

## ВСТУП

Протягом останніх десятиліть спостерігається розвиток промисловості полімерних матеріалів. Дуже важливим за масштабами виробництва є поліамід 66, основним напівпродуктом для отримання якого служить адипінова кислота. Її виробництво стимулюється потребами промисловості в поліамідних волокнах і конструкційних полімерах. Крім того, адипінова кислота широко застосовується у виробництві пластифікаторів і синтетичних змащувальних масел, поліетерів і поліуретанів, як харчова добавка та ін.

Світове виробництво адипінової кислоти зосереджене в основному в США і Західній Європі (42% і 35%). Загальна світова потужність виробництв адипінової кислоти складає близько 2,5 млн. т/рік.

Світовий ринок адипінової кислоти можна розділити на наступні сегменти: Північна Америка (США і Канада); споживання адипінової кислоти в США в середньому на 10% перевищує її виробництво. 83% адипінової кислоти використовується для виробництва найлону. Ціни на адипінову кислоту в США знаходяться у сфері державного регулювання і контролю, також як імпорт і експорт. Країни Західної Європи виробляють близько 35% адипінової кислоти в світі. Попит на неї в даному сегменті має стійкі тенденції зростання – в середньому на 5-6% в рік. Даний факт пояснюється появою на ринку Західної Європи нових виробників, що використовують в якості сировини найлон.

Країни азійсько-тихоокеанського регіону виробляють близько 18% адипінової кислоти, що виробляється в світі. Загальне споживання адипінової кислоти в даному регіоні понижене на 30-40%. Ситуація на ринку залишається відносно стабільною. Стабілізуючим чинником є давальницька схема постачання сировини для виробництва адипінової кислоти [1].

# 1 СТИСЛИЙ АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД З ОБҐРУНТУВАННЯМ МЕТОДУ ВИРОБНИЦТВА

## 1.1 Існуючі методи виробництва адипінової кислоти

Вченими було запропоновано ряд методів синтезу адипінової кислоти, заснованих на окисненні циклогексану, циклогексанолу, циклогексанону, анолону, циклогексену та інших різними окислювачами. Розроблені методи синтезу адипінової кислоти озонолізом циклогексену й інших ненасичених сполук, з фурфуролу через дихлорбутан та адиподинітріл, карбонілюванням тетрагідрофурану та ін.

Одержання адипінової кислоти окисненням циклогексану і його похідних киснем або киснем повітря.

Реакція окислення циклогексану нітратною кислотою з утворенням адипінової кислоти була вперше здійснена Зелінським в 1903году [2].

Мачинська та Веселовська (1944) окислювали повітрям циклогексанон у присутності розчинника – оцтової кислоти. Як каталізатор використовувався ацетат марганцю. Після окиснення вповдовж 25 годин при 80-100<sup>0</sup>С, вихід адипінової кислоти складав 70% з розрахунку на циклогексанон, що прореагував [3].

Американська фірма «Дюпон де Немур» (1943) запропонувала використовувати для окиснення циклогексанону та інших циклоаліфатичних кетонів каталізатор, що складався зі суміші ацетатів марганцю і барію [4].

Японська фірма «Тоа Госей кемікал індастрі» (1967) запропонувала спосіб отримання адипінової кислоти шляхом рідкофазного окиснення суміші циклогексанолу, циклогексанону і циклогексану киснем або повітрям при 50-

100<sup>0</sup>C у присутності оцтової кислоти і каталізатора – солей марганцю [5].

Одержання адипінової кислоти озонуванням різних органічних сполук.

Отримання адипінової кислоти озонолізом циклогексену складається з декількох стадій: озонування циклогексену з утворенням проміжних полімерних сполук і потім окислювального розкладання цих сполук з утворенням адипінової кислоти



Бейлі (1958) розробив процес, перший ступінь якого здійснювався у метанольному розчині при температурі від мінус 70 до мінус 75 <sup>0</sup>C і вмісті озону в кисні 2 – 6% [6].

Після відгонки метанолу при кімнатній температурі і залишковому тиску 0,5 мм рт. ст. полімерні продукти, що залишилися, розкладають сумішшю мурашиної кислоти і перекису водню. Вихід адипінової кислоти 73-85%.

Істмен та Сільверштейн вивчали озонування циклогексану в паровій фазі. При цьому з основним продуктом реакції – адипіновою кислотою – утворюється невелика кількість побічних продуктів – мурашина кислота і циклогександіол-1,2 [7].

Вене (1948) проводив окиснення циклогексанону концентрованим перекисом водню у присутності каталізатору – пероксиванадієвої кислоти. У продуктах реакції містилися 1,4-циклогександіон, адипінова кислота, адипальдегід і циклогексанон, що не прореагував. [8]

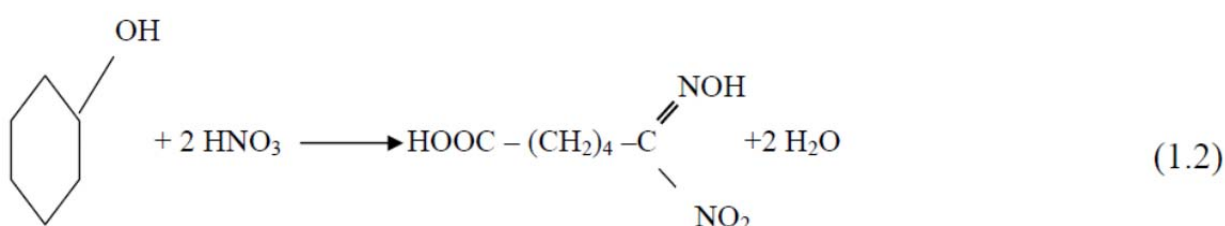
Адипінову кислоту одержують з тетрагідрофурану через дібром або діхлорбутан, що утворюються при взаємодії тетрагідрофурану з хлористим або бромистим воднем. [9]

Діхлорбутан обробляють ціанистим натрієм для отримання дінітрілу адипінової кислоти, з якого потім омиленням одержують адипінову кислоту.

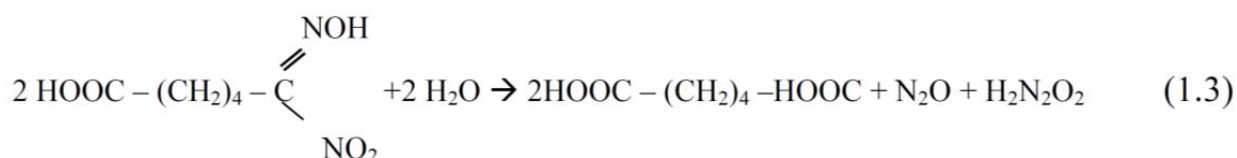
Найбільший економічний зиск на сьогоднішній день має процес виробництва адипінової кислоти окисненням анолону нітратною кислотою.

Адипінову кислоту одержують окисненням циклогексанолу або анолону (суміш циклогексанолу і циклогексанону) нітратною кислотою у присутності каталізатора: нітрату міді  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  і метаванадата амонія  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  при тиску не вище 0,686 МПа і температурі 75 – 90 °С в триходовому реакторі колонного типу.

Реакція утворення адипінової кислоти йде через утворення карбоксинітролової кислоти:



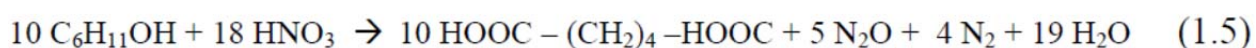
У середовищі азотної кислоти карбоксинітролова кислота розкладається з утворенням адипінової кислоти, закису азоту і азотноватистої кислоти.



Азотноватиста кислота в середовищі азотної кислоти розкладається за рівнянням:



Стехіометричне рівняння реакції окислення виходить при підсумовуванні рівнянь (1.2), (1.3), (1.4) з урахуванням необхідних стехіометричних коефіцієнтів.

