POLITECHNIKA ŚLĄSKA
WYDZIAŁ CHEMICZNY
KATEDRA TECHNOLOGII CHEMICZNEJ ORGANICZNEJ
i PETROCHEMII

mgr inż. Dawid Lisicki

Technologia Chemiczna
Technologia Chemiczna Organiczna

PRACA DOKTORSKA
STRESZCZENIE

Badania nad procesami utleniania cykloheksanu i cykloheksanonu tlenem do kwasu adypinowego wobec *N*-hydroksyftalimidu

Promotor: dr hab. inż. Beata Orlińska, prof. w Pol. Śl.

GLIWICE 2018

Składam serdeczne podziękowania Pani dr hab. inż. Beacie Orlińskiej, prof. w Pol. Śl., Promotorowi niniejszej pracy, za pomoc w sformułowaniu tematu, wnikliwe uwagi, zaangażowanie oraz ogromną życzliwość.

Wyrazy podziękowania składam również wszystkim pracownikom Katedry Technologii Chemicznej Organicznej i Petrochemii za pomoc w realizacji pracy badawczej.

Pragnę również podziękować swojej żonie Annie za wsparcie i motywację do pracy.

WYKAZ SKRÓTÓW

Surowce:

CH	-	cykloheksan		
C-HP	-	wodoronadtlenek cykloheksylu		
C-OL	-	cykloheksanol		
C-ON	-	cykloheksanon		

Katalizatory:

NHPI	-	2-hydroksyizoindolo-1,3-dion	-	*N*-hydroksyftalimid
NHPI-C_{12}	-	4-dodekanoksykarbonylo-2-hydroksyizoindolo-1,3-dion 4-dodekanoksykarbonylo-*N*-hydroksyftalimid		
$(2\text{-EK})_2$	-	2-etyloheksonian	-	2-etylokapronian
$(acac)_2$	-	2,4-pentanodionian	-	acetyloacetonian
$(acac)_2$	-	2,4-pentanodionian	-	acetyloacetonian
$(OAc)_2$	-	octan		
p-TS	-	kwas *p*-toluenosulfonowy		
PINO	-	rodnik 1,3-dioksoizoindolo-2-oksylowy		

Kwasy dwukarboksylowe:

BA	-	kwas butano-1,4-diowy	-	kwas bursztynowy
GA	-	kwas pentano-1,5-diowy	-	kwas glutarowy
AA	-	kwas heksano-1,6-diowy	-	kwas adypinowy

Rozpuszczalniki:

AcOH	-	kwas etanowy	-	kwas octowy
MeCN	-	acetonitryl		
PhCN	-	benzonitryl		
EtOH	-	alkohol etylowy	-	etanol

Inne:

S	-	selektywność
K	-	konwersja
W	-	wydajność
LK	-	liczba kwasowa
LZ	-	liczba zmydlania

SPIS TREŚCI

WYKAZ SKRÓTÓW **3**

SPIS TREŚCI **4**

CEL I ZAKRES PRACY **5**

ROZDZIAŁ 1 CZĘŚĆ TEORETYCZNA **7**

1.1 . Znaczenie procesów utleniania w przemyśle chemicznym ***9***

1.2 . Przemysłowe metody otrzymywania kwasu adypinowego ***12***

1.2.1 . Utlenianie cykloheksanu do wodoronadtlenku cykloheksylu, cykloheksanolu i cykloheksanonu ... *13*

1.2.2 . Utlenianie cykloheksanolu i cykloheksanonu do kwasu adypinowego *24*

1.2.3 . Zagospodarowanie lub utylizacja podtlenku azotu *29*

1.2.4 . Podsumowanie *30*

1.3 . Alternatywne metody otrzymywania kwasu adypinowego ***31***

1.3.1 . Bezpośrednie utlenianie cykloheksanu tlenem/powietrzem *32*

1.3.2 . Utlenianie cykloheksanolu i cykloheksanonu tlenem/powietrzem *36*

1.3.3 . Pozostałe metody otrzymywania kwasu adypinowego *41*

1.3.4 . Alternatywne metody otrzymywania cykloheksanolu i/lub cykloheksanonu *46*

1.3.5 . Podsumowanie *48*

ROZDZIAŁ 2 OMÓWIENIE WYNIKÓW **49**

WYKAZ TABEL, RYSUNKÓW I ZAŁĄCZNIKÓW **51**

LITERATURA **53**

CEL I ZAKRES PRACY

Celem pracy doktorskiej były badania nad określeniem możliwości otrzymywania kwasu adypinowego, na drodze utleniania tlenem cykloheksanu, cykloheksanonu lub mieszaniny tych związków, wobec *N*-hydroksyftalimidu jako katalizatora. W planowaniu badań, zwrócono szczególną uwagę na aspekty ekonomiczne, ze względu na współpracę z partnerami przemysłowymi z Grupy Azoty, Zakładami Azotowymi w Tarnowie oraz Zakładami Azotowymi w Puławach. Konieczne stało się tym samym stosowanie tanich i dostępnych surowców, katalizatorów i substancji pomocniczych. W doborze korzystnych warunków, kierowano się głównie uzyskaniem wysokich selektywności. Ze względu na możliwości aplikacyjne procesów zwrócono również uwagę na ilości stosowanych katalizatorów, rozpuszczalników, jak i temperaturę i czas reakcji.

Pierwszy etap pracy obejmował badania wpływu układu składającego się z *N*-hydroksyftalimidu, 2-etylokapronianu kobaltu(II) i żelaza(II), na reakcję utleniania cykloheksanu powietrzem do wodoronadtlenku cykloheksylu, cykloheksanolu i cykloheksanonu (Rozdział 2.1). Celem tych badań była poprawa wskaźników technologicznych (konwersji, selektywności, stosunku otrzymanego ketonu do alkoholu), w warunkach możliwie zbliżonych do przemysłowych, stosowanych w instalacjach w Grupie Azoty.

Kolejny etap pracy obejmował badania nad utlenianiem powietrzem cykloheksanonu do kwasu adypinowego, w kwasie octowym jako rozpuszczalniku, wobec octanów i acetyloacetonianów metali przejściowych (Rozdział 2.2). Celem tych badań było zastąpienie dotychczas stosowanego kwasu azotowego(V) powietrzem w reakcji utleniania cykloheksanonu. Wykorzystanie powietrza jako czynnika utleniającego, przyczynia się do ograniczenia powstawania tlenków azotu, co w znaczący sposób wpływa na poprawę aspektu ekologicznego.

Przeprowadzono również badania nad utlenianiem cykloheksanu lub mieszaniny cykloheksan/-on, bezpośrednio do kwasu adypinowego (Rozdział 2.3). Reakcję utleniania samego cykloheksanu, prowadzono w kwasie octowym jako rozpuszczalniku, a mieszaniny cykloheksan/-on, głównie bez udziału rozpuszczalnika. Jako katalizatory stosowano acetyloacetonian manganu, kobaltu oraz *N*-hydroksyftalimid. Celem tych badań było otrzymanie kwasu adypinowego bezpośrednio z cykloheksanu, w możliwe łagodnych

warunkach. Takie rozwiązanie, w porównaniu do przemysłowego, w znaczący sposób uprościłoby proces otrzymywania kwasu adypinowego z cykloheksanu.

