

己二酸生产中副产物的综合利用研究

王思思

唐山中浩化工有限公司, 河北 唐山 063611

[摘要]己二酸作为重要的脂肪族二元羧酸,在聚氨酯、尼龙66等化工领域中得到了广泛的使用,但是在工业化生产的过程中会产生大量的副产物,若直接排放不仅会造成资源的浪费,甚至还会引发环境问题。文中基于己二酸生产中不同类型副产物的产生机制,对各类副产物的综合利用技术路径进行了系统性的分析,并通过技术的创新以及工艺的优化,实现副产物的资源化、高值化转化,降低生产过程的环境负荷,为其工业化应用提供了可靠的理论依据和技术支撑。

[关键词]己二酸;副产物;综合利用;资源化;清洁生产

DOI: 10.33142/ect.v4i2.19204

中图分类号: TQ225.14

文献标识码: A

Research on the Comprehensive Utilization of By-products in Adipic Acid Production

WANG Sisi

Tangshan Zhonghao Chemical Co., Ltd, Tangshan, Hebei, 063611, China

Abstract: Adipic acid, as an important aliphatic dicarboxylic acid, has been widely used in chemical fields such as polyurethane and nylon 66. However, a large amount of by-products are generated during industrial production. If directly discharged, it will not only waste resources, but also cause environmental problems. Based on the generation mechanism of different types of by-products in the production of adipic acid, a systematic analysis was conducted on the comprehensive utilization technology path of various by-products. Through technological innovation and process optimization, the resource utilization and high-value conversion of by-products were achieved, reducing the environmental load of the production process and providing reliable theoretical basis and technical support for its industrial application.

Keywords: Adipic Acid; by-products; comprehensive utilization; resource utilization; cleaner production

引言

己二酸(Adipic Acid, 简称 ADA)易溶于醇、醚和热水,是目前最具经济价值的脂肪族二元酸,其全球市场价值估计约为每年63亿美元。全球每年的己二酸产量超过300万t,年增长率为3%~5%;到2030年,全球己二酸市场规模预计将超过65.67亿美元。己二酸的主要用途是可以和己二胺缩合生产尼龙-66(聚己二酰己二胺),在有机合成与溶剂应用中具有优势,可参与成盐、酯化、酰胺化等多种反应。然而,在己二酸的工业化生产过程中,每生产1t产品会伴随生成约50~60kg的副产物。环己烷氧化法是目前工业上生产己二酸的主流方法,环己烯氧化法、生物发酵法等作为新型的工艺,因受限于催化剂的选择性与稳定性以及反应体系的复杂性尚未实现大规模工业化应用。采用哪一种生产工艺,己二酸的生产过程中涉及多个化学反应步骤,都会产生多种副产物。企业在处理己二酸副产物时多采用简单焚烧、直接排放等,不仅造成资源浪费,还会产生有害气体,加剧水资源短缺以及水污染问题,破坏生态平衡。随着绿色化工和循环经济理念的不断发展,在此背景下,开展副产物综合利用研究可以提高原料的利用率,从整体上降低了企业的运营成本,避免了直接排放对环境造成的污染。本文研究重点分析己二酸

生产中主要副产物的综合利用,通过实验研究与工艺优化,提出高效、可行的利用技术路径,为工业化应用提供理论与技术支撑。

1 己二酸生产中主要副产物的产生与特性

1.1 副产物的产生机制

己二酸生产中,副产物主要产生于两个核心反应及产品分离提纯阶段。环己烷在钴盐、锰盐催化下与空气部分氧化,因反应不彻底,部分环己烷过度氧化生成丁二酸、戊二酸等低碳二元羧酸;环己醇、环己酮降解也生成羧酸类杂质,形成混合二元酸副产物。此外,还产生含CO、CO₂的尾气及含催化剂金属离子的反应废液。K-A油在硝酸及铜-钒复合物催化下氧化,硝酸被还原生成N₂O、NO、NO₂等氮氧化物,N₂O占氮氧化物总量70%~80%,当反应条件波动时,部分K-A油发生副反应,生成己二酸同分异构体、羧酸酯类杂质。

1.2 主要副产物的特性

1.2.1 混合二元酸(DBA)

混合二元酸(又称尼龙酸)主要成分是丁二酸(SA)、戊二酸(GA)、己二酸(ADA),此外还含有少量庚二酸、辛酸等杂质,如表1所示,可通过高效液相色谱(HPLC)检测。