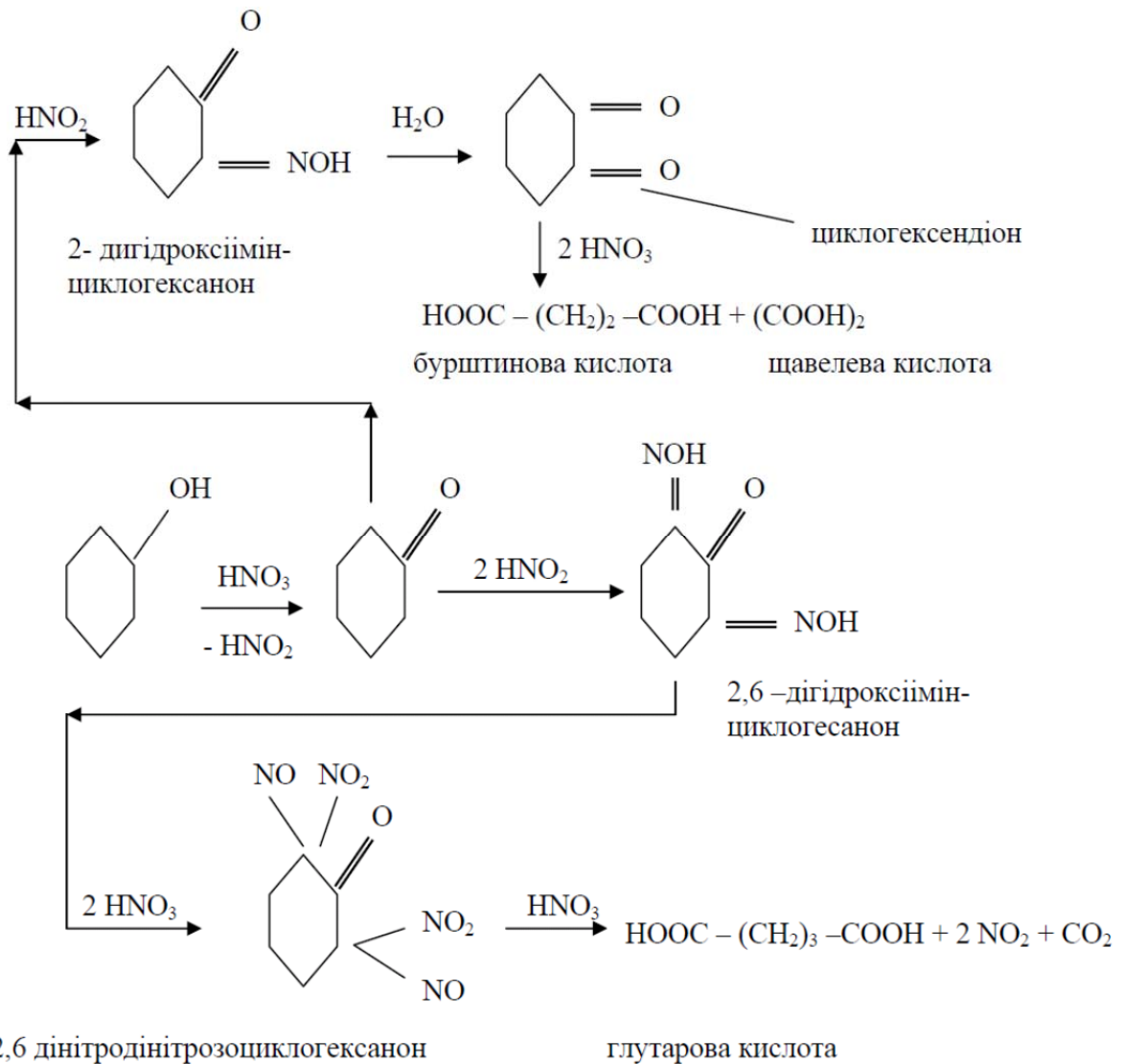


Реакція окиснення протікає екзотермічно з виділенням 3420 ккал на 1 кг органічної сировини, що прореагувала. Відведення тепла реакції здійснюється

в ректифікаційній колоні за рахунок випаровування реакційної води і подачі в реактор реакційного розчину з температурою 65-75 °С [10].

При окисненні циклогексанолу (анолону) нітратною кислотою відбуваються побічні реакції з утворенням нижчих дикарбонових кислот.

Реакція утворення нижчих дикарбонових кислот йде через утворення на проміжних стадіях реакції циклогексанолу, 2,6-дінітродінитрозоциклогексанолу та циклогексендіону.



Таким чином, видалення оксидів азоту і вуглекислоти пов'язане з утворенням суміші дикарбонових кислот.

Застосування мідно-ванадієвого каталізатора дозволяє змістити рівновагу реакції окиснення циклогексанолу (анолону) нітратною кислотою у

бік утворення адипінової кислоти, при 100%-ному перетворенні циклогексанолу або анолону [10].

Частина розчину адипінової кислоти з циклу окиснення безперервно подається на вакуумну кристалізацію. Для отримання кристалічної адипінової кислоти, що відповідає вимогам якості, проектом передбачена двоступенева перекристалізація адипінової кислоти з водних розчинів.

Адипінова кислота після другої перекристалізації відправляється на сушку, після якої по лінії пневмотранспорту видається на склад готової продукції у вигляді товарного продукту.

Технологічні і промивні кислі і лужні стоки, що утворюються в процесі одержання адипінової кислоти і суміші дикарбонових кислот поступають на стадію нейтралізації, де відбувається їхня взаємодія:



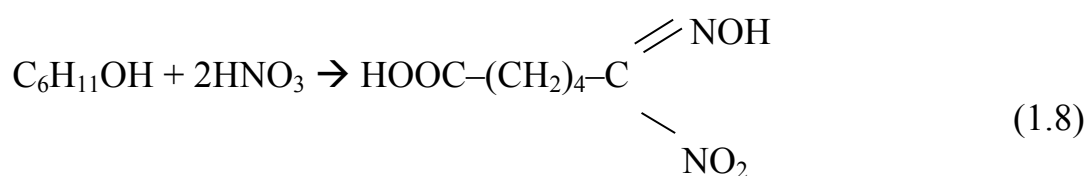
Після нейтралізації промислово-брудні стоки видаються на установку нейтралізації стоків виробництва органічних продуктів з ароматичної сировини.

Суміш дикарбонових кислот у вигляді розчину постійно виводиться з циклу окиснення циклогексанолу (анолону) і прямує на стадію регенерації нітратної кислоти, де вона відганяється і повертається в цикл окиснення, а суміш дикарбонових кислот після очищення від смол, солей міді і ванадію на іонообмінних фільтрах виділяється у вигляді кристалів і прямує на склад готової продукції, де як товарний продукт розфасовується в мішки. Соли міді і ванадію, що виділяються в процесі регенерації іонообмінних фільтрів, повертаються в цикл окиснення [10].

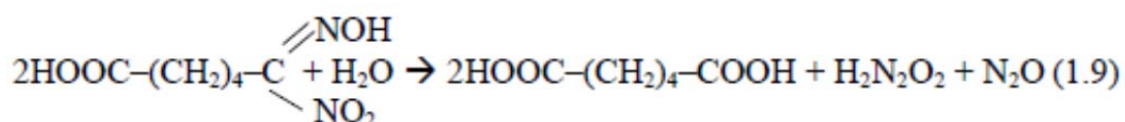
## 1.2 Теоретичні основи процесу

Стехіометричне рівняння реакції окиснення циклогексанолу нітратною кислотою.

Годт і Квінн з продуктів окисненні циклогексанолу нітратною кислотою при 20 °С виділили 6,6-нітрогідроксіаміногексанову (карбоксинітролову) кислоту. Далі буде показано, що ця кислота за певних умов є одним з основних проміжних продуктів окиснення циклогексанолу нітратною кислотою. Тому для виведення стехіометричного рівняння реакції окиснення циклогексанолу нітратною кислотою була прийнята спрощена схема, згідно з якою на першій стадії утворюється КНК [10]:



У кислому середовищі КНК розкладається з утворенням адипінової кислоти і закису азоту. Пізніше було встановлено, що одночасно утворюється також азотнуватиста кислота:



Азотнуватиста кислота в середовищі азотної кислоти розкладається



Стехіометричне рівняння реакції окиснення циклогексанолу азотною кислотою виходить при підсумовуванні рівнянь (8-10) з урахуванням необхідних стехіометричних коефіцієнтів:



З рівняння (1.4) виходить, що при утворенні 1 моля адипінової кислоти повинно утворитися 0,9 моль реакційних газів, відношення числа

молей закису азоту до молей елементарного азоту, що виділяються в цій реакції, повинне складати 1,25. Дослідні дані задовольняють цим вимогам, що видно з табл. 1, де приведено кількості елементарного азоту і закису азоту, що утворюються при окисненні циклогексанолу нітратною кислотою при різному тиску.