W ramach pracy, przeprowadzono również wstępne badania nad wydzielaniem i oczyszczaniem kwasu adypinowego z produktów reakcji (Rozdział 2.4).

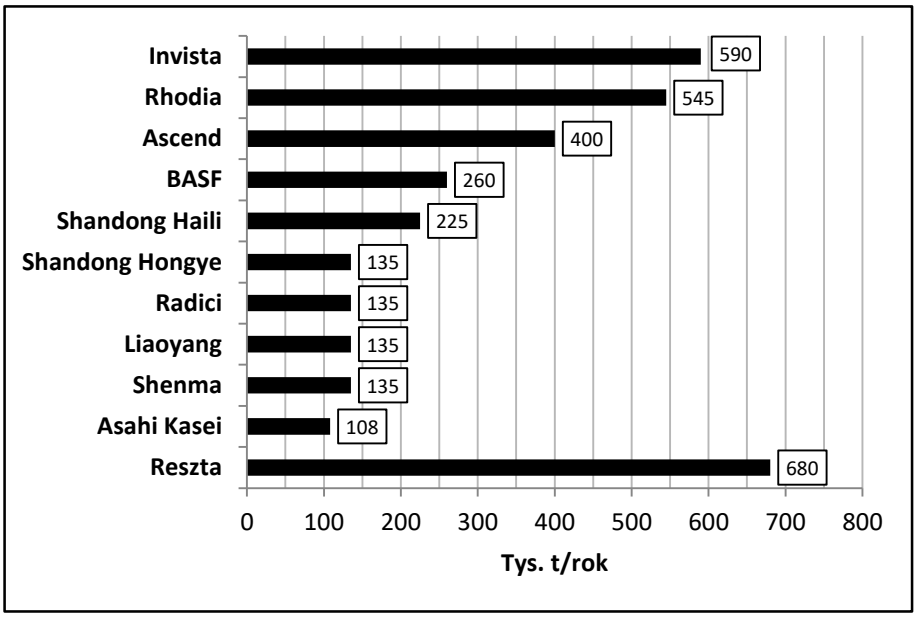
W wybranych na podstawie badań warunkach, przeprowadzono reakcje utleniania cykloalkanów (cyklopentanu i cyklooktanu) do odpowiednich cyklicznych ketonów i alkoholi (Rozdział 2.5) oraz szeregu cyklicznych ketonów (cyklopentanon, cykloheptanon, cyklooktanon, cyklododekanon, 2-metylocykloheksanon, 3-metylocykloheksanon, 4-metylocykloheksanon) do odpowiednich kwasów dwukarboksylowych (Rozdział 2.6).

Rozdział 1 CZĘŚĆ TEORETYCZNA

Kwas adypinowy (AA) jest najważniejszym z dostępnych handlowo alifatycznych kwasów dwukarboksylowych. W 2014 roku, rynek AA wyceniono na 6,4 mld USD [1, 2], a światowa produkcja wyniosła 2,7 mln ton [3]. Przemysłowo, otrzymuje się go w wyniku utleniania cykloheksanolu (C-OL) i/lub cykloheksanonu (C-ON), kwasem azotowym(V) (HNO_3). Jednym z produktów ubocznych, jest trudny w zagospodarowaniu i utylizacji, podtlenek azotu (N_2O).

Pięciu głównych producentów AA (Invista, Rhodia, Shandong Haili, Ascend Performance Materials, BASF), wytwarza ponad połowę (52%) światowej produkcji (Rysunek 1) [4].

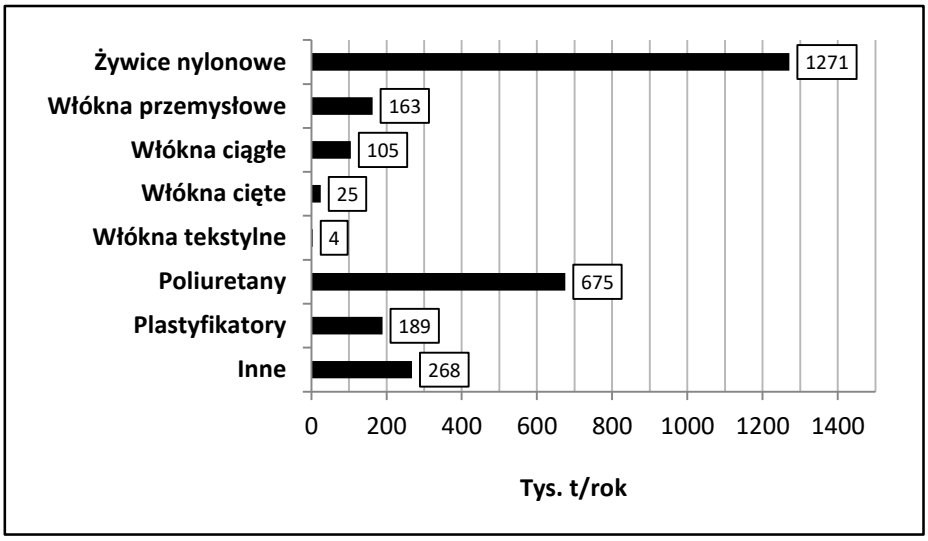
Rysunek 1. Najważniejsi producenci kwasu adypinowego



Europa jest trzecim największym producentem AA (557 tys. t/rok), po Chinach (727 tys. t/rok) i USA (757 tys. t/rok). W Europie AA wytwarzany jest w 7 wytwórniach, mieszczących się we Francji (Rhodia), Włoszech (Radici Chim Spa), Niemczech (BASF, Lanxess, Radici Chim Spa) i na Ukrainie (Azot Rivnea, SSME Azot Assoc). Wzrost produkcji AA wynosi około 3,2% rocznie i oczekuje się, że w 2020 roku rynek AA osiągnie wartość 7,7 mld USD [1].

Na rysunku 2 przedstawiono zastosowanie AA [2, 5].

Rysunek 2. Zastosowanie kwasu adypinowego



AA wykorzystuje się głównie w produkcji nylonu 66 (58%) (żywice nylonowe, włókna), poliuretanów (25%) oraz plastyfikatorów (7%). W mniejszej skali, AA znalazł zastosowanie w produkcji wypełniaczy, wosków, kosmetyków oraz stosowany jest jako dodatek w produkcji papieru i żywności [6].

Od 2003 do 2014 roku cena AA wzrosła prawie dwukrotnie na rynku w USA, Europie i Azji i obecnie wynosi około 2500 USD/t. Wzrost ten spowodowany jest w głównej mierze, narastającymi ograniczeniami środowiskowymi oraz wyższą ceną energii i surowców podstawowych.

