗЛ  
ГПО "Азот";  
Н. В. Гончарук, студент

### **ВЛИЯНИЕ АКТИВАЦИИ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН НА ОЧИСТКУ ЛАКТАМНОЙ ВОДЫ В ПРОИЗВОДСТВЕ КАПРОЛАКТАМА**

Activation degree influence on carbon fibrous material's adsorptive capacity with reference to organic admixtures of caprolactam has been studied.

Капролактамы – это основной мономер для производства технических полиамидных нитей. Поэтому от степени его чистоты существенно зависит качество получаемого продукта.

В Республике Беларусь капролактамы производятся Гродненским ПО "Азот". Помимо удовлетворения спроса на внутреннем рынке (Гродненское ПО "Химволокно"), продукт отгружается на экспорт в страны Европы и Азии, где имеет место жесткая конкуренция со стороны европейских и российских производителей. В сложившихся условиях повышение качества товарного капролактама наряду со снижением его себестоимости определяет эффективную маркетинговую политику.

Качественный и количественный состав примесей, присутствующих в капролактаме, в первую очередь определяется способом производства данного мономера. На сегодняшний день известно несколько схем получения капролактама: фенольная, окислительная, фотохимическая, толуольная [1]. Все они различаются как видом используемого сырья, так и способами превращения последнего в целевой продукт.

Наиболее широкое распространение в промышленности получила окислительная схема с бензолом в качестве исходного сырья [1]. По данной технологии предусмотрены следующие стадии: гидрирование бензола, окисление циклогексана, разделение продуктов окисле-

ния с выделением циклогексанола и циклогексанона, последующее дегидрирование циклогексанола в циклогексанон, превращение циклогексанона в циклогексаноноксим, изомеризация оксима в капролактам.

На всех стадиях процесса, помимо основных реакций, ведущих к образованию целевого продукта, протекает целый ряд побочных превращений, способствующих накоплению примесей в реакционной массе. Все эти побочные превращения можно разделить на три группы: обычно сопутствующие основным реакциям, возникающие вследствие отклонений от установленных технологических режимов или несовершенства аппаратного оформления и зависящие от наличия примесей в сырье. Кроме побочных веществ, в товарный продукт, вследствие несовершенства методов выделения и очистки, попадают также полупродукты промежуточных стадий синтеза.

Так, в капролактаме, полученном по окислительной схеме, выявлено и идентифицировано по меньшей мере два десятка примесей [2], в том числе: циклогексанон, циклогексанол, циклогексаноноксим, анилин, толуидин, гексеннитрилы, октагидрофеназин, дифенилсульфон, алифатические амиды  $C_7$  и др. Перечисленные вещества оказывают наиболее сильное влияние на окисляемость товарного продукта, его оптические характеристики, температуру плавления.

Как видно, многочисленные примесные соединения имеют различную химическую природу, что делает практически невозможным их удаление каким-нибудь одним универсальным методом. В промышленности применяются сочетания таких методов, как экстракция капролактама органическими растворителями с последующей рекстракцией водой, ионообменная очистка, перекристаллизация, гидрирование, дистилляция с обработкой химическими реагентами и ректификация [3]. Обеспечивая достаточно полное удаление загрязнений, указанные технологические решения влекут за собой значительное повышение себестоимости товарного продукта за счет увеличения материальных и капитальных затрат, а также являются источниками большого количества промышленных отходов. В этой связи совершенствование как всей многоступенчатой системы очистки, так и отдельных ее стадий представляет собой весьма актуальную задачу.

На кафедре технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов Белорусского государственного технологического университета впервые был предложен способ высокоэффективной доочистки растворов капролактама от примесей путем адсорбции последних на активированных углеродных волокнистых материалах (УВМ) марки бусофит [4, 5]. Известно [6], что адсорбция молекул



на поверхности (и в объеме микропор) немодифицированного углеродного адсорбента обусловлена преимущественно силами дисперсионного взаимодействия – электростатическими силами между флуктуирующими диполями и квадрупольями сближающихся молекул адсорбата и адсорбента. Силы эти носят неспецифический характер, то есть не зависят от характера распределения электронной плотности молекул. Указанная особенность углеродных адсорбентов весьма полезна в случае многокомпонентных систем, каковой является водный раствор капролактама-сырца. Полнота извлечения примесей в этом случае будет определяться главным образом стерическим фактором (соотношением размеров пор адсорбента и молекул адсорбата) и относительной растворимостью компонентов системы в фазе-носителе [7]. Следует отметить, однако, что в нашем случае последний фактор не играет решающей роли в связи со значительно более высокой растворимостью в воде капролактама по сравнению с основными примесными соединениями [8, 9].