Окрім закису азоту і елементарного азоту при окисненні циклогексанолу нітратною кислотою утворюються окис і двоокис азоту в кількості 0,5 – 0,6 моль на 1 моль окисненого циклогексанолу. Ці оксиди виникають, можливо, в побічних реакціях, які приводять до утворення нижчих гомологів адипінової кислоти (глутарової, бурштинової і щавлевої кислот), а також за рахунок термічного розкладання азотистої кислоти, що є первинним продуктом відновлення азотної кислоти.

Таблиця 1.1 – Вихід газоподібних продуктів відновлення азотної кислоти [10]

Тиск, МПа	Утворилось моль/моль адипінової кислоти		Відношення виходів $N_2O / N_2$
	$N_2O$	$N_2$	
0,2	0,66	0,56	1,18
0,5	0,61	0,44	1,39
0,7	0,60	0,39	1,54
1,1	0,59	0,53	1,12
1,6	0,55	0,39	1,41
Середнє значення	0,60	0,46	1,3

Проміжні сполуки, що приводять до утворення адипінової кислоти.

Годт і Квінн вперше одержали з достатнім виходом карбоксинітролову кислоту окисненням циклогексанолу азотною кислотою.

Було також встановлено, що в кислому середовищі КНК практично кількісно перетворюється на адипінову кислоту. Отже, можна вважати, що в умовах, вказаних в роботі, КНК є основною проміжною сполукою перед утворенням адипінової кислоти.

Якщо окиснення циклогексанолу нітратною кислотою проводиться при 55 – 60 °С, то КНК грає таку ж роль як і при 20 °С, вимагає дослідної



перевірки. З цією метою було проведено дослідження проміжних сполук, що утворюються при окисненні циклогексанолу при 60 °С і вищій температурі. Були досліджені спеціально приготовані розчини КНК і реакційні суміші, що містять продукти неповного окиснення циклогексанолу нітратною кислотою [10].

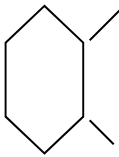
Проби полярографували на електронному полярографі ПЕ-312 в ячійці з ртутним краплинним катодом і каломельним напівелементом у якості електрода порівняння. Основним показником, що характеризує природу досліджуваного з'єднання, є півхвильовий полярографічний потенціал. Полярографічні характеристики реакційних розчинів, одержаних окисненням циклогексанолу при 20 і 60 °С, зіставлено з аналогічними характеристиками розчинів КНК у воді, а також розчинів, які утворюються при нагріванні КНК протягом 30 хвилин в 24 %-ій сульфатній і нітратній кислотах при 60 °С. Цей дослід був необхідним для з'ясування впливу характеру кислотного середовища на реакції перетворення КНК.

Порівняння напівхвильових потенціалів полярографічно активних сполук, що утворюються при окисненні циклогексанолу нітратною кислотою, з відповідними величинами для розчинів КНК у воді, нітратній і сульфатній кислотах показує, що КНК є єдиною полярографічно активною сполукою ( $E_{1/2}^- = 0,15\text{В}$  при рН = 2 і  $0,41\text{В}$  при рН = 8) тільки у разі окиснення циклогексанолу при 20 °С. Потенціал напівхвилі – 1,05В належить азотнуватистій кислоті, яка утворюється при кислотному гідролізі КНК. При нагріванні КНК в розчині нітратної кислоти з'являється сполука з напівхвильовим потенціалом – 0,65В. Ця сполука є продуктом окиснення КНК, оскільки у відсутності окислювача (у розчині сульфатної кислоти) вона не утворюється. Наймовірніше припущення, що це є 6,6-динітрогексанова кислота, яка була виявлена Годтом і Квінном в реакційних розчинах, одержаних при окисненні циклогексанолу нітратною кислотою.

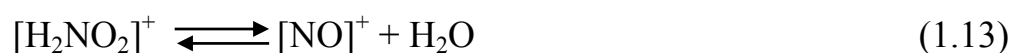
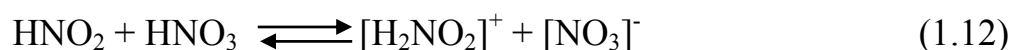
У продуктах окиснення циклогексанолу нітратною кислотою при 60 °С, окрім хвиль КНК, азотнуватистої кислоти і 6,6-динітрогексанової кислоти ( $E_{1/2} = 0,67\text{В}$ ), виявлено хвилю з потенціалом  $E_{1/2} = 0,26\text{В}$ . Було показано, що при такому потенціалі відновлюється єнольна форма 2-нітроциклогексанону, яка утворюється при розчиненні цього з'єднання в кислих розчинах.

Дані про природу проміжних сполук, що утворюються при окисненні циклогексанолу нітратною кислотою (табл. 1.2), приводять до висновку, що механізм цієї реакції залежить від температури.

Таблиця 1.2 – Проміжні сполуки, що утворюються при окисненні циклогексанолу нітратною кислотою [10]

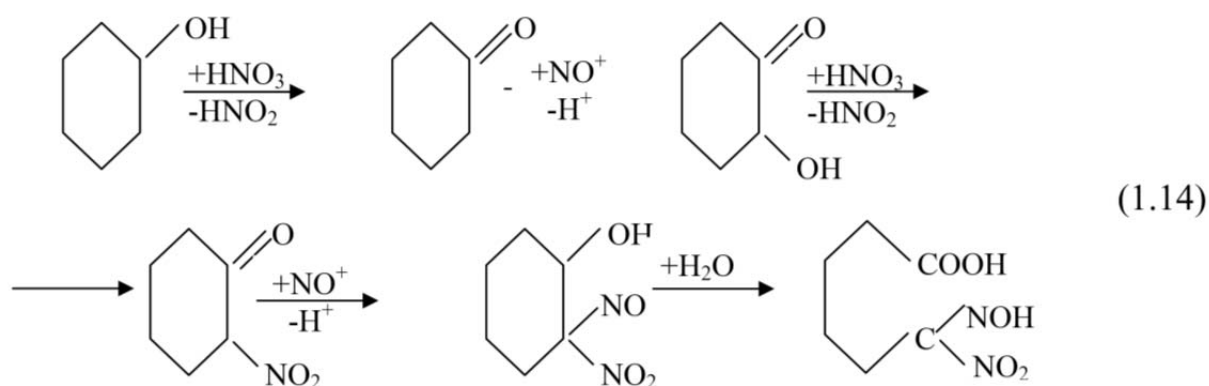
Потенціал напівхвилі (при рН=2)	Ідентифікована сполука	
	будова	найменування
1	2	3
0,15	$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{C} \begin{array}{l} \text{= NOH} \\ \text{NO}_2 \end{array}$	Карбоксинітролова кислота (КНК)
0,26		2-Нітроциклогексанол (єнольна форма)
0,67	$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}(\text{NO}_2)_2$	6,6-Динітрогексанова кислота
1,05	$\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$	Азотнуватиста кислота

Циклогексанол на початку окислюється до циклогексанону, а азотиста кислота, що утворилася при цьому, при низьких температурах дисоціює за рівняннями (1.12) та (1.13):



Іони  $[\text{NO}]^+$  і  $[\text{H}_2\text{NO}_2]^+$  є активними нітрузуючими агентами. Тому ймовірно, що при низькій температурі азотиста кислота вступає в реакції нітрузування.

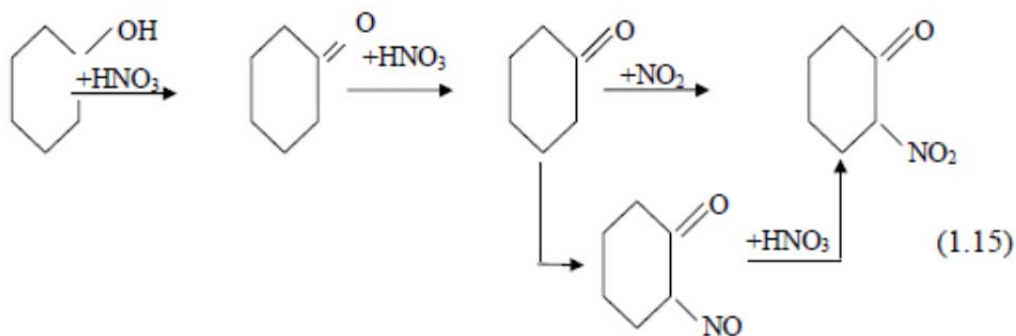
Утворення КНК в цьому випадку можна представити послідовністю реакцій електрофільного заміщення водню іонами нітрозилу, що чергуються з реакціями окиснення нітрозозаміщених проміжних сполук нітратною кислотою:



Таким чином, при низьких температурах (близьких до  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) КНК утворюється, мабуть, за іонно-молекулярним механізмом. З підвищенням температури такий механізм стає менш вигідним, оскільки азотиста кислота належить до термічно нестійких сполук. Термічний розпад азотистої кислоти приводить до утворення оксидів азоту, нітрузуюча дія яких занадто мала. Не виключено, що при високих температурах проміжні сполуки частково утворюються за вільно-радикальним механізмом, аналогічно окисненню ряду кетону, у тому числі і циклогексанону, різними окислювачами.