1.1. Znaczenie procesów utleniania w przemyśle chemicznym

Procesy utleniania związków organicznych odgrywają dużą rolę w przemyśle chemicznym. W ich wyniku wytwarza się, między innymi: monomery, stosowane w produkcji tworzyw sztucznych, włókien syntetycznych oraz produkty, które przetwarza się na środki powierzchniowo czynne, farmaceutyki, barwniki, środki ochrony roślin itd. W tabeli 1 przedstawiono, przykładowo wybrane procesy utleniania, prowadzone na skalę przemysłową [7-16].

Tabela 1. Przykładowe procesy utleniania, prowadzone na skalę przemysłową

Lp.	Surowiec	Produkt główny	Zdolność produkcyjna [t/rok]	Czynnik utleniający	Faza	Kataliza	Zastosowanie
1	*p*-ksylen	kwas tereftalowy	$60 \cdot 10^6$ [a]	O_2	ciekła	homogeniczna	żywice (PET)
2	kumen	fenol	$17 \cdot 10^6$	O_2	ciekła	-	poliwęglany żywice epoksydowe
3	cykloheksan	cykloheksanol cykloheksanon	$7 \cdot 10^6$	O_2	ciekła	homogeniczna	nylon 66 nylon 6
4	etylobenzen	wodoronadtlenek etylobenzenu	$6 \cdot 10^6$	O_2	ciekła	-	tlenek propylenu
5	cyklododekan	cyklododekanol cyklododekanon	$100 \cdot 10^3$	O_2	ciekła	homogeniczna	kwas dodekano-1,12-diowy
6	cykloheksanol cykloheksanon	kwas adypinowy	$4 \cdot 10^6$	HNO_3	ciekła	homogeniczna	nylon 6,6
7	cyklododekanol cyklododekanon	kwas 1,12-dodekanodiowy	$25 \cdot 10^3$	HNO_3	ciekła	homogeniczna	nylon 12,12
8	cykloheksanon	ε-kaprolakton	$60 \cdot 10^3$	H_2O_2	ciekła	-	polikaprolakton

a – w tym $3 \cdot 10^6$ tereftalanu dimetylu

Zdecydowanie najczęściej wykorzystywanym czynnikiem utleniającym (93%), w przemyśle syntez organicznych jest powietrze [7]. Jego przeważające wykorzystanie wynika głównie z niskiej ceny. Zastosowanie powietrza, wiąże się często z koniecznością prowadzenie procesów w podwyższonej temperaturze i pod ciśnieniem, w obecności katalizatora, w celu uzyskania zadawalającej szybkości reakcji. Procesy utleniania węglowodorów tlenem, przebiegają zgodnie z mechanizmem wolnorodnikowym łańcuchowym, w których selektywność jest stosunkowo niska i powiązana w znacznym stopniu z konwersją.

Kwas azotowy(V) jest nadal stosowanym czynnikiem utleniającym w przemyśle chemicznym (3,6% procesów utleniania) [7]. Jest wykorzystywany, między

innymi: w produkcji AA (4,2 mln t/rok), kwasu szczawiowego (300 tys. t/rok), glioksylowego (80 tys. t/rok), metanosulfonowego (30 tys. t/rok), nikotynowego (40 tys. t/rok), dodekano-1,12-diowego (25 tys. t/rok) oraz glioksalu (250 tys. t/rok). Reakcje utleniania, prowadzone z zastosowaniem HNO_3 jako czynnika utleniającego, umożliwiają uzyskanie produktów z wysokimi selektywnościami. Mankamentem jest jednak tworzenie się N_2O, gazu cieplarnianego, który jest trudny w zagospodarowaniu lub utylizacji.

Rozwój antrachinonowej metody otrzymywania H_2O_2, przyczynił się do obniżenia jego ceny oraz zwiększenia dostępności tego czynnika utleniającego (0,6% procesów utleniania) [17]. Do tej pory, H_2O_2 zastosowano, między innymi w produkcji tlenku propylenu (0,9 tys. t/rok), epoksydowaniu oleju sojowego lub lnianego (150 tys. t/rok), oksymu cykloheksanonu (67 tys. t/rok), hydrochinonu (60 tys. t/rok), kaprolaktonu (60 tys. t/rok) czy katecholu (20 tys. t/rok) [7]. Największa wytwórnia H_2O_2, o zdolności 230 tys. t/rok, zintegrowana z produkcją tlenku propylenu o mocy 300 tys. t/rok, pracuje w Antwerpii, Belgia (proces HPPO) [18].

W ograniczonym zakresie, w przemyśle, wykorzystuje się również alternatywne czynniki utleniające (Tabela 2) [8, 21].

Tabela 2. Alternatywnie stosowane czynniki utleniające

Lp.	Czynnik utleniający	Wykorzystanie	Skala produkcji [tys. ton/rok]
1	wodoronadtlenki (2% procesów utleniania)	tlenek propylenu	4,8
2	dwutlenek manganu	hydrochinon	b.d.
3	podtlenek azotu	cyklododek-4,8-dien-1-on	30
4	Cl_2 (2,8% procesów utleniania)	tlenek propylenu	4,3
5	O_3	furaneol	0,5
6	Podtlenek azotu	cyklododekan-4,8-dien-1-ol	33

W przybliżeniu, podobne ilości produktów chemicznych, wytwarzane są w procesach utleniania, prowadzonych w fazie ciekłej i gazowej [7]. W około 50% procesów, stosuje się katalizę heterogeniczną, w 30% homogeniczną, a w pozostałe reakcje prowadzone są bezkatalitycznie.

Reakcje utleniania związków organicznych należą do niebezpiecznych, głównie ze względu na stosowane czynniki utleniające, które tworzą mieszaniny wybuchowe lub rozkładają się wybuchowo. Reakcje utleniania są silnie egzotermiczne, dlatego konieczny jest dobór odpowiednich rozwiązań umożliwiających odbiór ciepła.

W reakcjach utleniania O_2, które biegną według mechanizmu wolnorodnikowego łańcuchowego, często stosuje się inicjatory. Powszechnie wykorzystywanymi inicjatorami są związki nadtlenowe i azowe [19]. Ich budowa umożliwia wytworzenie rodników w łagodnych warunkach, które mają na celu zainicjowanie reakcji łańcuchowej. W tabeli 3 przedstawiono powszechnie stosowane inicjatory, w reakcjach utleniania związków organicznych [19].