表 1 己二酸生产中混合二元酸的典型组分及特性

组分	质量分数(%)	熔点(°C)	溶解度(g/100mL水,25°C)
丁二酸(SA)	20~28	185~187	6.8
戊二酸(GA)	55~65	97~99	63.9
己二酸(ADA)	8~15	152~154	1.5
其他杂质	1~5	-	-

混合二元酸呈淡黄或黄褐色结晶粉末，易溶于热水、乙醇、丙酮等，难溶于苯、甲苯等非极性溶剂。具二元羧酸典型化学性质，可发生酯化、酰胺化、缩聚等反应。

1.2.2 氧化尾气(含 N₂O)

己二酸生产 K-A 油硝酸氧化阶段，氧化尾气主要含 NO₂，还有少量 NO、NO₂ 等，如表 2 所示。其中，NO₂ 化学性质稳定，在常温常压下不易分解，会破坏臭氧层。

表 2 己二酸生产中氧化尾气的典型组分及危害

组分	体积分数(%)	主要危害
N ₂ O	70~80	强温室气体，破坏臭氧层
NO	5~10	形成酸雨，污染大气
NO ₂	3~8	形成酸雨，刺激呼吸道
CO ₂	4~7	温室气体
其他气体(O ₂ 、N ₂ 等)	2~5	无明显危害

在己二酸生产的 K-A 油硝酸氧化阶段氧化尾气中的 N₂O 在常温常压下极难自然降解，若直接排放，会严重污染环境。

1.2.3 废催化剂

己二酸生产中，K-A 油硝酸氧化阶段主要用铜-钒复合物作催化剂，环己烷氧化阶段部分工艺用钴盐、锰盐，还有新型钡-氧化铝、铜-锰复合氧化物等催化剂。长期使用后，催化剂因活性组分流失、团聚，表面积碳或被杂质覆盖而失活成废催化剂，为黑或棕黑色粉末，含铜(5%~15%)、钒(2%~8%)等金属及少量载体和杂质。随意丢弃会污染环境，通过提取其中的金属可以有效实现资源的循环利用。

1.2.4 高盐废水

高盐废水主要产生二元酸分离提纯洗涤工序及混合二元酸分离浓缩工序，含盐量高(10%~20%)，盐分有硝酸钠等，含少量有机酸，pH 2~4 呈酸性，COD 值高(5000~15000mg/L)。直接排放会污染土壤水体，致土壤盐碱化、水体富营养化。其处理难度大，常规生化法难适应。预处理-生化处理-深度处理组合工艺可实现水资源回收，为工业化应用奠定了基础。

2 己二酸生产中副产物的综合利用技术研究

2.1 混合二元酸的综合利用技术

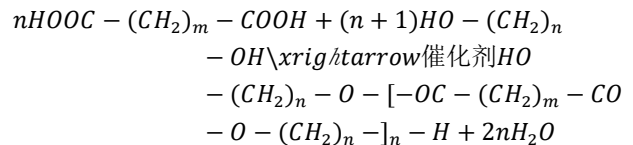
2.1.1 混合二元酸的分离提纯技术

混合二元酸的综合利用是通过分离提纯技术，将混合二元酸中的丁二酸、戊二酸、己二酸分别分离出来，获得高纯度单一二元羧酸，用于高附加值产品生产。

基于混合二元酸各组分溶解度、熔点差异，采用结晶法分离提纯。以水为溶剂，利用丁二酸、戊二酸、己二酸不同温度下溶解度差异，经升温溶解、分步降温结晶(先 40°C 析出丁二酸粗品，再 20°C 析出己二酸粗品，剩余滤液浓缩结晶得戊二酸粗品)，干燥后 HPLC 检测纯度。通过单因素实验优化，液固比 5:1、降温速率 2°C/min、恒温搅拌时间 2h(丁二酸)、3h(己二酸)时效果最佳，回收率较高。分离提纯后的单一二元羧酸利用价值高，可实现资源高值化循环利用，符合绿色化工发展要求。

2.1.2 混合二元酸的直接转化利用技术

无需分离提纯，直接将混合二元酸作为原料，制备增塑剂、聚酯多元醇、涂料等产品，实现低成本资源化利用。针对混合二元酸分离提纯成本高问题，研究其直接转化制备聚酯多元醇技术。聚酯多元醇是生产聚氨酯泡沫等产品核心原料。该技术以混合二元酸与二元醇(1,4-丁二醇、1,5-戊二醇)为料，在催化剂作用下经酯化-缩聚反应制得，具体反应方程式如下：