Такий механізм добре узгоджується з впливом тиску на вихід адипінової кислоти, що експериментально спостерігався при окисненні циклогексанолу і циклогексанону нітратною кислотою (рис. 1). При низькотемпературному окисненні циклогексанолу тиск не робить помітного впливу на вихід адипінової кислоти, і це цілком природньо, оскільки в

реакції нітрузування, яка лежить в основі отримання КНК, не беруть участі газоподібні оксиди азоту. Циклогексанон окислюється азотною кислотою при температурі не нижче 80 °С, і тиск робить істотний вплив на результати цієї реакції [10].



Як видно з рисунка 1.1, крива залежності виходу адипінової кислоти від тиску при окисненні циклогексанону азотною кислотою проходить через максимум. Цей факт узгоджується з уявленням про радикально-молекулярний механізм окиснення циклогексанону за участю газоподібних оксидів азоту, розчинність яких в реакційній суміші, як відомо, зростає з підвищенням тиску. Нестача або надлишок оксидів азоту приводить до збільшення виходу побічних продуктів реакції, механізм утворення яких буде обговорено нижче.

Вихід адипінової кислоти при температурі окиснення циклогексанолу 85 °С, як і при окисненні циклогексанону, залежить від тиску, тобто реакції окиснення циклогексанолу (по аналогії з реакцією окиснення циклогексанону) в цих умовах можливо приписати радикально-молекулярний механізм. Про це свідчить також повна ідентичність полярограм реакційних сумішей, одержаних при окисненні цих сполук нітратною кислотою при 85 °С (рис. 1.2).

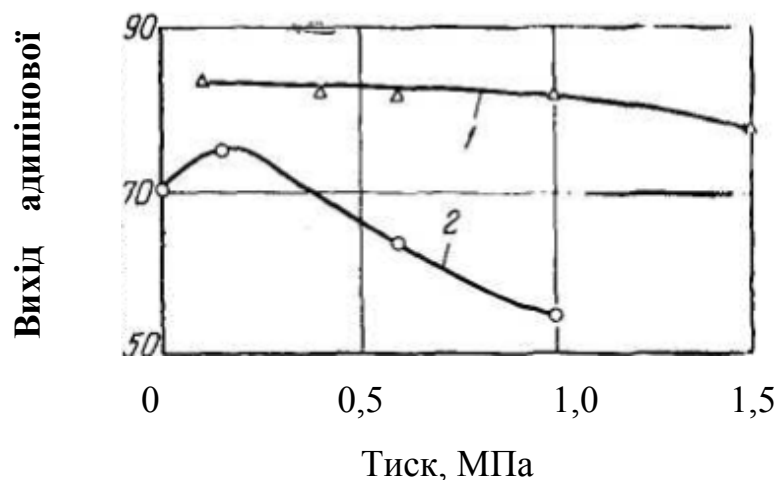


Рисунок 1.1 – Вихід адипінової кислоти залежно від тиску  
 1 – доокиснення циклогексанолу; 2 – доокиснення циклогексанону.

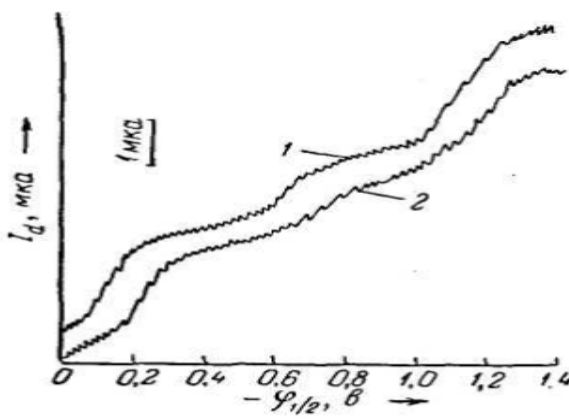


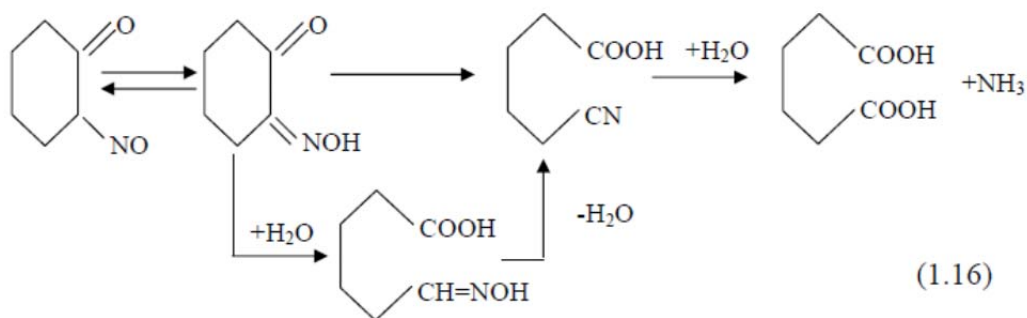
Рисунок 1.2 – Полярोगрами розчинів, одержаних при окисненні циклогексанолу (1) і циклогексанону (2) азотною кислотою при 75 °С

На перший погляд, відмінність механізмів окиснення таких близьких за будовою сполук, як циклогексанол і циклогексанон, здається важко з'ясованою. Причиною відмінності, як це витікає з викладеного, є різна стійкість цих сполук по відношенню до окиснення нітратною кислотою. Циклогексанол добре окислюється вже при 15 – 20 °С, тобто при температурі, за якої азотиста кислота, що утворюється в результаті відновлення  $\text{HNO}_3$ , дисоціює в основному з утворенням іонів нітрозилу. Іони нітрозилу легко реагують з первинним продуктом окиснення

циклогексанолу – циклогексаноном. В результаті циклогексанон при низьких температурах піддається в більшій мірі не окисненню, а нітрузованню. Мінімальна температура, при якій циклогексанон добре окиснюється нітратною кислотою, дорівнює 80 °С. При цій температурі азотиста кислота зазнає термічного розкладання з утворенням молекулярних оксидів азоту. Цікаво, що при введенні азотистої кислоти ззовні мінімальна температура окиснення циклогексанону нітратною кислотою знижується, а при достатній кількості азотистої кислоти відмінності в результатах окиснення циклогексанолу і циклогексанону повністю зникають.

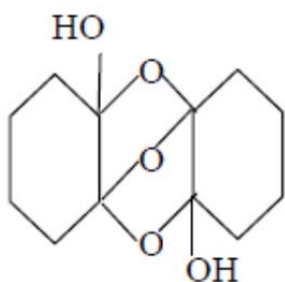
Якщо ж азотиста кислота іззовні не вводиться, то відмінність механізмів окиснення циклогексанолу і циклогексанону необхідно враховувати. Вихід адипінової кислоти в цьому випадку залежить від складу суміші.

