

УДК 661.743.3

ПРОИЗВОДСТВО АДИПИНОВОЙ КИСЛОТЫ

Егоров Анатолий Игоревич,
аспирант, e-mail: egorov_tol@mail.ru.

Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачёва, 650000, Россия,
г. Кемерово, ул. Весенняя, 28.

Аннотация

В статье представлен краткий литературный обзор, который даёт первоначальное представление об адипиновой кислоте. Описываются способы производства адипиновой кислоты, используемые мировой промышленностью и малотоннажными производствами. Рассмотрены методы утилизации выбросов, побочных продуктов, сточной воды и отходов, которые возникают при производстве и переработки адипиновой кислоты. Представлены опасные производственные факторы, которые могут возникнуть во время технологического процесса и при выполнении производственных работ.

Ключевые слова: адипиновая кислота, выбросы, сточная вода, опасные производственные факторы, меры безопасности.

Адипиновая кислота ($C_6O_4H_{10}$) является двухосновной предельной карбоновой кислотой. Адипиновая кислота – белое кристаллическое твёрдое вещество с температурой плавления $153^\circ C$, 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 [2]. Существуют следующие способы использования адипиновой кислоты [3]:

- является сырьём (используется около девяноста процентов всей производимой кислоты) в производстве нейлона 66, а также её полиуретанов и эфиров;

- используется как пищевая добавка (зарегистрирована под номером E-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 [4].

Из-за недостатка собственного производства адипиновую кислоту, в основном, экспортируют 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 цик-

логексана. 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 девяноста 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 [5].

- 2) Гидрирование циклогексана фенолом (C_6H_5OH) с получением циклогексанола, который затем окисляют азотной кислотой. 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 [6].

- 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, гидроформалирование, изомеризация, гидролиз) для производства он не находит широкого распространения.

- 4) Окисление циклогексана азотной кислотой при температуре от 100 до $200^\circ C$. 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 произ-

водят адипиновую кислоту. Этот процесс требует применения дорогостоящего и сложного рутениевого катализатора и высокого давления.

б) Окисление циклогексена пероксидом водорода, из-за высокой стоимости, которой этот способ не целесообразен.

Также в последнее время разрабатываются новые способы производства: биотехнологический метод, окислением метаборной кислотой [7], карбонилированием ТГФ (тетрагидрофуран, C_4H_8O) [8] и др.

Во время производства, переработки и использования адипиновой кислоты происходят выбросы в окружающую среду, образуются сточные воды, побочные продукты и отходы, которые невозможно использовать повторно. Производственные и перерабатывающие заводы состоят из специализированных систем, в которых адипиновая кислота производится, разделяется, хранится и перерабатывается.

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 адипиновой 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 практичных методов является использование сточной воды с высоким содержанием органических веществ для восстановления адипиновой кислоты. Сточную воду отделяют от органических веществ с помощью десорбирования (отгонки). Отделённые сточные воды направляют на биологическую очистку. Раствор, полученный после отгонки с высоким содержанием орга-

нических веществ и низким содержанием воды, направляют обратно в процесс для производства адипиновой 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 адипиновой кислоты состоят из выхлопных газов и отходов, возникающих в процессе производства. Основными источниками выбросов являются оксиды азота, оксиды углерода, и частицы веществ, а также металлы, остатки катализаторов, летучие и нелетучие органические соединения.

Металлы, остатки катализаторов, нелетучие 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 каталитическое или тепловое разрушение. При каталитическом разрушении используют катализаторы из драгоценных металлов, которые разлагают оксид 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 адипиновой кислоты, направляют к воздушным фильтрам или используют мешочные фильтры. Выбросы пыли азотной кислоты из продуктов воздухоудвки, центрифуг и фильтров, используемых для восстановления кристаллов адипиновой кислоты, попадают в мешочные фильтры [7, 9,10].