Пористая структура УВМ определяется степенью активации последних. Поэтому целью данной работы являлось исследование влияния степени активации углеродных волокнистых материалов на их сорбционную активность по отношению к примесям, содержащимся в водном растворе капролактама-сырца (лактамной воде).

Объектами исследования служили промышленные углеродные волокнистые материалы, полученные термообработкой химических волокон в среде азота с последующей активацией водяным паром. Очистке подвергали лактамную воду стадии экстракции производства капролактама на Гродненском ПО “Азот”.

Технические характеристики адсорбентов, а также их адсорбционная способность по метиленовому голубому и йоду представлены в табл. 1.

Параметры пористой структуры исследуемых образцов определяли по изотермам адсорбции стандартного пара – бензола, полученным весовым методом [6] (табл. 2). При этом были рассчитаны объем микропор  $W_{ми}$ , суммарный объем адсорбирующих пор  $W_s$  и характеристическая энергия адсорбции в микропорах  $E$  по уравнению Дубинина-Астахова [6], а также объем мезопор  $W_{ме}$  из адсорбционной ветви изотермы [10]. Кроме того, рассчитана полуширина микропор  $x_{ми}$  по формуле [6]:

$$x_{ми} = \frac{13.028 - 1.53 \cdot 10^{-5} \cdot E^{3.5}}{E}$$

При описании изотермы адсорбции на образце 4 в связи с ярко выраженной неоднородностью микропористой структуры использовали двухчленное уравнение теории объемного заполнения микропор [11]. В этом случае параметры пористой структуры адсорбента представлены в табл. 2 с соответствующими индексами.

Как видно из табл. 2, исследуемые адсорбенты имеют в основном микропористую природу – доля мезопор становится существенной лишь при степени активации свыше  $0.6 \text{ см}^3/\text{г}$  (образец 4).

Адсорбцию примесей из лактамной воды на исследуемых адсорбентах осуществляли в лабораторном аппарате колонного типа с внутренним диаметром  $3 \cdot 10^{-2}$  м. Объемный расход лактамной воды составлял  $2,5 \cdot 10^{-5}$  л/с, температуру процесса поддерживали на уровне  $40^\circ\text{C}$ . Адсорбционную активность образцов УВМ оценивали на основе анализа следующих качественных показателей лактамной воды: оптической плотности при длине волны 290 нм ( $E_{290}$ ) и перманганатного индекса (ПИ) – измеренных по стандартным методикам [12, 13].

Таблица 1

Технические и некоторые адсорбционные характеристики адсорбентов

№ образца	Поверхностная плотность, $\text{г}/\text{м}^2$	Разрывная нагрузка, Н	Адсорбция	
			метиленовый голубой, $\text{мг}/\text{г}$	йод, %
1	370	872	15	117
2	260	497	130	130
3	249	–	305	106
4	225	138	463	154

Таблица 2

Параметры пористой структуры адсорбентов

№ образца	$W_{s_1}$ , $\text{см}^3/\text{г}$	$W_{m_1}$ , $\text{см}^3/\text{г}$	$W_{01}$ , $\text{см}^3/\text{г}$	$W_{02}$ , $\text{см}^3/\text{г}$	$W_{m_2}$ , $\text{см}^3/\text{г}$	$E$ , кДж/моль		$x$ , нм	
						$E_1$	$E_2$	$x_1$	$x_2$
1	0.32	0.29	0.29	–	0.03	21.8	–	0.56	–
2	0.42	0.38	0.38	–	0.04	22.3	–	0.55	–
3	0.46	0.42	0.42	–	0.04	21.1	–	0.59	–
4	0.66	0.56	0.38	0.18	0.10	21.1	12.0	0.59	1.08



Зависимости  $E_{290}$  и  $PI$  от объема пропущенной через адсорбент лактамной воды представлены на рис. 1 и 2.

Как видно из рис. 1, 2, лучших показателей очистки можно достичь на первых ее этапах. Дальнейшее увеличение объема пропущенной лактамной воды (~ свыше 100 мл на 1 г сорбента) приводит к некоторому ухудшению контролируемых показателей, но они стабилизируются в исследованном интервале. Наблюдаемый эффект можно объяснить тем, что на начальной стадии процесса работают преимущественно мелкие микропоры (субмикропоры), имеющие наиболее высокую энергию адсорбции и обеспечивающие наиболее полное удаление микропримесей. Представляя лишь небольшую часть суммарного объема адсорбционного пространства, субмикропоры отрабатывают в первую очередь, что соответствует переходному процессу на выходных адсорбционных кривых. Рабочий режим (плато на графиках) обеспечивается более крупными микропорами, составляющими максимум на кривой распределения пор по размерам.