На підставі даних, приведених в роботі, автори якої знайшли серед продуктів окиснення циклогексанолу азотною кислотою 6-цианвалеріанову кислоту, можна припустити можливість ще одного шляху утворення адипінової кислоти, що має, мабуть, другорядне значення. Джерелом її є 2-нітрозциклогексанон який може давати 6-цианвалеріанову кислоту або шляхом прямої ізомеризації 2-ізонітрозциклогексанона за типом бекмановського перегрупування другого роду, або в результаті гідролітичного розщеплення з подальшою дегідратацією утвореного оксиму формілвалеріанової кислоти. 6-цианвалеріанова кислота далі гідролізується до адипінової кислоти з виділенням однієї молекули аміаку:



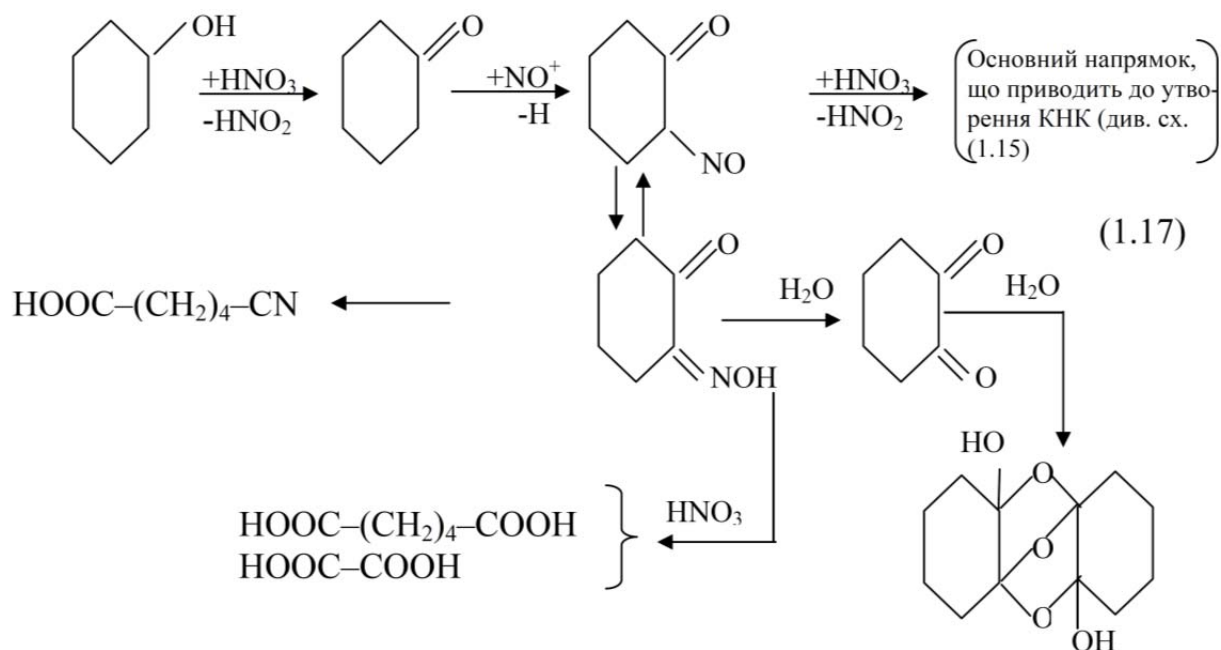
Проміжні сполуки, що приводять до утворення побічних продуктів.

Адіпінова кислота в умовах окиснення циклогексанолу і циклогексанону нітратною кислотою стійка до окиснення. Отже, нижчі її гомологи (щавлева, бурштинова і глутарова кислоти) виникають в результаті реакцій, що проходять паралельно реакціям утворення адипінової кислоти. Годт і Квінн з продуктів окиснення циклогексанолу азотною кислотою при 15<sup>0</sup>С виділили напівгідрат циклогександіону наступної будови [10]:



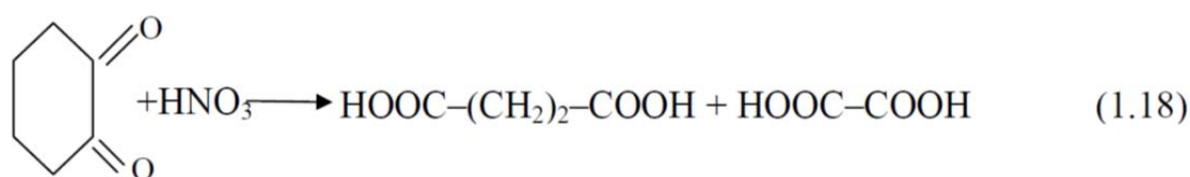
На підставі результатів елементарного аналізу, кріоскопічного визначення молекулярної ваги та ІЧ-спектрів синтезованому з'єднанню була приписана структура напівгідрата циклогександіону (діолу).

Ряд перетворень, що приводять до діолу, можна представити таким чином.



Згідно рівняння (1.17), 2-ізонітросоциклогексанон, присутній в реакційній суміші, може витрачатися в двох напрямках, один з яких призводить до утворення циклогександіону. Останній, у свою чергу, може або окислюватися нітратною кислотою в бурштинову і щавлеву кислоти, або піддаватися конденсації з утворенням діола. Конденсація двох молекул циклогександіону в діол можлива тільки в умовах, коли швидкість окиснення циклогександіону в бурштинову і щавлеву кислоти мала, тобто. при низьких температурах. При окисненні діолу азотною кислотою утворюються переважно бурштинова і глутарова кислоти. Залежно від умов окиснення (концентрація  $\text{HNO}_3$ , температура) співвідношення виходів глутарової і бурштинової кислоти коливається від 1 : 3 до 1 : 15.

За високих температур ймовірніше, що циклогександіон окиснюється нітратною кислотою з утворенням бурштинової і щавелевої кислот:

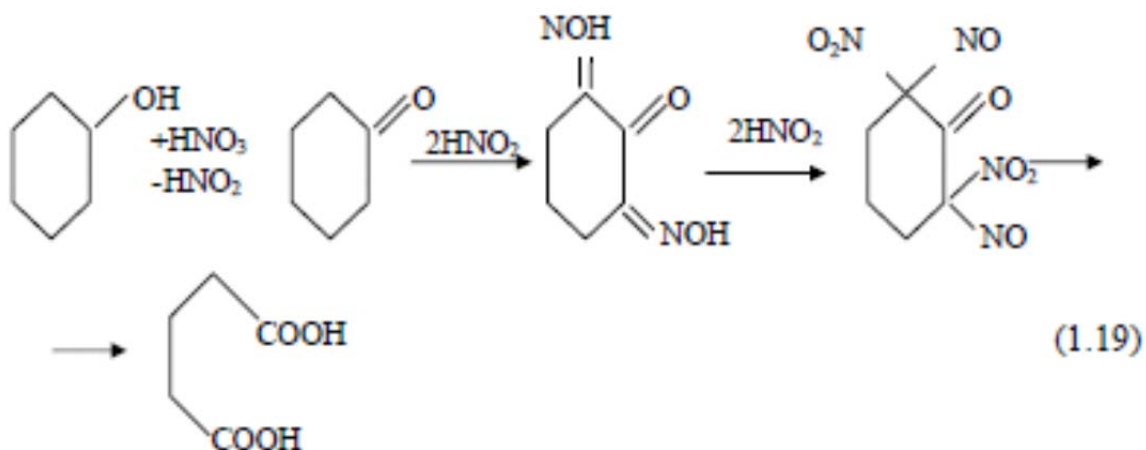


Відомо, що при окисненні циклогексанолу при 60 - 70 °С і концентрації нітратної кислоти 57 – 65% масове співвідношення глутарової і бурштинової кислот, що утворюються, складає в середньому 2 : 1, тобто серед побічних продуктів переважає глутарова кислота. Отже, в цьому випадку припущення про те, що діол є єдиним проміжним продуктом, який утворюється серед нижчим гомологов адипінової кислоти, суперечить відомим даним. Таке припущення, крім того, не було підтверджене безпосереднім визначенням діола в реакційних сумішах за вказаних умов окиснення.