Tabela 3. Inicjatory stosowane w reakcjach utleniania

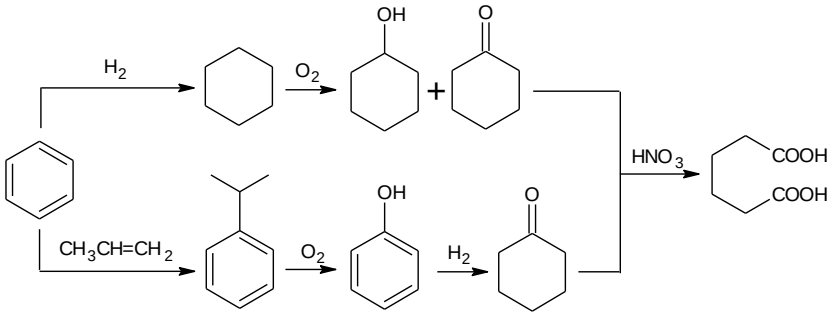
Lp.	Inicjator	Wzór ogólny	Przykład
1	nadtlenki dialkilowe	R-OO-R	nadtlenek *tert*-butylu nadtlenek dikumylu
2	nadtlenki diacylowe	R(O)-OO-(O)R	nadtlenek diacetylu
3	nadtlenokwasy	R(O)-OOH	nadtlenokwas octowy
4	nadtlenoestry	R(O)-OO-R	nadtlenek acetylobenzoilu
5	wodoronadtlenki	R-OOH	wodoronadtlenek *tert*-butylu
6	związki azowe	R-O-N=N-O-R	1,1-azobis(cykloheksanonarbonitryl) azobis(izobutylonitryl)

Wydaje się, że dalszy rozwój procesów utleniania, ukierunkowany będzie na eliminację surowców obciążających środowisko, takich jak HNO_3.

1.2. Przemysłowe metody otrzymywania kwasu adypinowego

Przemysłowo, AA produkuje się od lat 40 ubiegłego wieku, z CH (95%) lub fenolu (5%). CH, poddaje się, w pierwszym etapie, reakcji utleniania powietrzem do C-OL i C-ON, a w kolejnym, mieszaninę utlenia się za pomocą HNO_3 do AA. W przypadku wykorzystania fenolu jako surowca, poddaje się go reakcji uwodornienia do C-ON lub C-OL, a następnie przeprowadza się utlenianie za pomocą HNO_3 do AA (Rysunek 3). Stosowane surowce, otrzymywane są z benzenu, na drodze uwodornienia do CH lub alkilowania propylenem, z następczym utlenieniem do wodoronadtlenku kumenu i jego rozkładem do fenolu. Procesy przemysłowe, wykorzystują w końcowym etapie HNO_3, jako czynnik utleniający. Stosowanie tego czynnika utleniającego jest szczególnie niekorzystne ze względów ekologicznych [20].

Rysunek 3. Przemysłowe metody otrzymywania kwasu adypinowego



W latach 70. i 80. ubiegłego wieku, prowadzono badania nad wykorzystaniem innych surowców w produkcji AA, takich jak cykloheksen, butadien, czy heksan. Nie mniej jednak, technologie te nie zostały skomercjalizowane, głównie ze względów ekonomicznych [14].

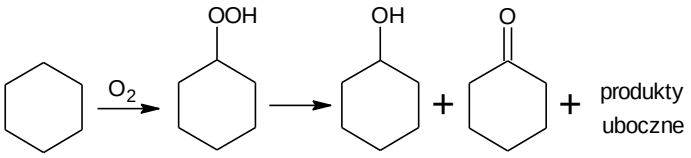
Przemysłowy proces otrzymywania AA z CH zawiera wiele, potencjalnie niebezpiecznych operacji, dlatego konieczne jest stosowanie wyjątkowych środków ostrożności. Przemysłowe procesy borykają się, z takimi problemami jak:

- tworzenie się łatwopalnej, wybuchowej mieszaniny CH/powietrze,
- wybuchowych rozkład substancji nadtlenowych (C-HP),
- konieczność pełnego usuwania CH z C-OL lub C-ON przed przeprowadzeniem utleniania za pomocą HNO_3 (możliwość wybuchu),
- wysoce egzotermiczne utlenianie z wykorzystaniem HNO_3,
- żrące środowisko reakcji, silna korozyjność stali,
- zapłon pyłu AA w powietrzu,
- emisje znacznych ilości gazów, uciążliwe odpady, na które nie ma rynku zbytu.

1.2.1. Utlenianie cykloheksanu do wodoronadtlenku cykloheksylu, cykloheksanolu i cykloheksanonu

Utleniania cykloheksanu (CH) do mieszaniny C-OL i C-ON jest ważnym procesem, realizowanym w skali przemysłowej od lat 40. XX wieku [21]. Proces ten, prowadzi się z wykorzystaniem powietrza, jako czynnika utleniającego w obecności soli metali przejściowych. W wyniku procesu utleniania CH, powstaje pierwotnie wodoronadtlenek cykloheksylu (C-HP), który rozkłada się do mieszaniny C-ON i C-OL (Rysunek 4). Najczęściej, C-OL przetwarzany jest do C-ON w wyniku reakcji odwodornienia.

Rysunek 4. Utlenianie cykloheksanu do cykloheksanolu i cykloheksanonu

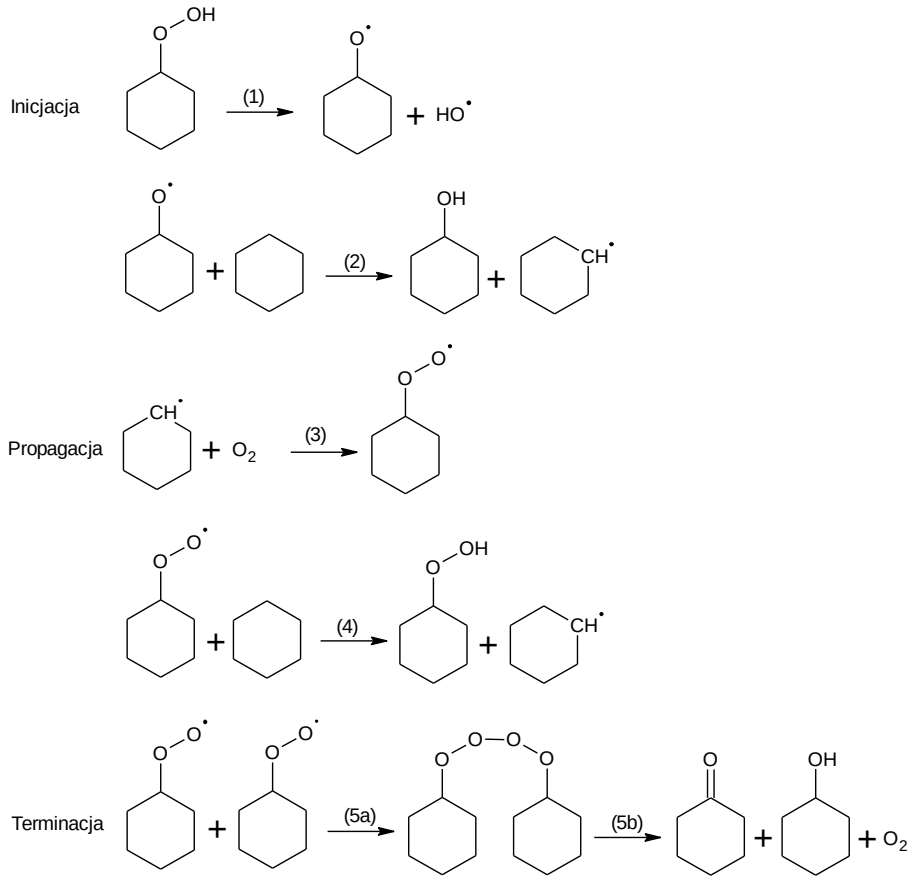


Niedogodnością procesu utleniania CH, jest konieczność prowadzenia reakcji, przy niskim stopniu przereagowania surowca, wynoszącym 4-8%, ze względu na spadek selektywności reakcji, ze wzrostem konwersji. Przyczynia się to, do zawracania znacznych ilości nieprzereagowanego CH [22].