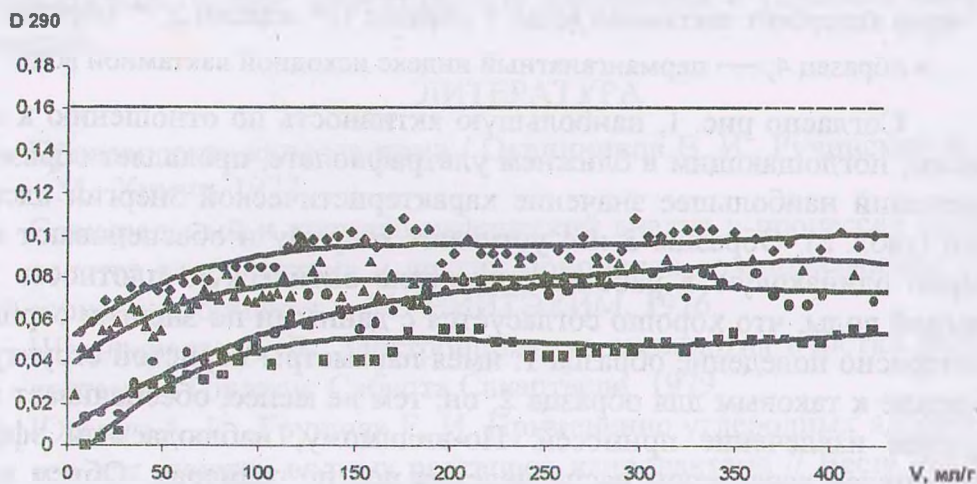


Рис. 1. Зависимость оптической плотности  $D_{290}$  от объема пропущенной через адсорбент лактамной воды:  $\blacklozenge$  образец 1;  $\blacksquare$  образец 2;  $\blacktriangle$  образец 3;  $\bullet$  образец 4; — оптическая плотность исходной лактамной воды

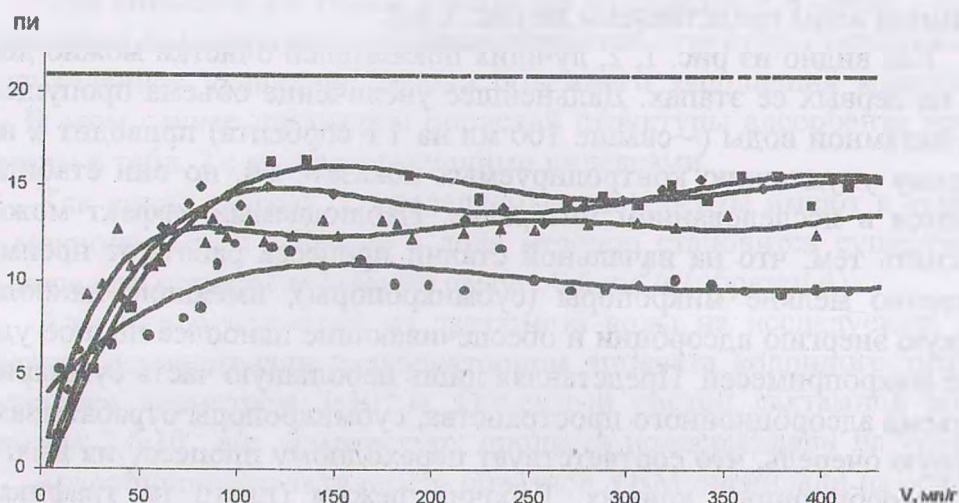


Рис. 2. Зависимость перманганатного индекса *ПИ* от объема пропущенной через адсорбент лактамной воды:  $\diamond$  образец 1;  $\blacksquare$  образец 2;  $\blacktriangle$  образец 3;  $\bullet$  образец 4; — перманганатный индекс исходной лактамной воды

Согласно рис. 1, наибольшую активность по отношению к примесям, поглощающим в ближнем ультрафиолете, проявляет образец 2, имеющий наибольшее значение характеристической энергии адсорбции (табл. 2). Образцы 3 и 4 уступают второму и обеспечивают примерно одинаковую в рабочем интервале оптическую плотность лактамной воды, что хорошо согласуется с данными по энергии сорбции. Интересно поведение образца 1: имея параметры пористой структуры, близкие к таковым для образца 2, он, тем не менее, обеспечивает наихудшее извлечение примесей. По-видимому, наблюдаемый эффект обусловлен характером распределения пор по размерам. Объем мезопор первых двух образцов примерно одинаков. В то же время сорбционная способность первого образца по метиленовому голубому (табл. 1), характеризующая наличие пор с диаметром свыше 1.5 нм [14], значительно ниже и, по всей видимости, соответствует заполнению адсорбатов пространства мезопор. Этот факт свидетельствует о высокой степени однородности микропористой структуры адсорбента, то есть об островершинности его кривой распределения пор по размерам. В этом случае, вероятно, количество пор, соизмеримых с молекулами примесей, поглощающих в ближнем ультрафиолете, крайне ма-



ло, что и объясняет пониженную активность образца по данному параметру.