Результати досліджень реакції окиснення циклогексанолу нітратною кислотою також свідчать про відмінність в механізмі утворення нижчих дікарбонівих кислот при різних температурах. Так, з даних табл. 3 видно, що



при низьких температурах бурштинової кислоти утворюється набагато більше, ніж глутарової, що характерно для реакції окиснення діола. З підвищенням же температури відношення виходу глутарової кислоти до виходу бурштинової кислоти збільшується і при 70 °С досягає 2 : 1. Згідно Ліндсея, глутарова кислота утворюється при гідролізі 2,6-динітродинітрозоциклогексанону за реакцією [10]:



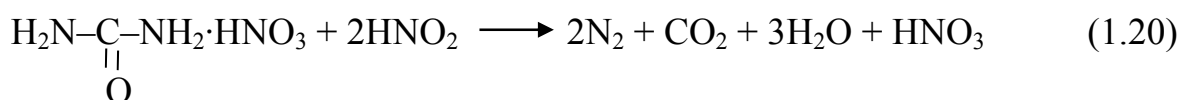
Таблиця 1.3 – Залежність виходу нижчих дикарбонових кислот при окисненні циклогексанолу 57%-ою нітратною кислотою (мольне співвідношення циклогексанолу до HNO<sub>3</sub> 1 : 7) [10]

Температура, °С	Виходи кислот, моль/моль циклогексанолу			Відношення виходів глутарової і бурштинової кислот
	глутарова	бурштинова	щавелева	
10	0,089	0,153	0,170	0,65
20	0,045	0,106	0,088	0,50
30	0,041	0,067	0,063	0,70
40	0,046	0,058	0,047	0,90
50	0,043	0,045	0,026	1,09
60	0,062	0,040	0,017	1,75
70	0,081	0,045	0,034	2,03
80	0,108	0,063	0,023	1,91

Вважаючи, що за високих температур переважання глутарової кислоти серед побічних продуктів окиснення циклогексанолу обумовлене протіканням цієї реакції, а бурштинова і щавлева кислоти утворюються в

результаті окиснення циклогександіону, приходимо до висновку, що в цьому випадку співвідношення між нижчими гомологами адипінової кислоти має залежати від концентрації азотистої кислоти в реакційному розчині. Таку залежність дійсно експериментально встановлено.

Азотисту кислоту, що утворюється при окисненні циклогексанолу нітратною кислотою, руйнували, додаючи в реакційний розчин нітрат сечовини, що реагує з великою швидкістю з азотистою кислотою за рівнянням:



При збільшенні кількості доданого нітрату сечовини співвідношення між глутаровою і бурштиновою кислотами змінювалося, як показано нижче:

Таблиця 1.4 – Вплив концентрації нітрату сечовини на співвідношення дикарбонових кислот [10]

Концентрація нітрату сечовини	Відношення виходів глутарової і бурштинової кислот
0	1,7
0,5	1,7
2,0	1,5
4,0	0,9

Таким чином, при окисненні циклогексанолу нітратною кислотою можливі три шляхи утворення нижчих дикарбонових кислот: окиснення діолу, окиснення циклогександіону і гідроліз 2,6-динітродинітрозоциклогексанону. За низьких температур вигоіднішим шляхом утворення глутарової і бурштинової кислот є окиснення діолу нітратною кислотою. З підвищенням температури кількість самого діолу, що утворюється при окисненні циклогексанолу, різко зменшується, і домінуючого значення набувають реакції окиснення циклогександіону і гідролізу 2,6-динітрозоциклогексанону до нижчих дикарбонових кислот.

При окисненні циклогексанолу спостерігається також реакція його окислювальної ароматизації, в результаті якої утворюються нітрофеноли, включаючи пікринову кислоту. Кількість нітрофенолів, що утворюються, дуже мала і практично не впливає на вихід основних продуктів реакції.

Наведені дані показують, що характер проміжних сполук, що утворюються при окисненні циклогексанолу нітратною кислотою, залежить від температури реакції. При 20-50 °С переважає іонно-молекулярний, а вище 70 °С – радикально-молекулярний механізм утворення проміжних з'єднань. У інтервалі 50 – 70 °С, можливо, представлено обидва напрями. Механізм реакції можна розділити на низькотемпературну, змішану і високотемпературну області, хоча різкої межі між ними не існує.

Утворення нітрофенолів в умовах окиснення циклогексанолу нітратною кислотою спостерігається тільки при високих температурах. Механізм цієї реакції невідомий.

Завдання отримання максимального виходу адипінової кислоти в основному зводиться до підбору умов, що забезпечують максимальне придушення побічних реакцій. До цих умов перш за все відноситься температура реакції і концентрація азотної кислоти в реакційній суміші.

### 1.3 Механізм каталітичної дії метаванадату амонія і солей міді

Позитивний вплив метаванадату амонія на вихід адипінової кислоти при окисненні циклогексанолу нітратною кислотою вперше було відмічено в 1927р. Оpubліковано також роботи, в яких розглядається вплив інших солей та оксидів на вихід адипінової кислоти при окисненні циклогексанолу та інших похідних циклогексану.

Було встановлено, що при окисненні нітратною кислотою, в якій розчинено метаванадат амонія, нітрат вісмуту, окисел селену, п'ятиокис

ванадію, оксиди ртуті, марганцю і молібдену, а також соли міді спільно з метаванадатом амонія, вихід адипінової кислоти збільшується [10].

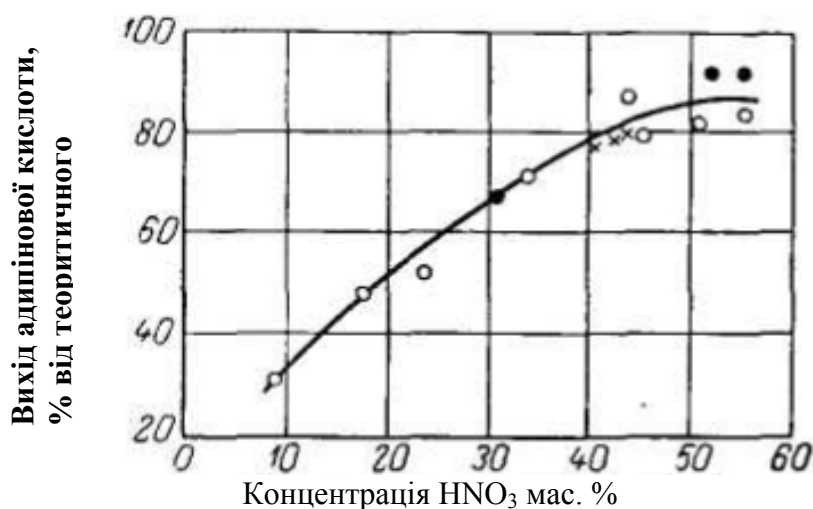


Рисунок 1.3 – Вихід адипінової кислоти при окисненні циклогексанолу залежно від концентрації нітратної кислоти

без каталізатора (кульки і хрестики) і з каталізатором (жирні крапки).

Як впливає з даних, представлених на рис. 1.3, характер залежності виходу адипінової кислоти від концентрації азотної кислоти залишається у присутності метаванадату амонія таким же, як і без каталізатора. На жаль, в цитованих роботах концентрації азотної кислоти і домішок не завжди були однаковими. Так, наприклад, при вивченні порівняльної ефективності  $\text{Vi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuCO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  і  $\text{CuCO}_3 - \text{NH}_4\text{VO}_3$  середня концентрація  $\text{HNO}_3$  коливалася в межах 44,5 – 47,5%, а молярні концентрації домішок змінювалися приблизно в 4 рази.

Як видно з рис. 1.4, виразний каталітичний ефект спостерігається тільки при застосуванні змішаного каталізатора  $\text{CuCO}_3 - \text{NH}_4\text{VO}_3$ . Цікаво згадати, що Охаські і Міцутані, що випробували як каталізатори ряд солей, взагалі не виявили якого-небудь каталітичного ефекту.

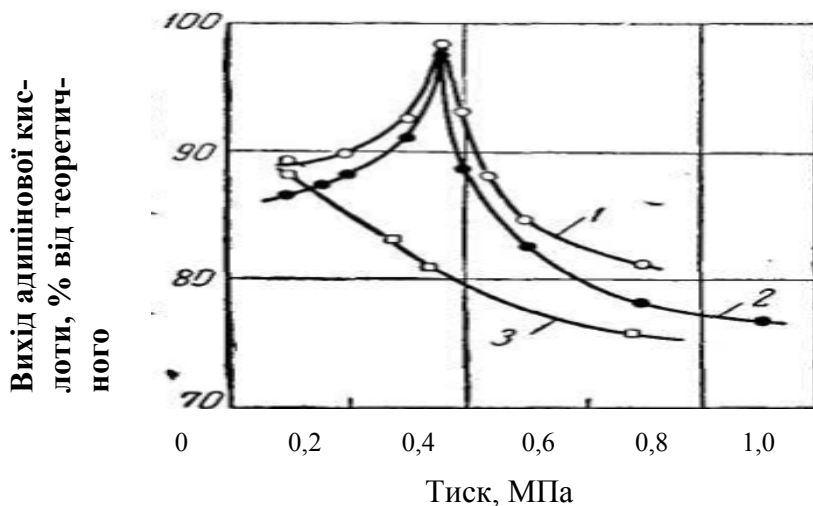


Рисунок 1.4 – Залежність виходу адипінової кислоти від тиску у присутності добавок (моль/л):

1 –  $0,165\text{Cu} + 0,003 \cdot \text{NH}_4\text{VO}_3$ ; 2 –  $0,165\text{Cu}$ ; 3 –  $0,003 \cdot \text{NH}_4\text{VO}_3$

Показана залежність виходу адипінової кислоти від тиску при окисненні циклогексанолу нітратною кислотою у присутності міді, метаванадату амонія і змішаного мідно-ванадієвого каталізатора.

