

# Reflection on the Synthesis Process of Adipic Acid and Pollution Treatment Measures

Weijia Zheng Shuai Gao

Henan Shenma Nylon Chemical Co., Ltd., Pingdingshan, Henan, 467000, China

## Abstract

Adipic acid is the most important aliphatic diacid, with good stability and no toxicity. At present, the nitric acid oxidation process is based on cyclohexanol or cyclohexanone in the production process. However, the process has brought some pollution to the environment, so with the continuous update and iteration of the technology, the green research and development of the adipic acid synthesis process has been carried out, and the production process has been improved. Direct oxidation method and biological oxidation method are mainly used. In the production process, it is necessary to improve the attention to the environmental protection of adipic acid synthesis process, strengthen pollution treatment from the front end production and tail end waste gas collection, choose the appropriate way to strengthen pollution control and treatment, so as to realize the overall benefit of production. In the research work of this paper, we mainly explore the traditional adipic acid synthesis process and the improved process, and put forward several effective pollution treatment measures for the reference of related enterprises.

## Keywords

adipic acid; synthesis process; pollution treatment

## 己二酸合成工艺及污染处理措施思考

郑伟佳 高帅

河南神马尼龙化工有限责任公司, 中国·河南·平顶山 467000

## 摘要

己二酸是最主要的脂族二元酸, 具有良好的稳定性, 没有毒性。目前在生产工艺中是以环己醇或环己酮为原料的硝酸氧化法工艺。然而, 该工艺对环境带来了一定的污染, 因此随着技术不断更新迭代, 对己二酸合成工艺进行了绿色研发工作, 改进了生产工艺。以直接氧化法和生物氧化法为主。在生产过程中需要提高对己二酸合成工艺的环保重视, 加强污水处理从前端生产和尾端废气收集工作中, 选择合适方式加强污染控制和处理工作, 实现生产的整体效益。在论文的研究工作中, 主要探究传统的己二酸合成工艺和改进后的工艺, 提出几点有效的污水处理措施, 以供相关企业参考。

## 关键词

己二酸; 合成工艺; 污水处

## 1 引言

己二酸是经常用到的一种化工生产原料, 外观呈白色晶体粉末, 微溶于水, 易溶于乙醇乙醚。可以产生成盐、酯化、胺化等反应。在聚氨酯、增稠剂、润滑剂、香料、染料、农药等合成中的应用十分广泛。现阶段应用的工艺会对环境造成一定影响, 产生污染物, 因此随着绿色化学不断推进, 己二酸合成工艺也朝着绿色合成方向发展。优化合成工艺并加强尾端处理工作, 能够有效控制该工艺带来的污染情况, 可以促进企业的可持续发展。

## 2 己二酸传统合成工艺

### 2.1 苯酚法

本方法是一种传统的己二酸合成工艺, 利用煤焦油中的苯酚作为原材料通过加氢获得环己醇。环己醇是合成己二酸的原材料, 在反应的过程中会涉及到很多复杂的化学反应, 产生副产品, 这些副产品或多或少对环境造成影响。其中苯酚法使用氧化剂是硝酸, 在生产的过程中, 硝酸会带来巨大污染, 严重威胁到环境安全。苯酚法的优点是低耗能和低经济性, 生成的己二酸纯度高, 但对环境造成不可避免的影响。在实际的化工生产中, 应用苯酚法, 还需要认识到该方法对环境的影响情况落实环保理念, 对方法进行优化升级, 才能实现经济效益和社会效益并重促进企业的可持续发展。

【作者简介】郑伟佳(1984-), 男, 中国山西忻州人, 助理工程师, 从事己二酸生产研究。

## 2.2 环己烯法

环己烯法的生产原材料是苯和氢气，设置适当的温度和压力条件对苯加入氢可以生成环己烯，然后加入水合成环己醇。然后再加入硝酸氧化，得到己二酸产品。与传统苯酚法相比，它直接跳过了使用苯酚的化学流程。可以节约材料成本的投入，提高产品纯度和产品的回收率，但是在环境保护方面和温室气体排放中的控制效果并不明显<sup>[1]</sup>。

环己酮生成己二酸的流程见图1。

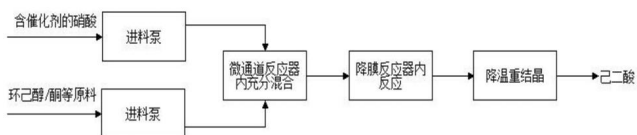


图1 环己酮生成己二酸的流程

## 2.3 环己烷法

环己烷法是以苯和硝酸为原料，通过两步反应合成己二酸。使用环己烷被氧化生成环己醇和环己酮的混合物，然后在催化剂的条件下发生硝酸氧化反应，得到己二酸。该方法的环境污染小，不存在硝酸回收的问题，但转化率不高，需要耗费较长的时间进行反应，而且生成的杂质多，工艺复杂，反应条件十分苛刻，催化剂难以重复利用，在具体应用中还存在诸多困境。