Согласно рис. 2, по убыванию активности к легкоокисляемым примесям исследуемые образцы можно расположить в следующий ряд:

образец 4 > образец 3 > образец 2 = образец 1.

Эти данные хорошо согласуются со значениями полуширины микропор адсорбентов (табл. 2). Наилучшее извлечение объемных молекул легкоокисляемых соединений обеспечивает образец с наибольшей степенью активации, имеющий более крупные поры, не препятствующие доступу адсорбата к адсорбционной поверхности.

В целом по результатам эксперимента можно сделать вывод, что для очистки лактамной воды наиболее оптимальным является УВМ со степенью активации по бензолу 0.5-0.6 см<sup>3</sup>/г. При уменьшении степени активации эффективному адсорбционному взаимодействию препятствуют малые размеры пор (стерический фактор), при возрастании – значительно снижается характеристическая энергия адсорбции и, следовательно, падает эффективность адсорбента в условиях микропримесей.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Производство капролактама / Овчинников В. И., Ручинский В. Р. – М.: Химия, 1977.
2. Спектральный и хроматографический анализ в процессах производства капролактама и других мономеров для полиамидов: Обзорная информация. – М.: НИИТЭХИМ, 1976.
3. Швангирадзе А. В. Электроионитная технология очистки капролактама. – Тбилиси: Сабчота Сакартвело, 1979.
4. Юсевич А. И., Грушова Е. И. Применение углеродных адсорбентов для очистки водных растворов капролактама // Весці НАНБ. Сер. хім. навук. – 1999. – № 4. – С. 81-85.
5. Юсевич А. И., Грушова Е. И., Фарафонов В. Н., Бойко Л. В. Исследование адсорбционных свойств углеродных волокон по отношению к органическим веществам. Сообщение I // Труды БГТУ. Сер. хим. и хим. технол. – 1999. – Вып. VII. – С.70-74.
6. Кельцев Н. В. Основы адсорбционной техники. – М.: Химия, 1984.
7. Адсорбция органических веществ из воды / Когановский А. М., Клименко Н. А., Левченко Т. М., Рода И. Г. – Л.: Химия, 1990.

8. Вольф Л. Н., Хайтин Б. Ш. Производство поликапроамида. – М.: Химия, 1977.
9. Справочник химика. / Никольский Б. П. Т.2. – М.: Химия, 1964.
10. Киселев А. В., Древинг В. П. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии. – М.: Изд-во Моск. унта, 1973.
11. Дубинин М. М. Микропористые структуры углеродных сорбентов. В кн.: Адсорбция в микропорах. – М.: Наука, 1983.
12. Определение оптической плотности при длине волны 290 нм. ГОСТ 26743.3-91.
13. Метод определения перманганатного индекса. ГОСТ 26743.7-86.
14. Кинле Х., Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение. –Л.: Химия, 1984.

УДК 661.715

Е. И. Грушова, доцент;  
А. В. Кучук, ассистент

### АКТИВАЦИЯ ЭКСТРАКЦИИ АРЕНОВ ИЗ КАТАЛИЗАТОВ РИФОРМИНГА

Densities, viscosity, dissolving capacity and selectivity ethylene glycol (or diethylene, triethylene, tetraethylene glycol) + n-butanol (or sec.-butanol) binary liquid mixtures have been investigated in wide range of concentrations. The alcohols' part in formation of properties of glycol – aromatic hydrocarbons – nonaromatic hydrocarbons extractive systems has been studied.

Чем выше уровень жизни, тем выше потребление нефтехимических продуктов. Однако в связи с этим растет потребность предприятий основного органического и нефтехимического синтеза в сырье, и в частности ароматических углеводородах – бензоле, о-ксилоле, п-ксилоле, и весьма актуальными являются исследования, направленные на повышение производительности основных процессов получения ароматических углеводородов – каталитического риформинга и жидкостной экстракции при малых капитальных затратах.

Объект исследования данной работы – процесс экстракции моноциклических ароматических углеводородов из катализаторов риформинга.

В настоящее время технико-экономические показатели промышленной технологии извлечения аренов из их смесей с неаромати-