На рис. 1.5 показана аналогічна залежність при окисненні циклогексанола без каталізатора і у присутності тривалентного заліза, що також впливає на вихід адипінової кислоти. З рисунків видно, що максимум на кривих спостерігається тільки у присутності міді.

Оптимальна концентрація міді в розчині складає  $0,165$  моль/л. Цю особливість впливу міді на протікання реакції окислення циклогексанолу було пояснено її здатністю пов'язувати оксид азоту з утворенням комплексних іонів  $[\text{Cu}(\text{NO})]^{2+}$ .

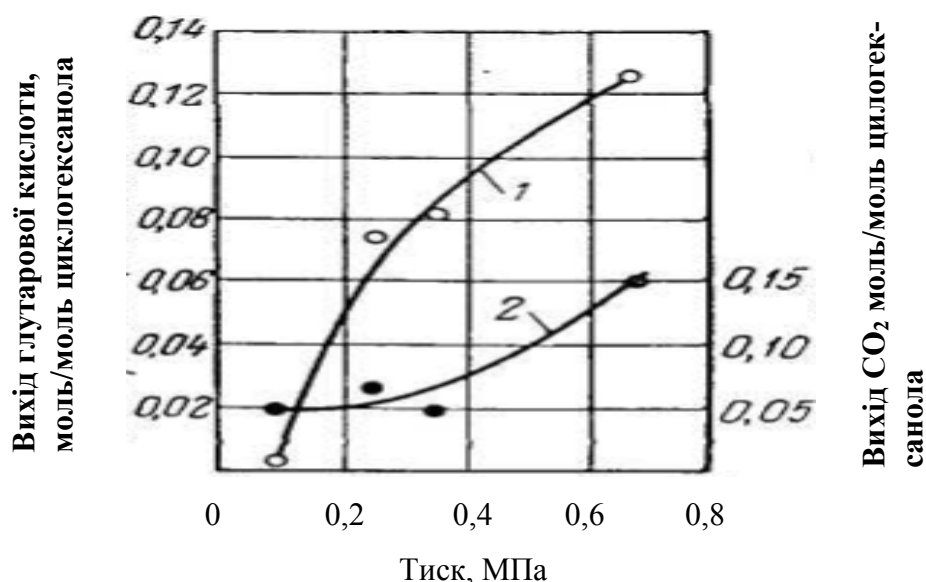
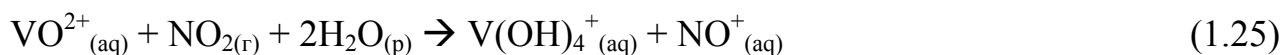
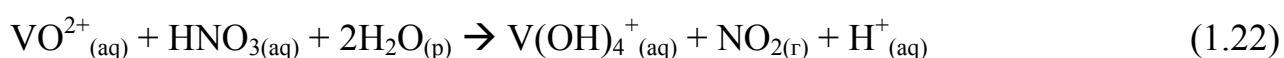
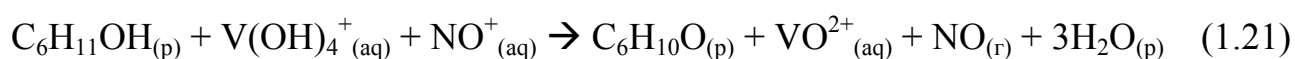


Рисунок 1.5 – Залежність виходу глютарової кислоти і двоокису вуглецю від тиску у присутності метаванадату амонія:

1 – глютаровая кислота; 2 – двоокис вуглецю.

Метаванадат амонія в кислому середовищі є сильним селективним окисником, і його роль, можливо, зводиться до перенесення електронів від сполук, що окиснюються, до нітратної кислоти. Враховуючи, що сполуки п'ятивалентного ванадію дисоціюють в кислих середовищах з утворенням іону перванаділа  $[V(OH)_1]^+$ , а азотиста кислота утворює іон  $NO^+$ , розглянемо реакції, завдяки яким може відбуватися постійна регенерація каталізатора, що є необхідною умовою безперервного протікання процесу [10]:



Для термодинамічних розрахунків використано значення ізобарних потенціалів. Ізобарний потенціал циклогексанону розраховано шляхом введення відповідної поправки до ізобарного потенціалу циклогексану. Можливо, практичне

значення можуть мати лише реакції (1.21) і (1.23), а також реакція (1.25), рівновагу якої може бути зсунуто у бік утворення іона перванаділа, оскільки ця реакція протікає в умовах переважного надлишку азотної кислоти.

Збільшення тиску сприяє протіканню реакції (1.25), а також процесу, який можна виразити наступним рівнянням:



## 2 ХАРАКТЕРИСТИКА СИРОВИНИ, НАПІВФАБРИКАТІВ, ГОТОВОЇ ПРОДУКЦІЇ

Таблиця 2.1– Характеристика сировини, матеріалів і напівпродуктів [11]

Найменування сировини, матеріалів, напівпродуктів	Міждержавний, державний або галузевий стандарт, технічні умови, регламент або методика	Показники, обов'язкові для перевірки (найменування і одиниці вимірювання)	Показники, які регламентуються з допустимими відхиленнями
Сировина:			
Натр їдкий технічний	Регламент №116 цеху спиртів і кетонів	1. Масова частка, % 1.1.гідроокису натрію	від 20 до 40
Напівфабрикати:			
Циклогексанол-ректифікат	Регламент № 52 цеху спиртів і кетонів	1. Масова частка, %: циклогексанолу циклогексанону висококиплячих комп. води	не менше 98,65 не більше 0,9 не більше 0,1 не більше 0,35
Анолон	Регламент №52 цеху спиртів і кетонів.	Масова частка, %: циклогексанолу циклогексанолу висококиплячих комп. спиртів води	не менше 65,0 не більше 35,0 не більше 0,25 не більше 0,1 не більше 0,1
Кислота нітратна неконцентрована (вибілена)	Регламент цеху № 5/6	Зовнішній вигляд  Масова частка, %: нітратної кислоти оксидів азота залишку після прожарення заліза	Безбарвна або жовта рідина без механічних домішок;  не менше 58,0; не більше 0,15; не більше 0,0025; не більше 0,001
Кислота нітратна неконцентрована (не вибілена)	Регламент цеху № 5/6	Зовнішній вигляд  Масова частка, %: нітратної кислоти оксидів азоту залишку після прожарення заліза	Безбарвна або жовта рідина без механічних домішок;  не менше 58,0; не нормується; не більше 0,0025; не більше 0,001



Таблиця 2.2 – Фізико-хімічні властивості адипінової кислоти [11]

№ п/п	Найменування, властивості (константи) та одиниці вимірювання	Значення фізичної величини з граничними відхиленнями		Джерело інформації
		I сорт	Вищий сорт	
1	2	3	4	5
1	Зовнішній вигляд	Біла кристалічна речовина	Біла кристалічна речовина	ГОСТ 10558-80 з зм.1-3 “Кислота адипінова”
2	Масова частка адипінової кислоти,%	не менше 99,7	не менше 99,7	
3	Кольоровість розчину за платино-кобальтовою шкалою, од.Хазена,			
4	Температура плавлення, <sup>0</sup> С	не більше 20	не більше 5	
5	Масова частка води,%	не менше 151,0	не менше 151,5	
6	Масова частка золи,%	не більше 0,30	не більше 0,27	
7	Масова частка нітратної кислоти,%	не більше 0,005	не більше 0,003	
8	Масова частка заліза,%	не більше 0,008	не більше 0,001	
9	Масова частка речовин, що окислюються, в перерахунку на щавелеву кислоту,%	не більше 0,0003	не більше 0,006	
10	Кольоровість розплаву за платино-кобальтовою шкалою ,од.Хазена	не нормується	не більше 50	
		Покращена		
1	Зовнішній вигляд	Біла кристалічна речовина		ТУ.У6-05761672.17 8-98 “Кислота адипінова покращена”
2	Масова частка адипінової кислоти,%	не меншого 99,8		
3	Кольоровість розчину за платино-кобальтовою шкалою, од.Хазена,			
4	Температура плавлення, <sup>0</sup> С	не більше 2,5 не менше 152,0		
5	Масова частка води, %	не більше 0,18		
6	Масова частка золи, %	не більше 0,0015		
7	Масова частка нітратної кислоти, %	не більше 0,0003		
8	Масова частка заліза, %,	не більше 0,00005		
9	Масова частка речовин, що окислюються, в перерахунку на щавелеву кислоту, %			
10	Кольоровість розплаву за платино-кобальтовою шкалою, од. Хазена,	не більше 0,004  не більше 35		