Воздушные и водные выбросы с производственных и перерабатывающих заводов контролируются группами надзора за окружающей средой, которые действуют независимо от любого производственного отдела. Эти группы оборудованы передвижными датчиками для определения различных возможных выбросов. Они обрабатывают измеренные данные и делают лабораторные анализы отобранных проб воздуха и воды.

Адипиновая кислота при различных исследованиях была обнаружена:

- в атмосфере из циклоалкенов посредством фотоокисления;
- в выхлопных газах легковых автомобилей (до 4,7 мкг/м³);
- в болотных отложениях и в горах (215-568 и

2050 мкг/кг);

- в табачном дыме;
- в каминах при сжигании некоторых видов древесины и при сжигании листвы горючем топливом;

- в растениях (свекольный сок, рисовая солома, мёд новозеландского дерева Реварёва);

Предположительно из полученных результатов адипиновая кислота накапливается в воде, воздухе и земле.

Расчётный период полураспада адипиновой кислоты в воздухе из-за косвенного фоторазложения составляет 2,9 дня. Озонолиз нескольких дикарбоновых кислот, включая адипиновую кислоту, был измерен в жидкой фазе, чтобы объяснить влияние этих кислот в аэрозолях. Результаты показали, что озонлиз не является эффективным способом удаления адипиновой кислоты. Предполагают, что адипиновая кислота не будет подвержена гидролизу в окружающей среде из-за недостатка гидролизующихся функциональных групп, и она является нелетучим соединением из воды. Также она не накапливается в земле, а попадает в подземные воды.

Экспериментальные данные доказывают, что адипиновая кислота легко подвергается биоразложению. После проведённого аэробного испытания, за период в 14 дней, адипиновая кислота подверглась 68-90% биоразложению [11].

Раствор адипиновой кислоты практически не опасен для человека [12]. Однако, растворы образующиеся при производстве и использующиеся, как реагенты, требуют дополнительных мер безопасности. В результате производства и переработки адипиновой кислоты при работе с жидкостями могут возникать следующие опасные производственные факторы:

- отравление вредными химическими веществами от воздействия жидкости, которая может попасть через желудочно-кишечный тракт (метанол);

- химические ожоги тела, которые вызывают кислоты, щелочи и их соединения;

- термические ожоги, которые могут быть вызваны кипящими растворами горячей водой, паром, конденсатом, горячими поверхностями аппаратов и коммуникаций;

Также в течение технологического процесса и при выполнении производственных работ могут возникать следующие опасные факторы [13]:

- движущиеся машины и механизмы, подвижные части производственного оборудования (вентиляторы, насосы и т.п.);

- повышенная запыленность и загазованность воздуха рабочей зоны (пыль адипиновой кислоты, оксиды азота);

- повышенная или пониженная температура поверхностей оборудования, материалов (реактора, холодильники и т.п.);

- повышенная или пониженная температура

воздуха рабочей зоны (склад, зона погрузки и т.п.);

- повышенный уровень шума на рабочем месте (компрессор, насосы и т.п.);

- повышенный уровень вибрации (компрессор, насосы и т.п.);

- повышенное или пониженное барометрическое давление в рабочей зоне и его резкое изменение (при взрывах ёмкостей, реакторов и т.п.);

- повышенная или пониженная влажность воздуха, подвижность воздуха, ионизация воздуха (используют приточно-вытяжную вентиляцию, кондиционеры и т.п.);

- повышенное значение напряжения в электрической цепи, замыкание которой может произойти через тело человека (при обслуживании электрооборудования, при соприкосновении с оголенными местами кабелей и электропроводов);

- повышенный уровень статического электричества (заполнение емкостей, цистерн и т.п.);

- повышенный уровень электромагнитных излучений (компьютер, компрессор, сварочные работы и т.п.);

- повышенная напряжённость электрического поля (электрические подстанции, высоковольтное оборудование);

- повышенная напряжённость магнитного поля (высоковольтные линии электропередачи);

- отсутствие или недостаток естественного света, недостаточная освещённость рабочей зоны, повышенная яркость света (рассчитывают и устанавливают различные виды освещения, например, аварийное освещение);

- острые кромки, заусенцы и шероховатость на поверхностях заготовок, инструментов и оборудования (ремонтные работы);

- расположение рабочего места на значительной высоте относительно поверхности земли или пола (все работы относящиеся к работам на высоте).