- ***Mechanizm reakcji utleniania cykloheksanu tlenem do C-HP, C-OL i C-ON***

Reakcje utleniania tlenem, przebiegają według mechanizmu wolnorodnikowego łańcuchowego [23]. W wyniku utleniania zachodzą, zarówno reakcje równoległe, jak i następcze. Ogólny schemat reakcji, na przykładzie utleniania CH, przedstawiono na rysunku 5 [24].

Rysunek 5. Mechanizm wolnorodnikowy łańcuchowy utleniania cykloheksanu

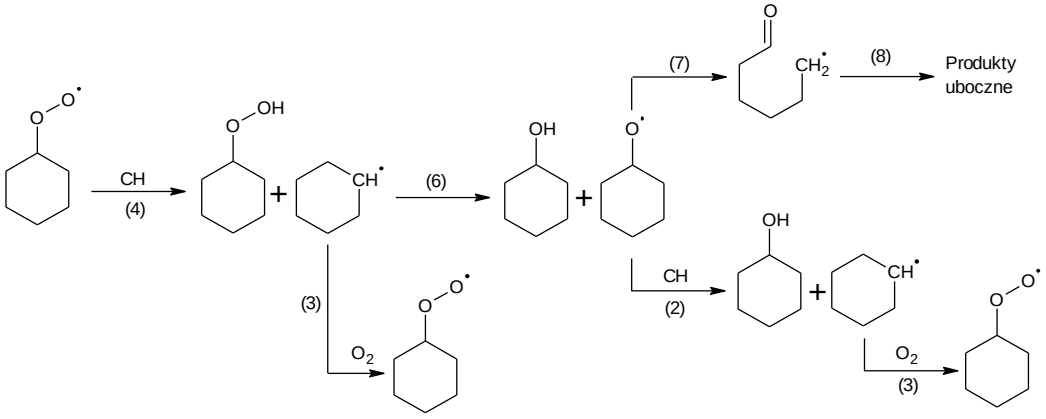


Reakcje dysocjacji homolitycznej C-HP (1), z następczym oderwaniem wodoru od CH (2), uważane są za główne reakcje inicjowania łańcucha [25]. C-HP, wytwarza się w szybkiej sekwencji reakcji propagacji (3, 4), a przy wystarczającym ciśnieniu O_2, reakcja (4) określa szybkość propagacji łańcucha [26]. Rekombinacja dwóch rodników cykloheksyloperoksylowych (5a), z wytworzeniem dimeru i następczym, wewnątrzcząsteczkowym przemianom (5b), prowadzi do otrzymania C-OL i C-ON i stanowi główny etap zakończenia łańcucha [27].

Proponowany mechanizm utleniania CH tlenem, opisany w literaturze, zazwyczaj nie obejmuje dalszych przemian, a główne produkty powstają w wyniku reakcji (2), (4) oraz (5a-b) [28]. Badania przeprowadzone przez Hermansa wykazały, że C-OL i C-ON nie powstają tylko w etapie terminacji, ale głównie w etapie propagacji [29, 30]. W tym etapie, największe znaczenie ma rodnik cykloheksyloperoksylowy, który, oprócz rekombinacji (5a-b) oraz oderwania atomu wodoru od CH (4), może ulegać reakcji z C-ON i C-OL, a w szczególności z C-HP [26].

Na rysunku 6, przedstawiono reakcję rodnika cykloheksyloperoksylowego, który odrywa atom wodoru od CH (4), a także wynikające z tego reakcje następcze.

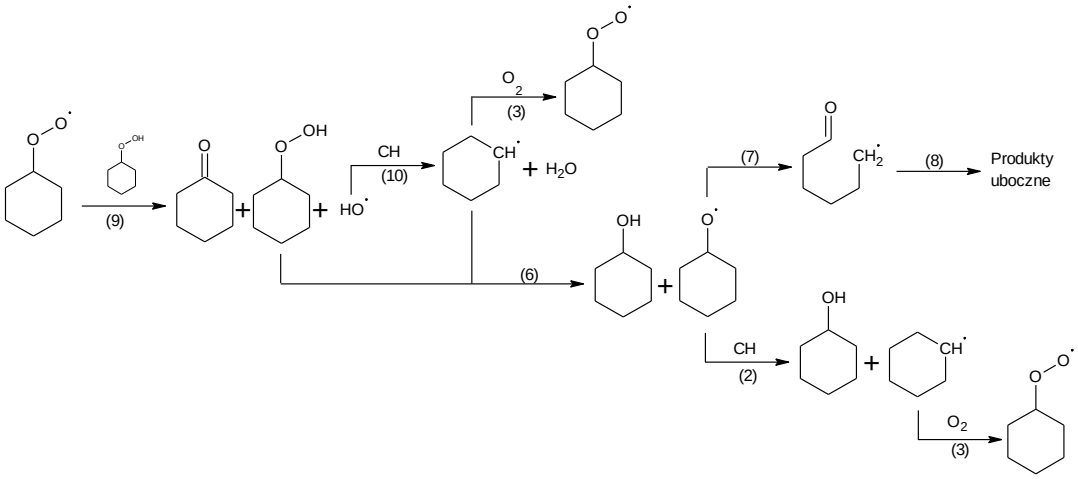
Rysunek 6. Oderwanie wodoru z cykloheksanu przez rodnik peroksylowy oraz wynikające z tego reakcje następcze



Powstały rodnik cykloheksylowy może reagować z O_2, z wytworzeniem rodnika cykloheksyloperoksylowego (3) lub ulegać reakcji w „klatce rozpuszczalnika" z C-HP, w wyniku czego powstaje C-OL oraz rodnik cykloheksyloksylowy (6). Powstały rodnik może ulegać dwóm konkurencyjnym reakcjom, prowadzącym do otrzymania mieszaniny C-OL oraz rodnika cykloheksyloperoksylowego (2) i (3) lub reakcji (7), w wyniku której następuje otwarcie łańcucha, prowadzące do powstawania produktów ubocznych (8).

Hermans przedstawił dowody na to, że C-HP jest dużo bardziej reaktywny niż CH, dlatego ulega on znacznie łatwiej, reakcji z rodnikiem cykloheksyloperoksylowym. Rodnik może odrywać słabo związany atom wodoru od C-HP (Rysunek 7), w wyniku czego powstaje C-ON, C-HP oraz rodnik hydroksylowy HO· (9).