## 2.4 丁二烯法

丁二烯法主要是使用丁二烯作为原材料，有多种合成方式，例如氢羟基化法、氢氰化法、丁二烯羧烷基化法。氢羟基化法是丁二烯先进行氢羟基化生成3-戊烯酸，3-戊烯酸再经过氢羟基化生成己二酸。氢氰化法经过两步氢氰化可以得到己二腈，再水解得到己二酸。丁二烯羧烷基化法经过两步羧化反应生成己二酸二钾酯，再水解得到己二酸<sup>[2]</sup>。该方法生产工艺十分复杂，操作的要求比较苛刻，生成率不高，不过可以有效缓解传统生产工艺所带来的环境污染情况，控制整体成本。

## 3 己二酸合成的改进工艺

### 3.1 环己烯直接氧化法

#### 3.1.1 过氧化氢法

随着绿色化学不断地发展，也推动着吉尔森合成工艺，朝着绿色方向改进创新。传统的己二酸合成工艺，虽然成熟但会释放的污染性氮氧化物对环境造成严重的污染和破坏。因此对传统工艺进行了改革创新。环己烯直接氧化法便是其中一种，它不再使用硝酸作为氧化剂。而是通过过氧化氢臭氧和空气进行氧化。过氧化氢法指的是，在生成己二酸的过程中加入适当的催化剂，直接氧化环己烯生成己二酸和水，可以有效消除原有工艺生成的氮氧化物<sup>[3]</sup>。不过该工艺还面临其他问题，例如双氧水与环己烯并不互溶，需要采用相位转移催化剂，将双氧水引入有机相中进行化学反应，达到己二酸的生产标准。生产中一般使用浓度为30%的双氧水作

为氧化剂，己二酸的转化率能够达到90%左右。该方法可以有效规避硝酸的使用，避免产生污染物，影响环境质量。

#### 3.1.2 臭氧氧化法

臭氧氧化指的是将臭氧作为氧化剂，氧化环己烯，通过控制条件获得己二酸。在具体应用中，由于充氧的控制难度比较大，很多学者参与研究，但实际应用中的难度比较大。一些学者在臭氧氧化反应中，在20℃的温度条件下加入氢和林德拉催化剂，获得正二酸。一些学者在酯类醚类溶剂中，加入环己烯与臭氧发生反应，再加入林德拉催化剂和氢气，生成己二酸，回收率在70%~80%之间。

#### 3.1.3 空气氧化法

空气氧化法指的是利用空气中的氧氧化环己烷得到环氧环己烷，再水解得到1,2-环己二醇，继续氧化，得到己二酸。在这一过程中主要使用氧作为氧化剂，可以减少成本和对环境的影响。使用含氧量为11%~15%的空气，需要添加相应的催化剂，完成催化工作，需要设置好温度和反应压力条件。但该工艺的反应周期比较长，己二酸的回收率比较低。

## 3.2 生物氧化法

在己二酸生成过程中，很多原材料从石油中提炼出来，在自然环境中是比较稀少的，因此为了实现可持续发展打造绿色化学，需要合理应用生物氧化法，生物氧化法是以生物资源为原材料的一种绿色合成路线反应过程十分温和，不会在生产过程中对环境产生较大影响。在生成己二酸的过程中，不需要添加其他氧化剂和催化剂。在具体应用中可以使用微生物转化苯甲酸、环己醇、环己烷等各种原材料，生成己二酸。不过目前来说，该技术的过程控制还不成熟，产品的纯度不高，并不利于大规模生产。当前将葡萄糖或玉米淀粉粉转为己二酸的技术相对成熟。在酶的催化作用下，可以将D-葡萄糖转化为儿茶酚。在酶ab238次作用下转化为顺，顺-己二烯二酸，然后在室温和适当的压力条件下催化加氢合成己二酸<sup>[4]</sup>。

## 4 己二酸合成工艺的污染处理措施

### 4.1 前段控制

#### 4.1.1 升级现有的工艺装置

己二酸合成中会对环境造成污染，因此要对生产装置进行改进，优化现有的工艺装置，可以提高己二酸的回收率。①反应器内盘管外壁的结晶要定期开展溶解清理工作，解决污垢热阻问题，提高传热系数的稳定性。②提升反应器冷却循环水泵的功率和流量参数，确保管道内部的流速有所增加。提高冷却介质的传热系数，增大反应器冷却循环水泵换热能力的整体效果<sup>[5]</sup>。③外置盘管及底部锥体盘管，换热面积相对较小，管道长度偏短，在实际应用中，难以达到预期的移热能力。因此要结合整个系统运行情况，要调整盘管水流量，增强换热效果。通过优化升级现有工艺的装置，监测工艺装置的运行情况，调整各项参数，制定更多的完善方案，

