

УДК 547-826.1

ПРОИЗВОДСТВО АДИПИНОВОЙ КИСЛОТЫ

А.И. Егоров, аспирант

Научный руководитель: Т.Г. Черкасова, д.т.н., профессор,
директор института химических и нефтегазовых технологий
Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачёва
г. Кемерово

Адипиновая кислота ($C_6O_4H_{10}$) является двухосновной предельной карбоновой кислотой. Адипиновая кислота - кристаллическое твёрдое вещество (в кристаллической форме она бесцветна; в виде порошка она является белой), без запаха [1].

Адипиновая кислота – динамично развивающийся продукт химической промышленности. С каждым годом увеличивается потребность в её производстве. Это связано с увеличением количества производств, использующих адипиновую кислоту как сырьё. Существуют следующие способы использования адипиновой кислоты:

- является сырьем (используется около девяноста процентов всей производимой кислоты) в производстве нейлона 66, а также ее полиуретанов и эфиров;
- используется как пищевая добавка (зарегистрирована под номером Е-355) для придания продуктам кислого вкуса;
- является основным компонентом средств, предназначенных для удаления накипи;
- применяется для удаления материала, который остался после заполнения швов между плитками из керамики;
- имеет большое значение для получения промежуточных продуктов синтеза.

В России адипиновую кислоту используют, в основном, для производства пластификаторов, полиамидов, полиуретанов [2].

В настоящее время существует всего один завод по производству адипиновой кислоты в России находящийся в г. Дзержинск. Из-за недостатка собственного производства адипиновую кислоту, в основном, экспортят из Германии, Китая и Украины.

Адипиновую кислоту производят одним из следующих способов:

1) Двухстадийное окисление циклогексана (основной способ производства). Сначала окисляют воздухом циклогексан (C_6H_{12}), а также сырую смесь продуктов окисления циклогексана, полученную после отгонки непрореагировавшего циклогексана. В итоге получают смесь циклогексанола ($C_6H_{11}OH$) и циклогексанона ($C_6H_{10}O$), которую затем разделяют ректификацией. В дальнейшем циклогексанон используют для получения капролактама ($C_6H_{11}NO$), а циклогексанол окисляют 40–60%-ной азотной

кислотой (HNO_3). При этом методе выход адипиновой кислоты составляет около девяносто пяти процентов. В промышленном масштабе самым выгодным и практичным способом является двухстадийное окисление циклогексана при производстве капролактама. При этом полученный циклогексанон остаётся в производстве. Вследствие этого сокращается количество побочных продуктов, сточных вод и выбросов.

2) Гидрирование циклогексана фенолом ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$) с получением циклогексанола, который затем окисляют 40–60%-ной азотной кислотой (HNO_3). Этот способ является выгодным для малотоннажных предприятий и когда существует производство фенола на этом же предприятии, или когда в качестве исходного сырья для производства капролактама используется фенол.

3) Гидрокарбонилирование бутадиена (C_4H_6). Реакция происходит с использованием оксида углерода (IV) и воды. С точки зрения экономии сырья для производства этот способ является перспективным, но пока используется пять стадий реакции (карбонилирование, окисление, гидроформилирование, изомеризация, гидролиз) для производства он не находит широкого распространения.

4) Окисление циклогексана азотной кислотой при температуре от 100 до 200 °С. Так как используются высокие температуры, и происходит большое выделение оксида азота (I), как побочного продукта, этот способ мало востребован.

5) Частичным гидрированием бензола (C_6H_6) до циклогексена (C_6H_{10}). Затем циклогексен гидратируют до циклогексанола, из которого производят адипиновую кислоту. Этот процесс требует применения дорогостоящего и сложного рутениевого катализатора и высокого давления.

6) Окисление циклогексена пероксидом водорода. Из-за высокой стоимости, которого этот способ не целесообразен.

Также в последнее время разрабатываются новые способы производства: карбонилированием ТГФ (тетрагидрофуран, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$), биотехнологический метод, окислением мета-борной кислотой и др.