Rysunek 7. Oderwanie wodoru z wodoronadtlenku cykloheksylu przez rodnik peroksylowy oraz wynikające z tego reakcje następcze

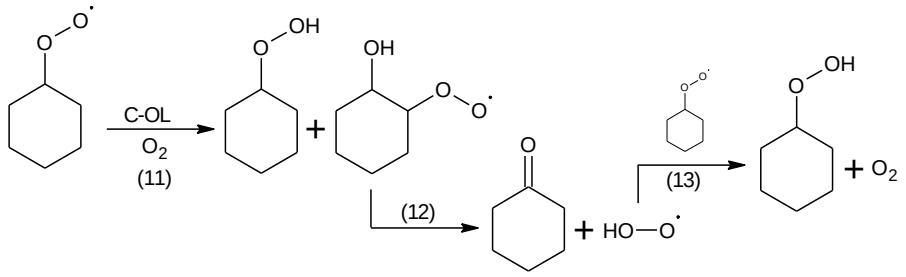


W wyniku przemiany (9), powstaje największa ilość C-ON, w trakcie wolnorodnikowej łańcuchowej reakcji [25]. Ze względu na dużą reaktywność, rodnik hydroksylowy ·OH może odrywać atom wodoru od cząsteczki CH, w wyniku czego

powstaje woda oraz rodnik cykloheksylowy (10), który ulega, jak wcześniej, reakcji z O_2, w wyniku której powstaje rodnik cykloheksyloperoksylowy (3). Konkurencyjną przemianą jest, już wcześniej opisana, reakcja przebierająca w „klatce rozpuszczalnika", prowadząca do otrzymania mieszaniny C-OL i rodnika cykloheksyloksylowego (6). Jest to ścieżka, w wyniku której powstają największe ilości C-OL (2).

Niezwykle ciekawe jest, że oderwanie atomu wodoru z cząsteczki C-OH, prowadzi do otrzymania C-ON oraz rodnika wodoronadtlenowego HO-O· (11) i (12) (Rysunek 8).

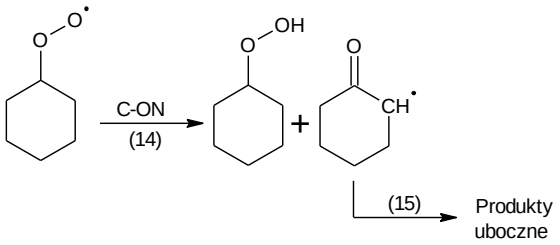
Rysunek 8. Oderwanie atomu wodoru z cykloheksanolu przez rodnik peroksylowy oraz wynikające z tego reakcje następcze



Najprawdopodobniej, prowadząc reakcję utleniania CH z dodatkiem C-OL, można doprowadzić do korzystnego zwiększenia stosunku C-ON/C-OL, ze względu na przebiegającą reakcję utleniania C-OL do C-ON. Tym bardziej, że w wyniku tej przemiany, zgodnie z przedstawionym mechanizmem, nie powstają produkty uboczne, a reakcja rozkładu (12) zachodzi z bardzo dużą szybkością [25]. Nie mniej jednak, obecność rodnika HO-O·, może wpływać na spadek szybkości reakcji, spowodowany jego rekombinacją z rodnikiem cykloheksyloperoksylowym, prowadząc do otrzymania C-HP i tlenu (13).

Oderwania atomu wodoru przez rodnik cykloheksyloperoksylowy z cząsteczki C-ON, prowadzi do powstania rodnika 2-karbonylocykloheksylowego (14), który ulega reakcjom następczym, prowadzącym do produktów ubocznych (15) (Rysunek 9).

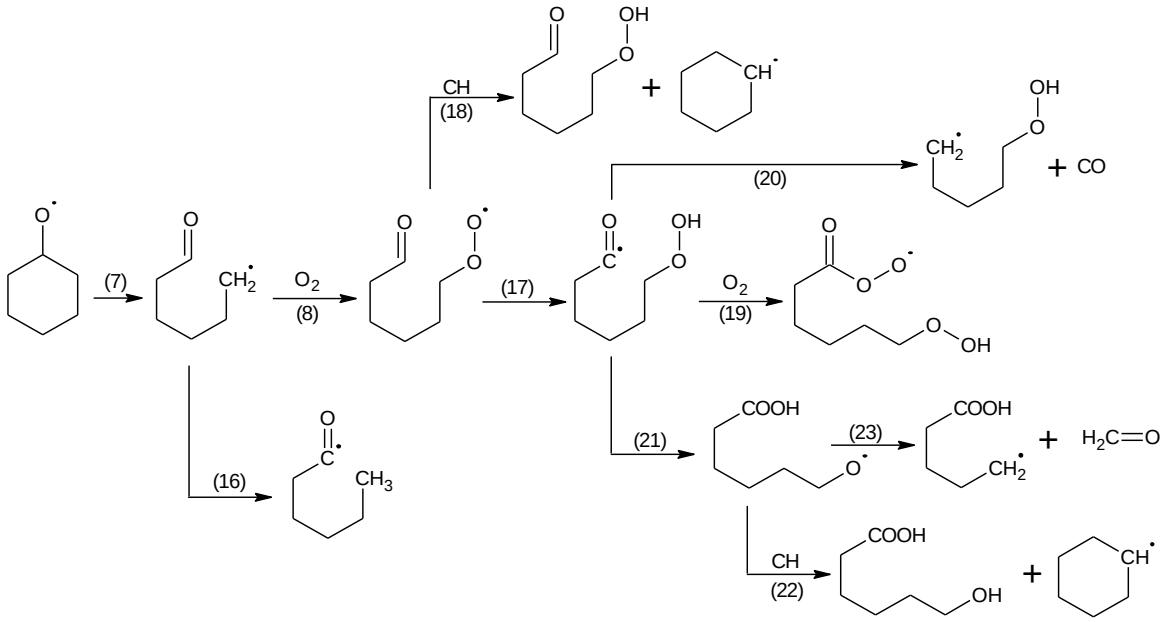
Rysunek 9. Oderwanie atomu wodoru z cykloheksanonu przez rodnik peroksylowy oraz wynikające z tego reakcje następcze



W pracy [26] opisano, że dodatek nawet niewielkich ilości C-ON do reakcji utleniania CH, wpływa na znaczne skrócenie czasu inicjacji reakcji oraz na mechanizm utleniania CH. W związku z tym, obecność niewielkich ilości C-ON, może mieć pozytywny wpływ na przebieg reakcji utleniania CH.

Jak przedstawiono na rysunkach 6 i 7, w wyniku reakcji zachodzącej w „klatce rozpuszczalnika", powstały rodnik cykloheksylowy, może ulegać reakcji otwarcia pierścienia (7). Na rysunku 10, przedstawiono mechanizm dalszych przemian, prowadzący do powstawania produktów ubocznych [19, 31, 32].