可以有效控制废气的产生量和污染物的含量。

#### 4.1.2 改善各项指标

明确己二酸产品的关键指标,并进行适当的改善工作,也能有效控制对环境所造成的影响。首先,降低己二酸产品含铁量。在生产过程中,大量空气会进入系统,要控制空气斜铁进入。空气洁净程度会影响到洁儿酸产品的含铁量。因此要加入空气过滤器,实现流化床干燥进风。要考虑活性炭的品质,活性炭是引入铁的重要因素,可以使用木质活性炭在碳化活化操作下,完成干活性炭的制备工作。与水洗、酸洗结合,实现湿活性炭的制备。在多种方法的支持下,能够有效降低己二酸产品中的含铁量,提高产品的生产质量,符合国内外的相关标准要求。其次,降低己二酸产品中的硝酸含量。硝酸氧化对环境造成严重影响。在具体应用中可以优化结晶器工艺参数。增加粗己二酸结晶器中的己二酸浓度,剔除水和硝酸。合理控制酸醇比。最后,在具体生产工艺中,硝酸长期保持过量使用状态导致反应物中包含大量的硝酸,而通过降低酸醇比,可以有效降低反应物和产品中硝酸的含量。还可以提升母液置换速率。将经己二酸洁净后的悬浮液加入精酸增稠系统中,在重力沉降原理的支持下,可以实现悬浮液与结晶的迅速分离。母液转入母液水系统中,确保冲洗和硝酸浓缩塔喷淋操作顺利开展。而多余的母液能够返回到结晶器内,与结晶浆料混合。多余的硝酸在母液量增加的情况下会返回系统中,导致产品出现大量硝酸,因此要增加母液的抽出量,从而减少产品中硝酸的含量。

### 4.2 尾端处理

#### 4.2.1 燃烧法

己二酸合成工艺中会生成氮氧化物尾气,对环境造成污染和破坏,因此在治理工作中可以选择无氮燃烧技术进行处理。在己二酸生产过程中收集好所排放的废气输送进反应设备中,然后启动相应设备,采用无氮燃烧技术开展交互循环反应工作。在该技术的支持下,可以减少生产尾气与空气中氧离子结合的可能性,从而有效减少氮氧化物的产生,控制生产尾气对环境的污染。可以优化尾气收集系统与处理系统的建设,实现有效升级,可以提高尾气回收率和处理效果,使其符合相应的排放标准,控制对环境的影响。

#### 4.2.2 烟气净化技术

烟气净化技术有液体吸收技术、电子束脱硝技术和微波还原技术。液体吸收技术指的是加入某液体与氮氧化物发生反应,吸收其中的氮氧化物。开展对氮氧化物和水、酸、碱等吸收反应的检测工作,选择最佳的液态吸收载体,提高吸收效率。电子束脱硝技术指的是利用电子束处理生产废气其中的高能电子使氮氧化物进行充分的氧化,装置中的吸收

剂吸收氧化后的物质,形成对环境危害较小的固态颗粒物,从而有效控制氮氧化物所带来的污染。微波还原技术指的是利用微波方法处理废气,可以使其中的氮氧化物和硫氧化物充分还原,得到硫元素氮气和氧气。回收硫元素排放氧气氮气有效控制己二酸反应的污染情况。

#### 4.2.3 微生物净化技术

微生物净化技术指的是利用微生物处理废气。加入外加碳源充分还原氮氧化物进行无害化处理。选择合适的微生物,例如色杆菌属、生丝杆菌属、无色杆菌属等,利用这些微生物有效分离和还原氮氧化物中的氮元素,降低废气对环境的影响情况,也能实现资源的有效回收利用。微生物技术的操作便利成本低,而且不会产生二次污染,因此可以应用于尾气处理中有效控制己二酸合成工艺的污染程度。

#### 4.2.4 低温等离子技术

利用电场放电或介质阻滞放电等手段来获取常压下的低温等离子体,与废气结合应用可以发生相互作用。能够有效抑制己二酸废气中的氮氧化物对大气环境所带来的影响。该方法的应用效果良好,成本低廉,而且对反应条件依赖低,有着良好的废气处理效果。

### 5 结语

综上所述,随着中国化工行业不断推进原有的一些技术的弊端也显现出来在己二酸合成工艺中,其中对环境造成了严重的污染和破坏,这并不符合绿色化学的发展要求。因此在新时期针对己二酸生产工艺进一步研发,落实绿色环保理念,推动绿色合成技术的合理应用。相关企业也需要对传统工艺进行改革创新优化工艺设备,控制各项参数,从生产过程减少废气的排放量以及其中氮氧化物的具体含量。在废气处理中,可以选择烟气净化技术燃烧法、微生物技术和低温等离子技术等多种方法,有效减少废气中氮氧化物含量以及对环境的影响情况,生产出更加优质的己二酸产品。

### 参考文献

- [1] 郑会明.己二酸合成工艺路线与方法[J].中国化工贸易,2020,12(11):86-88.
- [2] 张昕芳.中国己二酸合成技术研究新进展[J].消费导刊,2020(24):213.
- [3] 晓铭.中国己二酸合成技术研究新进展[J].乙醛醋酸化工,2020(3):16-23.
- [4] 朱雪娇.环己烷一步氧化法制备己二酸的绿色合成工艺研究[D].锦州:渤海大学,2020.
- [5] 郭歌,王大陆,张志岩,等.己二酸绿色合成技术研究进展[J].河南化工,2019,36(9):3-6.