Продовження табл. 2.2

1	2	3	4
11	Температура кипіння, °С	330,5 при 0,1МПа(760 мм рт. ст.)	«Довідник хіміка», видавництв о химия,1968г . 1-6 том.
12	Щільність, кг/м <sup>3</sup>	1336 при 0 °С	
13	Насипна вага, кг/м <sup>3</sup>	700	
14	Пружність пари, Па	9,71 (0,073 мм рт. ст.) при 18,5°С	
15	Розчинність у воді, %	1,45 вагових при 15°С	
16	Питома теплоємність, ккал/кг·град	0,583	
17	Теплота пароутворення, ккал/кг·град	131	
18	Температура спалаху, °С	196	
19	Температура самозаймання, °С	410	
20	Температура займання, °С	320	

### 3 ОПИС ТЕХНОЛОГІЧНОЇ СХЕМИ

Окислення анола (анолонна) нітратною кислотою у присутності каталізатора - нітрату міді та метаванадату амонія відбувається в реакторі РТ при температурі від 75 до 90<sup>0</sup>С з низу реактора і від 75 до 89<sup>0</sup>С на виході з реактора РТ, і тиску вгорі реактора не більше 0,007 МПа надл. Тиск від 1,1 до 2,5 МПа (11-25 кгс/см<sup>2</sup>) анолу (анолону) в трубопроводі перед соплом змішувача реактора СМ.

Основна частина реакційного розчину, пройшовши колону віддувки оксидів азоту КЛ1 і колону концентрації КЛ2, об'ємною витратою від 420 до 650 м<sup>3</sup>/ч, насосом Н1 подається в змішувач СМ. Частина реакційного розчину насосом Н2 об'ємною витратою до 100 м<sup>3</sup>/ч безперервно подається на вузол вакуумної кристалізації адипінової кислоти.

Реакція окиснення анолу (анолону) протікає з виділенням тепла. Відведення тепла реакції здійснюється за рахунок повернення в реактор РТ охолодженого розчину з куба колони концентрації КЛ2 з температурою 65 – 75 <sup>0</sup>С.

Для стабілізації температурного режиму на стадії окиснення при роботі на анолоні передбачено схему подачі частини реакційного розчину в кількості від 60 до 150 м<sup>3</sup>/час, перед надходженням в колону віддувки оксидів азоту КЛ1, на всас насоса Н1. Реакційний розчин з реактора РТ по переливу поступає в колону віддувки повітрям оксидів азоту КЛ1, заповнену кільцями Паля.

Витрата повітря в колону через фільтр Ф складає 1400-3000 м<sup>3</sup>/ч за нормальних умов за рахунок розрідження, що створюється в колоні КЛ1 турбокомпресором (залишковий тиск верху колони КЛ1 не меншого 0,007

МПа. Оксиди азоту, що виділяються з реакційного розчину, стискаються турбокомпресором і подаються в колону абсорбції.

В значній мірі звільнений від оксидів азоту, реакційний розчин з куба колони КЛ1 поступає в колону ректифікації КЛ2, що має 10 клапанних тарілок, де відбувається відгонка води. Колона працює під вакуумом. Тиск у верхній частині КЛ2 0,00931 – 0,01463 МПа створюється вакуумом-насосом.

Рівень в колоні КЛ2 від 30 до 60% підтримується за рахунок подачі реакційного розчину із ємності Є2 в лінію переливу з куба КЛ1 в КЛ2. У ємність Є2 подають маткові розчини із стадії вакуумної кристалізації, робоча рідина вакуумних станцій стадій окислення, кристалізації і регенерації, конденсат сокової пари кристалізатора, свіжоприготований каталізатор.

Сокова пара, що виходить з колони, поступає в конденсатори ХК1 і ХК2, що охолоджуються оборотною водою. Пари води і інерти, що не сконденсувалися, поступають в хвостовий конденсатор ХК3, де охолоджуються захоложеною водою. Температура пари на вході в ХК3 – не більше 45 °С, а на виході - не більше 30 °С. Конденсат сокової пари з ХК1 і ХК2 через сепаратор С1 і з ХК3 поступає в ємність Є1 і потім йде на стадію нейтралізації стічних вод. Температура конденсату сокової пари після С1 – не більше 45°С.

З метою скорочення уносу нітратної кислоти з соковою парою, як флегма на 10-у тарілку КЛ2 передбачена подача глибокознесоленої води в кількості 1,3 – 2,0 м<sup>3</sup>/ч.

Пари води, що не сконденсувалися, оксиди азоту і інерти в хвостовому конденсаторі ХК3 водокільцевим вакуум-насосом ВВН через сепаратора С2 видаються в колектор слабких нітрозних газів, що працює під вакуумом, і поступають на всас компресора.

Як робоча рідина водокільцевого вакуум-наосу ВВН використовується глибокознесолена вода, що охолоджується в холодильнику ХК4 заохоложеною водою з температурою 8 – 14 °С.

Куб колони КЛ2 забезпечений титановим випарником АТ, в який подається пара тиском 0,45 МПа. Реакційна суміш, циркулюючи через нього, позбавляється вологи. Залежно від температури суміші на 3-ій тарільці у колоні концентрування, яка підтримується на рівні 50 – 65<sup>0</sup>С, змінюється витрата пари у випарнику [11].

Таблиця 3.1 – Норми технологічного режиму [11]

Найменування стадії і потоків реагентів	Найменування параметра і одиниця вимірювання	Номінальне значення з допустимими відхиленнями або діапазон регулювання	Межі допустимих значень параметрів
1	2	3	4
Вузол окиснення анолону, реактор РТ.	Витрата анолону РТ, м <sup>3</sup> /час Тиск в трубопроводі анолону перед РТ, кПа (кгс/см <sup>2</sup> )  Температура на виході з РТ, °С Тиск верху РТ, кПа (мм вод ст)	від 2,49 до 3,21 2,09 (при пуску)  від 1145 до 2455 (від 11,45 до 24,55)  від 77 до 86  Не більше 6,58 (671)	від 2,4 до 3,4 2,0 (при пуску)  від 1100 до 2500 (від 11 до 25)  від 75 до 89  Не більше 6,86 (700)
Вузол окиснення анолону, насос Н1	Витрата реакційного розчину від Н1, м <sup>3</sup> /час	від 518 до 632	від 500 до 650 (від 400 до 420 при навантаженні по анолону 2,4)
Вузол окиснення анолону, колона віддувки КЛ1.	Витрата повітря в КЛ1, м <sup>3</sup> /час Залишковий тиск верху в КЛ1, кПа (мм вод ст)	від 1505 до 2895  Не більше 6,72 (686)	від 1400 до 3000  Не більше 6,86 (700)

Продовження табл. 3.1

1	2	3	4
Вузол окиснення анолону, колона КЛ2	Температура верха, °С Залишковий тиск, кПа	від 46,5 до 50,5 від 9,33 до 11,99 (від 72,21 до 87,79) від 67 до 73	від 45 до 52 від 9,624 до 11,699 (від 70 до 90) від 65 до 75
	Температура в кубі, °С Температура на 3-ій тарілці, °С Рівень, % Витрата глибокознесоленої води на 10-у) тарілку, м <sup>3</sup> /час Масова концентрація азотної кислоти в конденсаті сокової пари, %	від 52 до 63 від 31,5 до 58,5  від 1,04 до 1,26	від 50 до 65 від 30 до 60  від 1 до 1,3  Не більше 3,0
Вузол окиснення анолону, ємність для реакційного розчину Є1	Температура, °С	від 61,5 до 68,5	від 60 до 70
	Рівень, %	від 61,5 до 78,5	від 60 до 80