При производстве адипиновой кислоты образуются побочные продукты, сточные воды, выбросы.

Побочными продуктами при разных способах производства могут являться циклогексан, циклогексанон, двухосновные кислоты, азотистая кислота, ацетон и др. Некоторые продукты, например, циклогексан и азотистая кислота возвращаются обратно в процесс, снижая при этом затраты на исходное сырьё. Циклогексанон может быть использован, как сырьё для производства капролактама, так и со-продукт для продажи. В свою очередь полученные двухосновные кислоты и ацетон не могут быть возвращены снова для производства и поэтому они используются, как со-продукты для продажи.

Сточные воды, образующиеся при производстве адииновой кислоты, направляют на биологическую очистку или сжигаются в печи для сжигания опасных отходов.

Сточные воды, которые направляют на биологическую очистку, содержат низкую концентрацию органических веществ. После очистки сточную воду дополнительно разбавляют речной водой. В результате получают воду, в которой содержание органических веществ не может быть опасным для здоровья человека и окружающей среды.

Сточные воды, которые направляют на сжигание, содержат высокую концентрацию органических веществ. Они состоят из щавелевой, валерьяновой, масляной и других карбоновых кислот. В последние годы предпринимаются попытки по извлечению органических веществ из сточной воды или возвращению их в производство. Одним из наиболее практических методов является использование сточной воды с высоким содержанием органических веществ для восстановления адииновой кислоты. Сточную воду отделяют от органических веществ с помощью десорбирования (отгонки). Отделённые сточные воды направляются на биологическую очистку. Раствор, полученный после отгонки с высоким содержанием органических веществ и низким содержанием воды, направляют обратно в процесс для производства адииновой кислоты. Осадок, полученный после отгонки, сжигается в печи для сжигания опасных отходов.

Извлечение органических веществ для продажи или возвращения их в производство приводит к уменьшению загрязнения окружающей среды от сжигания сточной воды и к увеличению прибыли предприятия за счёт использования извлечённых веществ.

Выбросы от производства адииновой кислоты состоят из выхлопных газов и отходов, возникающих в процессе производства. Основными источниками выбросов являются оксид азота (I), оксиды углерода, и частицы веществ, а также металлы, остатки катализаторов, летучие и не летучие органические соединения и оксиды азота.

Металлы, остатки катализаторов, не летучие органические соединения и отходы, в основном, сжигаются в печи для сжигания опасных отходов, но иногда используют, как топливо в нагревательных установках процесса.

Оксиды азота и оксиды углерода пропускают через абсорбционную колонну. Но этот процесс существенно не снижает количество оксида азота (I). Для удаления оксида азота (I) применяют катализитическое или тепловое разрушение. При катализитическом разрушении используют катализаторы из драгоценных металлов, которые разлагают оксида азота (I) при низких температурах. При тепловом разрушении разложение оксида азота (I) происходит с отходящими газами в котлах с предварительно смешанным природным газом с использованием пламени горелки.

Выбросы из производственной и перерабатывающей зон, которые содержат частицы от кристаллов адииновой кислоты, направляют к воздушным фильтрам или используют мешочные фильтры. Выбросы пыли

азотной кислоты из продуктов воздуходувки, центрифуг и фильтров, используемых для восстановления кристаллов адипиновой кислоты, попадают в мешочные фильтры [3].

Список литературы:

1. Химическая энциклопедия: В 5т.: т.1 А-Дарзана / Кнусянц И. Л. – М.: Советская энциклопедия, 1988. – 623 с.
2. Выделение адипиновой кислоты из водно-кислых стоков производства капролактама / А.А. Соколова, И.Л. Глазко, Е.А. Мартыненко и др. // Вестник МИТХТ им. М.В. Ломоносова. – 2013. – Т. 8. – № 6. – С. 78-81.
3. Adipic Acid: A Techno-Commercial Profile / Special Report // Chemical Weekly. April 7, 2009. – Р. 187-195.