(其中 m=2,3,4, 分别对应丁二酸、戊二酸、己二酸; n=4 或 5, 对应 1,4-丁二醇、1,5-戊二醇)

混合二元酸与二元醇按摩尔比 1:1.2 加入反应釜中，加 0.5% 强酸性阳离子交换树脂，180°C 常压酯化 4h; 后加 0.3% 络合催化剂，220°C、0.09MPa 真空缩聚 6h，降温过滤得产品。研究结果显示酸醇摩尔比 1:1.2，酯化 180°C、4h，缩聚 220°C、6h，两催化剂用量分别为 0.5%、0.3%。产品相对分子质量 1000~5000 可调，羟值 56~112mgKOH/g，酸值 ≤0.5mgKOH/g，性能优异。FT-IR 显示有酯基、羟基特征峰，证明反应成功; GPC 检测相对分子质量分布均匀(分散度 1.2~1.5)，满足工业需求。

2.2 氧化尾气(含 N₂O)的综合利用技术

2.2.1 N₂O 催化分解技术原理

随着对温室效应的不断研究，人们已逐渐认识到 N₂O 对环境的极大影响。催化分解技术目前已广泛应用于硝酸、锅炉发电等行业，其原理为 N₂O 在催化剂作用下，通过加入还原剂，反应生成 N₂ 和 O₂，该反应不需特别高的温度，适用于低温工况下就可进行反应。N₂O 的催化分解反应为不可逆反应，其反应方程式如下：



此反应为放热反应，无需外界供能，关键在于选高效稳定催化剂以降低反应活化能、提升 N₂O 分解效率。目前常用催化剂分贵金属和非贵金属两类。

2.2.2 催化分解工艺实验研究

将 5g 催化剂装入固定床反应器，控制进口温度 250~

450℃、常压、氧化尾气流速 50mL/min, 稳定后用 GC 测出口 N₂O 体积分数算分解率, 连续运行 100h。研究反应温度、催化剂类型、气体流速对分解率的影响, 发现温度越高、Pd/Al₂O₃ 催化剂、气体流速越低, 分解率越高。优化工艺: 350℃、Pd/Al₂O₃ 催化剂、50mL/min 流速, 可以实现环保与节能的双重效益。

2.3 废催化剂的综合利用技术

2.3.1 酸浸工艺实验

废催化剂的综合利用核心是回收其中的铜、钒、钼等金属元素, 取 10g 废催化剂粉碎至粒径 < 100 目, 加 50mL 20% 硫酸溶液与 5mL 过氧化氢, 置于 80℃ 恒温水浴锅, 以 300r/min 搅拌 3h; 反应后过滤得含铜、钒离子的浸出液及浸出渣; 用 ICP-OES 检测浸出液中铜、钒浓度并计算浸出率。经单因素实验探究硫酸浓度、反应温度等对铜和钒浸出率的影响, 优化工艺参数为: 硫酸质量分数 20%、反应温度 80℃、反应时间 3h、过氧化氢用量为废催化剂质量 50%。此时, 铜、钒浸出效果良好。浸出渣主要为氧化铝载体, 可作为建筑材料原料, 实现全资源利用。

2.3.2 萃取-反萃取工艺实验

将浸出液调 pH 至 2.0, 加 P204 与煤油混合溶液 (体积比 1:3, 萃取剂与浸出液体积比 1:1), 搅拌静置得含钒有机相和含铜水相; 有机相加 5% 硫酸溶液反萃 (体积比 1:1), 得钒反萃取液; 水相调 pH 至 4.0, 同样萃取, 加 10% 氢氧化钠溶液反萃, 反萃取剂与有机相体积比为 1:1, 搅拌 10min, 得到铜反萃取液。采用萃取-反萃取工艺, 铜、钒均取得较高萃取率与反萃取率。铜反萃取液经浓缩、结晶处理得到硫酸铜晶体, 钒反萃取液经中和、沉淀、焙烧处理得到五氧化二钒, 二者均可作为工业原料重新利用。

2.4 高盐废水的综合利用技术

高盐废水综合利用旨在达标排放并回收水资源与盐分, 采用“预处理-生化处理-深度处理”组合工艺:

2.4.1 预处理工艺

高盐废水呈酸性, 含少量有机酸和悬浮物。用石灰乳调 pH 至 7.0~8.0, 加 PAM 絮凝去悬浮物; 再用 N235 萃取有机酸 (体积比 1:5, 搅拌 15min 后静置分层, 有机相可回收)。预处理后, 废水悬浮物、有机酸去除率提高, COD 值降低。

