



УДК 542.97

С.А. ГРИНЬ, канд. техн. наук, доцент, доцент,

И.В. ПИТАК, канд. техн. наук, с.н.с., доцент, П.В. КУЗНЕЦОВ, канд. техн. наук, доцент, доцент

Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт» (НТУ «ХПИ»), г. Харьков

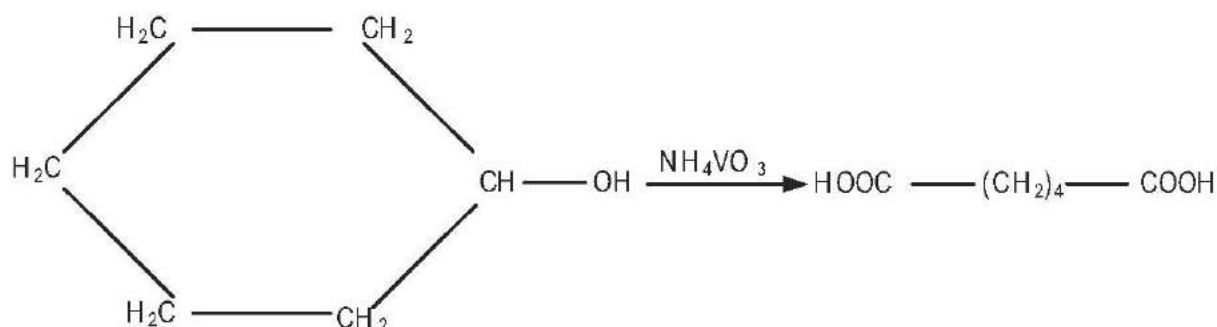
РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПРИМЕНЕНИЯ ВАНАДИЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА В ПРОЦЕССЕ ПРОИЗВОДСТВА АДПИНОВОЙ КИСЛОТЫ

Рассмотрены основные параметры процесса производства адипиновой кислоты. Дана технологическая оценка возможности эффективного использования сырья путем возвращения водного раствора металлсодержащих компонентов ванадиевого катализатора на стадию каталитического окисления и повторного использования концентрированного нитратного раствора металлсодержащего катализатора.

Ключевые слова: адипиновая кислота, ванадиевый катализатор, повторное использование, ресурсосберегающая технология.

Объем мирового промышленного производства адипиновой кислоты превышает 2,5 млн т в год. Ее широко применяют для получения солей, полиэфиров, амидов, отвердителей полиэфирных смол и других целей [1]. Среди десятков наименований продукции, выпускаемой на ЧАО «Северодонецкое объединение

В промышленности адипиновую кислоту производят двухстадийным окислением циклогексана. На первой стадии получают смесь циклогексанона и циклогексанола, разделяемую ректификацией. Циклогексанол окисляют 40–60 %-й HNO_3 при 55 °С, используя катализатор, по реакции [3]



«Азот», важное место занимают адипиновая кислота и катализаторы. Несмотря на то что доля катализаторов в себестоимости продуктов, создаваемых с их помощью, обычно не превышает 0,8 % [2], именно от них в значительной степени зависят качество и конечная стоимость таких продуктов.

На основной стадии производства адипиновой кислоты применяют ванадиевый катализатор NH_4VO_3 , который в ходе процесса безвозвратно теряется с отходами. Поэтому важной научной и экономической задачей является сокращение потерь этого катализатора, его повторное применение. Целью проведенных исследований стал анализ возможностей сбережения энергии и ресурсов при производстве адипиновой кислоты, в частности – максимального использования металлсодержащих компонентов ванадиевого катализатора NH_4VO_3 , перевода их в водный раствор для возвращения в технологический цикл.

При этом наряду с основным продуктом – адипиновой кислотой – образуется значительное количество побочных продуктов, содержащих янтарную и глутаровую кислоты. В результате удаления адипиновой кислоты путем ее кристаллизации, испарения воды и нитратной кислоты концентрация металлсодержащего катализатора в маточном растворе значительно повышается. Таким образом, при сбросе этого раствора в виде отхода теряются не только органические кислоты, но и большое количество компонентов катализатора, что существенно снижает экономичность всего процесса.

Для повышения эффективности производства адипиновой кислоты и решения задачи ресурсосбережения необходимо не извлекать дорогостоящий металл – ванадий – из отработанных катализаторов, а использовать его повторно в составе компонента катализатора на стадии окисления. Схема процесса обработки

маточного раствора, используемого при производстве адипиновой кислоты, для выделения органических кислот и металлсодержащих компонентов катализаторов представлена на рис. 1

Данный способ включает обработку водного азотнокислого раствора спиртом для этерификации содержащихся в нем кислот с последующей обработкой растворителем, не смешивающимся с водой, разделением водной и органической фаз, выделением нитратной кислоты и компонентов катализатора из водной фазы и производных кислот – из органической фазы.

Процесс экстракции этерифицированного продукта проводится непрерывно. Первый и второй экстракционные аппараты представляют собой резервуары с мешалкой, третий экстрактор выполнен в виде насадочной колонны (подвижной является водная фаза). Как экстракцию, так и обработку спиртом проводят при температуре свыше 55 °С. Маточный раствор по линии 1 подают в резервуар 3, куда по линии 2 поступает (желательно в том же объеме) спирт. Полученный раствор непрерывно движется через последовательно соединенные экстракторы, отстойники и резервуары. Одновременно с противоположного конца системы по линии 18 подается соответствующее количество не смешивающегося с водой растворителя (например, бензола), который перемещается противотоком к обрабатываемому раствору.