Rysunek 10. Następcze reakcje utleniania prowadzące do kwasu 6-hydroksykapronowego



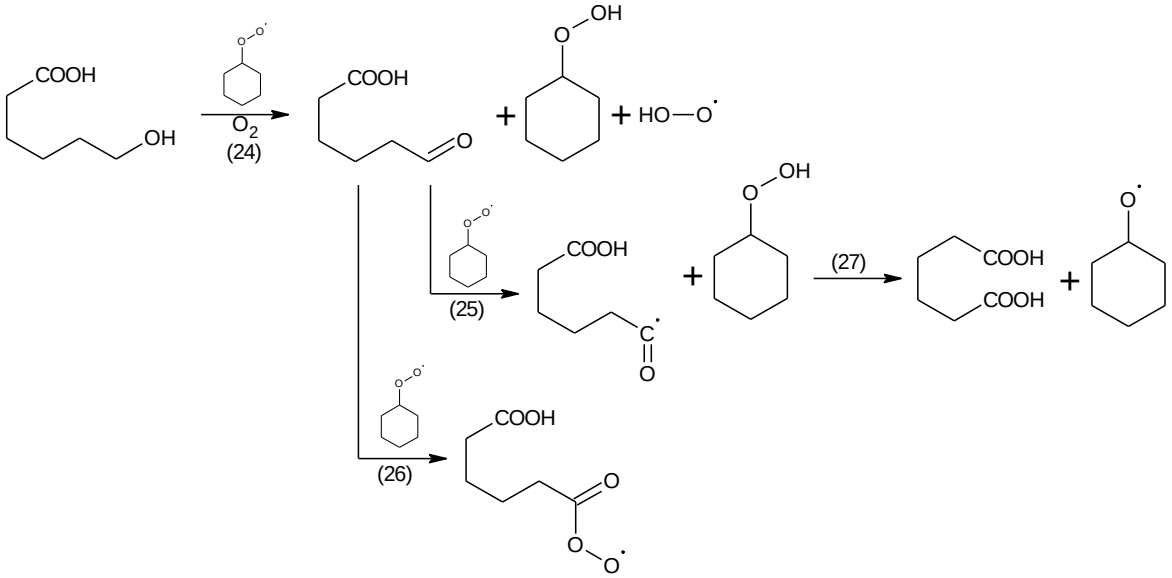
Wytworzony rodnik 6-formyloheksylowy, może ulegać reakcji utlenienia (8) lub izomeryzacji (16). Reakcja izomeryzacji (16) jest znacznie wolniejsza od reakcji utleniania (8), dlatego jej udział powinien być zdecydowanie mniejszy. Nie mniej jednak, w warunkach przemysłowych, proces utleniania prowadzi się przy niedoborze O_2 w układzie [33], dlatego udział reakcji (16) może być większy. Dalsze przemiany powstałego izomeru, prowadzą do otrzymywania głównie kwasów monokarboksylowych, takich jak kwas kapronowy lub walerianowy, które są obecne w produktach ubocznych w znacznych ilościach (Tabela 5).

Grupa nadtlenowa, otrzymana w wyniku reakcji (8), może łatwo ulegać izomeryzacji (60,3 kJ/mol), dzięki obecności grupy aldehydowej (17) lub odrywać atom wodoru od innego związku np. CH (18) (70,3 kJ/mol). Faworyzowana wydaje się być reakcja (17), ze względu na niższą energię. Wytworzony rodnik może ulegać reakcji utleniania do związku

nadtlenowego (19), reakcji prowadzącej do skrócenia łańcucha (20) lub przegrupowania (21). Reakcja skrócenia łańcucha jest bardzo wolna, dlatego zgodnie z mechanizmem reakcji, jej udział powinien być niewielki. W procesie utleniania CH, w gazach opuszczających reaktor, obserwowany jest tlenek węgla, co wskazuje, że w warunkach przemysłowych, udział tej reakcji jest jednak większy. Faworyzowane wydaje się być przegrupowanie (21), ze względu na niską energię aktywacji (33,1-44,0 kJ/mol), w wyniku którego powstający rodnik odrywa atom wodoru z rozpuszczalnika/surowca (CH), z wytworzeniem kwasu 6-hydroksykapronowego (22). Udział konkurencyjnej reakcji skrócenia łańcucha (23) jest znacznie mniejszy, ze względu na wyższą energię aktywacji.

Na rysunku 11, przedstawiono utlenianie kwasu 6-hydroksykapronowego.

Rysunek 11. Następcze reakcje utlenianie kwasu 6-hydroksykapronowego prowadzące do kwasu adypinowego

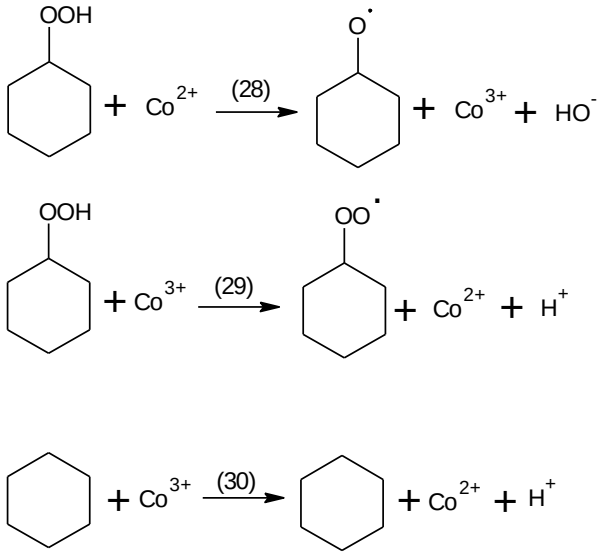


Utlenianie kwasu 6-hydroksykapronowego jest bardzo wolne i zachodzi poprzez oderwanie, słabo związanego atomu wodoru, przez rodnik cykloheksyloperoksylowy. Wytworzony aldehyd w reakcji z rodnikiem cykloheksyloperoksylowym (25), prowadzi do wytworzenia AA (27) lub rodnika acyloperoksylowego (26), który, poprzez dekarboksylację, w wyniku wielu przemian, może prowadzić do produktów ubocznych np. kwasu glutarowego (GA) i bursztynowego (BA).

- ***Mechanizm reakcji utleniania CH prowadzony wobec metali***

Wolnorodnikowy łańcuchowy mechanizm utleniania jest określany jako autokatalityczny. Pierwsza faza reakcji zachodzi z niską szybkością, ze względu na niewielką ilość rodników lub substancji nadtlenowych. Aby przyspieszyć proces inicjowania reakcji łańcuchowej, można wprowadzać inicjatory lub sole metali przejściowych [34]. Przemysłowe procesy utleniania CH prowadzone są głównie wobec niewielkich ilości 0,01-1 ppm soli Co(II). Związki metali reaguje ze śladowymi ilościami C-HP, inicjując tym samym reakcję łańcuchową [35, 36] (Rysunek 12).