Во время производства и переработки адипиновой кислоты должны выполняться регулярно осмотры в рабочей зоне на случай любого возможного воздействия опасного вещества в различных рабочих ситуациях и принимаются соответствующие меры контроля. Для защиты рабочих от воздействия кислоты используются определённые предупредительные и защитные меры. Эти меры включают различное оборудование (станции отбора проб), а также соответствующие средства индивидуальной защиты, которые детально прописаны для различных рабочих ситуаций и категорий рабочих, например, во время отбора проб, технического обслуживания и ремонтных работ. При отборе проб рабочие должны быть в очках, а на руки надевать резиновые перчатки.

В случае образования пыли, частиц фильтров при работающем оборудовании или при техническом обслуживании персонал должен использовать противогаз, фильтрующий или с независимой

подачей воздуха, или респиратор, а также неповрежденную защитную одежду [14].

Если соблюдаются все предупредительные и

защитные меры, то воздействия адипиновой кислоты на людей, связанных с её производством и переработкой не будет происходить.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Петров А.А. Органическая химия: Учебник для вузов / А.А. Петров, Х.В. Бальян, А.Т. Трощенко. – СПб.: «Иван Фёдоров», 2002. – 624с.
2. Сфера применения адипиновой кислоты изменяется. [Электронный ресурс] // Press release.ru – Химия и нефтехимия. - 2007. Режим доступа: <http://www.press-release.ru/branches/chemistry>. – [5.04.15]
3. Адипиновая кислота: свойства, применение. [Электронный ресурс] // Выживание – Пользности - Наука. – 2013. Режим доступа: <http://www.vigivanie.com/nauka/1476-kislota>. - [8.04.15].
4. Выделение адипиновой кислоты из водно-кислых стоков производства капролактама / Соколова А.А. // Вестник МИТХТ им. М.В. Ломоносова. – 2013. – Т. 8. – № 6. – С 78-81.
5. Фрейдлин Г.Н. Алифатические дикарбоновые кислоты. - М.: Химия, 1978. - 263 с.
6. Платэ Н.А. Основы химии и технологии мономеров: Учебное пособие / Н.А. Платэ, Е.В.Сливинский. – М.: Наука: МАИК “Наука/Интерпериодика”, 2002. - 696 с.
7. Adipic Acid: A Techno-Commercial Profile / Special Report // Chemical Weekly. April 7, 2009. – С. 187-195.
8. Химическая энциклопедия: В 5т.: т.1 А-Дарзана / Кнунянц И. Л. – М.: Советская энциклопедия, 1988. – 623 с.
9. Руководящие указания МГЭИК по эффективной практике и учету факторов неопределенности в национальных кадастрах парниковых газов, МГЭИК, 2000.
10. Жуков А.И. Канализация промышленных предприятий: Учебник / А.И. Жуков, Л.Г. Демидов, И.Д. Монгайт, И.Д. Родзиллер. — М: Стройиздат, 1969. — 375 с.
11. Adipic Acid. CAS №: 124-04-9. [Электронный ресурс] // SIDS Initial Assessment Report For SIAM 18. - 2004. Режим доступа: <http://inchem.org>. - [30.03.2015].
12. СО 34.03.2001-97. Правила техники безопасности при эксплуатации тепломеханического оборудования электростанций и тепловых сетей.
13. ГОСТ 12.0.003-74. Система стандартов безопасности труда. Опасные и вредные производственные факторы. Классификация.
14. ГОСТ 10558-80. Кислота адипиновая. Технические условия (с Изменениями № 1, 2, 3).

Поступило в редакцию 13.05.2015

PRODUCTION OF ADIPIC ACID

Egorov Anatoliy I.,

postgraduate, e-mail: egorov_tol@mail.ru.