В первом резервуаре 3 происходит этерификация присутствующих в маточном растворе кислот при взаимодействии со спиртом, после чего смесь по линии 4 поступает в первый экстрактор 5, где она взаимодействует с экстрагентом (веществом, которое способно избирательно извлекать отдельные компоненты из смеси), поступающим по линии 21 из второго отстойника 13. Далее смесь направляют в первый отстойник 7, где происходит расслаивание и непрерывное удаление экстракта-сырца по линии 22.

Водная фаза из отстойника 7 по линии 8 поступает во второй резервуар 9, оттуда по линии 10 – во вто-

рой экстрактор 11, где она смешивается с экстрагентом, поступающим по линии 20 из третьего экстрактора 17. Затем смесь по линии 12 подают во второй отстойник 13, и после расслаивания экстракт по линии 21 направляют в первый экстрактор 5, а водную фазу по линии 14 подают в третий резервуар 15 и далее по линии 16 – в третий экстрактор 17. Свежий растворитель, не смешивающийся с водой, вводят по линии 18 в третий экстрактор 17 и после обработки он по линии 20 поступает во второй экстрактор 11. Водный раствор выводят по линии 19.

Таким образом, при осуществлении данного метода по линии 22 непрерывно отводится экстракт-сырец с эфирами органических кислот, а по линии 19 – водный раствор, содержащий избыток спирта, воду, нитратную кислоту и компоненты катализатора. Оба выделяемых раствора подвергают дальнейшей обработке для извлечения отдельных компонентов.

Описанный способ получения органического и водного растворов, не содержащих примесей, не требует проведения таких сложных технологических стадий, как удаление нитратной кислоты и воды путем упаривания, дистилляция высококипящих двухосновных кислот, добавление нелетучих кислот или других неорганических материалов, накапливающихся в системе. Отсутствуют также дорогостоящие процессы кристаллизации и фильтрования.

ВЫВОДЫ

1. Рассмотренная технология отличается простотой и экономичностью. Она позволяет получать дикарбоновые кислоты в виде эфиров, которые легко могут быть выделены в индивидуальном виде и далее путем гидролиза превращены в кислоты.
2. Металлсодержащие компоненты катализатора, выделяемые в виде концентрированного нитратного раствора, направляются для повторного использования

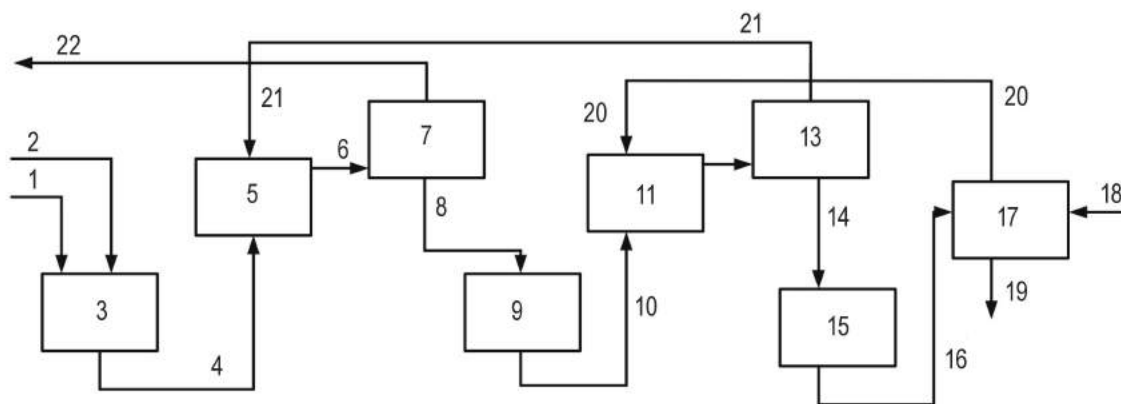


Рисунок 1 – Схема процесса обработки маточного раствора для выделения органических кислот и металлсодержащих компонентов катализаторов при производстве адипиновой кислоты



на стадии окисления циклогексанола и циклогексанона нитратной кислоты.

3. Побочные продукты или сточные воды процесса получения адипиновой кислоты наряду с органическими кислотами содержат компоненты ванадиевого катализатора, которые после отделения возвращаются в виде водного раствора в производственный цикл. Повторное использование ванадиевого катализатора позволяет резко снизить затраты на сырье и исключить операции по его подготовке, перевозке и доставке, что способствует решению проблемы ресурсосбережения и повышению энергоэффективности базового производства.

Розглянуто основні параметри процесу виробництва адипінової кислоти. Надано технологічну оцінку можливості ефективного використання сировини шляхом повернення водного розчину металомістких компонентів ванадієвого катализатора на стадію каталітичного окислення і повторного використання концентрованої нітратної розчину металомісткого катализатора.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. **Фрейдлин Г.Н.** Алифатические дикарбоновые кислоты. – М. : Химия, 1987. – 259 с.
2. **Казаков В.В.** Основные этапы и перспективы развития Северодонецкого химического комбината 1951–2007 : монография. – Северодонецк, 2007. – 264 с.
3. Химия : справочник / Пер. с нем. В.А. Молочко, С.В. Крынкиной. – М. : Химия, 1989. – 648 с.

Поступила в редакцию 09.04.2013

Basic requirements for processes of adipinic acid production were considered. One be provided technological estimation for possibility of effective use of raw materials by means of return of aqueous solution of metal components of vanadium catalyst at stage of catalytic oxidation and reuse of concentrated nitrate solution of metal catalyst.