2.4.2 生化处理工艺

预处理后废水含盐高, 常规生化菌难适应。本文用嗜盐杆菌等组成的耐盐菌群生化处理, 其可在含盐 10%~20% 环境生长。实验用序批式活性污泥法 (SBR), 控制温度 30℃、DO 2~4mg/L、HRT 24h、MLSS 3000~5000mg/L。生化处理后, 废水 COD 值降低, BOD₅/COD

值大幅提升, 处理效果良好。

2.4.3 深度处理工艺

生化处理后的废水虽已实现一定程度的净化, 但仍残存少量盐分与有机物, 采用“超滤-反渗透”组合工艺进行深度处理。反渗透工艺则利用半透膜的选择透过性, 在压力驱动下, 精准去除废水中的盐分以及小分子有机物, 超滤工艺凭借其独特的膜分离特性, 可高效截留并去除废水中的悬浮物以及胶体颗粒, 确保出水水质满足高标准要求。超滤处理后废水浊度降低, 反渗透处理后, 废水含盐量和 COD 值大幅下降, 符合相关一级排放标准。反渗透产生的浓水经蒸发结晶可回收高纯度盐分作工业原料, 产水可回用于生产洗涤工序, 实现水资源循环利用。

3 结论与展望

3.1 结论

本文针对己二酸生产中氧化尾气、混合二元酸、废催化剂、高盐废水等主要副产物, 开展综合利用技术研究并得出结论: 氧化尾气中的 N₂O 采用特定催化剂催化分解, 优化工艺后分解率高且催化剂稳定性良好; 经改性的催化剂分解率较高、成本降低, 还能实现节能效益。混合二元酸可通过结晶法分离提纯, 获得高纯度产品且回收率高; 也可直接制备聚酯多元醇, 经优化工艺后产品符合工业应用要求。废催化剂采用酸浸-萃取-反萃取工艺, 可有效回收金属, 回收产品纯度高, 能重新作工业原料。高盐废水采用组合工艺可实现达标排放, 水资源回收利用率高, 回收盐分纯度高, 实现资源循环利用。副产物综合利用经济效益与环境效益显著, 可推动己二酸产业清洁化、可持续发展。

3.2 展望

虽然本文研究在己二酸生产副产物综合利用上有一定的成果, 但是在未来的研究中仍然需要不断优化混合二元酸分离提纯工艺, 从而提高回收率以及纯度, 控制成本, 研发高值化转化新技术, 高效的 N₂O 催化分解催化剂、高效节能的高盐废水处理技术、拓展应用领域, 提高资源回收利用率, 降低成本, 此外, 推动副产物综合利用技术的集成应用, 控制污染物排放, 实现原料利用的最大化, 助力化工行业实现“双碳”目标。

[参考文献]

- [1]刘霞, 黄华莹, 徐启奎. 绿色环保聚酯增塑剂聚己二酸-1, 2-丙二醇酯对聚氯乙烯性能的影响[J]. 皮革科学与工程, 2025, 35(1): 23-28.
- [2]王艳. 固体酸催化合成己二酸副产物二正丁酯[J]. 塑料助剂, 2023(5): 18-19.
- [3]郭明林. 反应控制相转移催化剂催化环己烯氧化制己二酸[J]. 催化学报, 2003, 24(7): 483-484.
- [4]张敏, 刘星明. 己二酸的绿色化学合成研究进展[J]. 湖南

科技学院学报,2008,12(29):38-41.

[5]周艳东,徐二垒.己二酸生产技术进展及市场分析[J].化工管理,2021(26):57-58.

[6]晓铭.我国己二酸合成技术研究新进展[J].乙醛醋酸化工,2020(3):16-23.

[7]于泳,王亚涛.己二酸尾气中 N_2O 处理技术进展[J].工业催化,2016,24(7):17-20.

[8]高天龙.高纯一氧化二氮的研制[D].大连:大连理工大

学,2014.

[9]赵晓旭,程党国,陈丰秋,等. N_2O 直接分解催化剂的研究进展[J].化工进展,2009(9):1562-1567.

[10]徐天祝,张元礼,闫成旺,等.己二酸装置实施 CDM 项目的实践与技术分析[J].石油化工技术与经济,2010,26(1):5-7.

作者简介:王思思(1991.2—),河北省唐山市,女,汉族,本科学历,唐山中浩化工有限公司从事化工生产工作。