T. F. Gorbachev Kuzbass State Technical University, 28 street Vesennyaya, Kemerovo, 650000, Russian Federation.

Abstract

The article presents a brief literature review that gives an initial idea of adipic acid. Describes methods of production of adipic acid used by world industry and small-scale industries. The methods of disposal of emissions, by-products, effluents and wastes arising in the production and processing of adipic acid. Presents occupational hazards which can arise during the technological process and the execution of production work.

Key words: adipic acid, emissions, waste water, occupational hazards, safety measures.

REFERENCES

1. Petrov A.A. Organicheskaja khimija: Uchebnik dlja vuzov [Organic chemistry: textbook for high schools]. Sankt-Peterburg: «Ivan Fedorov», 2002. 624 p.
2. Sfera primeneniya adipinovoj kisloty izmenjaetca [Scope of application adipic acid changes]. [Electronic resource]. Press release.ru – Himija I neftehimija. 2007. URL: <http://www.press-release.ru/branches/chemistry>. (accessed: 5.04.15)

3. Adipinovaja kislota: svoistva, priminenie [Adipic acid: properties, applications]. [Electronic resource]. Vyzhivanie – Poleznosti - Nauka. 2013. URL: <http://www.vigivanie.com/nauka/1476-kislota> (accessed: 8.04.15).
4. Sokolova A.A. Vydelenie adipinovoï kisloty iz vodno-kislykh stokov proizvodstva kaprolaktama [The allocation of adipic acid from aqueous acidic runoff caprolactam production]. Vestnik MITHT im. M.V. Lomonosova. 2013. Vol. 8. № 6. P. 78-81.
5. Frejdlin G.N. Alifaticheskie dikarbonovye kisloty [Aliphatic dicarboxylic acid]. Moscow: Himija, 1978. 263 p.
6. Platje N.A. Osnovy himii i tehnologii monomerov: Uchebnoe Posobie [Fundamentals of chemistry and technology of monomers: Textbook]. Moscow: Nauka; MAIK "Nauka/Interperiodika", 2002. 696 p.
7. Adipic Acid: A Techno-Commercial Profile / Special Report . Chemical Weekly. April 7, 2009. P. 187-195.
8. Knunjanc I. L. Himicheskaja jenciklopedija: V 5t.: t.1 A-Darzana [Chemical Encyclopedia: 5 volumes: vol. 1: A - Darzana]. M.: Sovetskaja jenciklopedija, 1988. 623 p.
9. Rukovodjashhie ukazaniya MGJeIK po jeffektivnoj praktike i uchetu faktorov neopredelennosti v nacional'nyh kadastrah parnikovyh gazov [Guidance IPCC Good Practice Guidance and Uncertainty Management in National Greenhouse Gas Inventories]. MGJeIK. 2000.
10. Zhukov A.I. Kanalizacija promyshlennyh predpriyatij: Uchebnyk [Sewer industrial enterprises: Textbook]. Moscow: Strojizdat, 1969. 375 p.
11. Adipic Acid. CAS N°: 124-04-9. [Electronic resource]. SIDS Initial Assessment Report For SIAM 18. 2004. URL: <http://inchem.org> (accessed: 30.03.2015).
12. SO 34.03.2001-97. Pravila tehniki bezopasnosti pri jekspluatacii teplomehanicheskogo oborudovanija jelektrostantsij i teplovyh setej [Safety regulations for operation of thermal mechanical equipment of power plants and heat networks].
13. GOST 12.0.003-74. Sistema standartov bezopasnosti truda. Opasnye i vrednye proizvodstvennyye factory. Klassifikacija. [Occupational safety standards system. Dangerous and harmful production factors. Classification].
14. GOST 10558-80. Kislota adipinovaja. Tehnicheskie uslovija (s Izmenenijami № 1, 2, 3) [Adipic acid. Specifications (modified № 1, 2, 3)].

Received 13.05.2015