Rysunek 12. Rola metali przejściowych w utlenianiu cykloheksanu wobec metali przejściowych

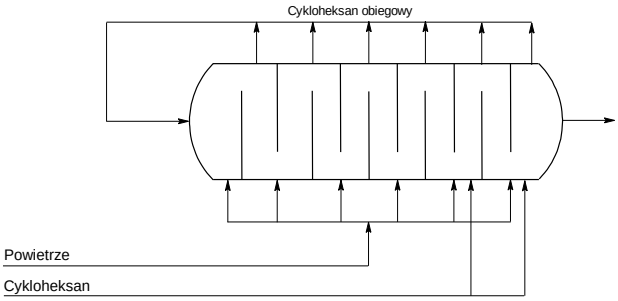


Jony o zmiennych wartościowościach takie jak Co(II)/Co(III) i Mn(II)/Mn(III) są bardzo dobrymi katalizatorami procesów utleniania, ze względu na podobną stabilność na dwóch stopniach utleniania. W takim przypadku, reakcje (28) i (29) zachodzą z podobną szybkością [35]. Inaczej jest w przypadku chromu, który jest bardzo silnym czynnikiem redukującym. W jego obecności, w znacznej przewadze przebiega reakcja utleniania, co utrudnia regenerację Cr^{2+}.

- ***Przemysłowy proces utleniania cykloheksanu tlenem***

W skali przemysłowej, proces utleniania CH, prowadzony jest w kaskadzie 4-6 reaktorów zbiornikowych, lub w wielostopniowym reaktorze poziomym, ze zwartą formą konstrukcyjną [37]. Reaktory poziome, stosowane są w polskiej technologii CYKLOPOL [38, 39] oraz w technologiach radzieckich [40, 41]. Pionowe przegrody umieszczone wewnątrz reaktora, sprawiają, że reaktor można traktować jako kaskadę reaktorów [42, 43] (Rysunek 13). Reaktor wielokomorowy jest zdecydowanie bardziej bezpieczny niż kaskada reaktorów, ze względu na ograniczoną liczbę połączeń [33, 44].

Rysunek 13. Wielostopniowy reaktor poziomy do procesu utleniania cykloheksanu



Powietrze do reaktora poziomowego, wprowadzane jest poprzez barbotki [38]. Sposób wprowadzania gazów przez barbotki oraz objętościowe natężenie przepływu jest niezwykle ważne, bowiem wpływa na przebieg reakcji oraz bezpieczeństwo procesu [45, 46]. Reakcję utleniania prowadzi się w taki sposób, aby stężenie tlenu w gazach opuszczających reaktor nie przekraczało około 3%, co ogranicza możliwość tworzenia się mieszanin wybuchowych.

Reakcję utleniania CH prowadzi się bezkatalitycznie lub w obecności rozpuszczonych soli Co(II), w postaci soli naftenianowych, octanowych, stearynowych, 2-etylokapronianowych lub związków koordynacyjnych acetyloacetonianowych. Katalizator kobaltowy umożliwia uzyskanie wyższych szybkości reakcji, nawet przy niewielkim stężeniu 0,01-1 ppm, jednakże, wadą jest niezadawalająca selektywność reakcji, a także wysoka cena katalizatora. Pewien postęp otrzymano, wprowadzając katalizatory dwuskładnikowe Co(II)/Cr(III), Co(II)/Ni(III), Co(II)/Fe(II) [47, 48] lub trójskładnikowe Co(II)/Fe(II)/Cr(III) [49, 50], uzyskując nieco wyższą selektywność reakcji.

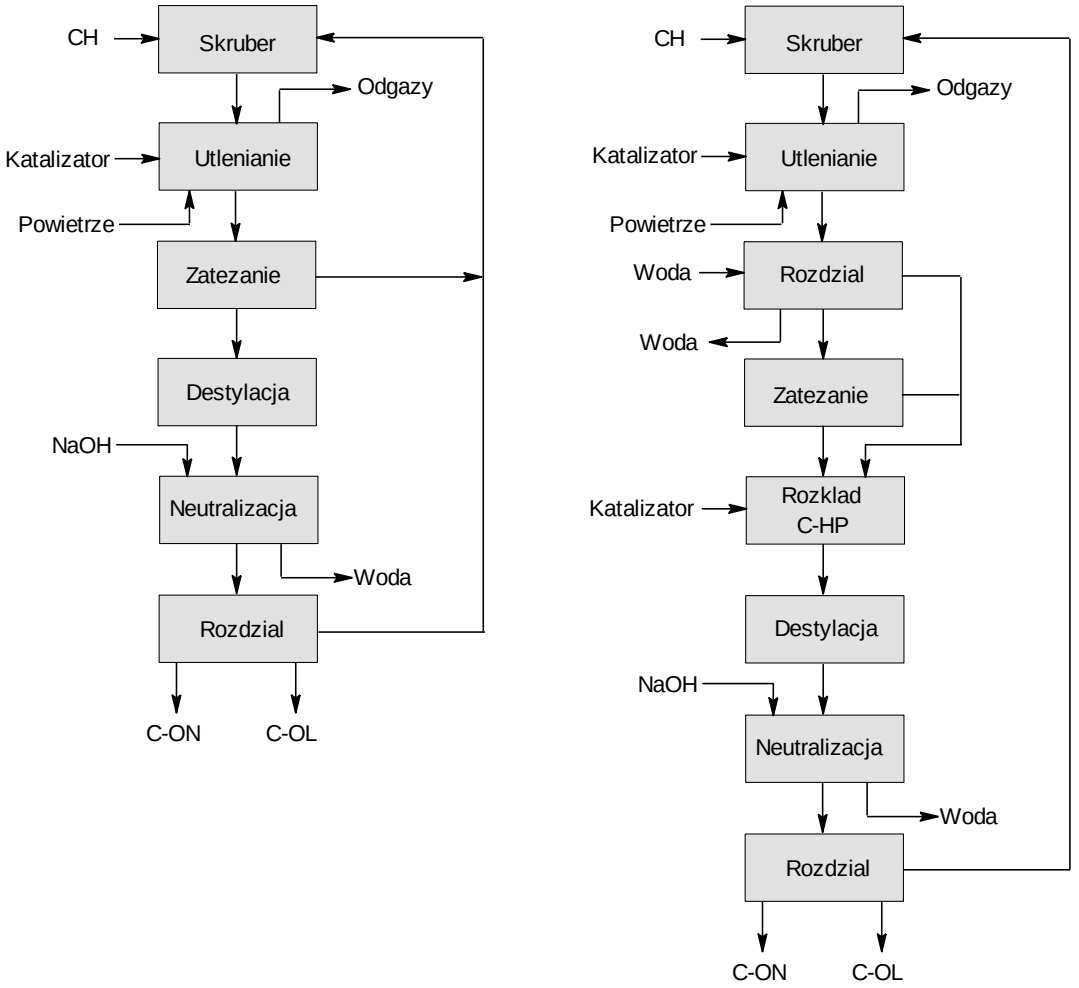
Dużym problemem, jest tworzenie się w reaktorze utleniania, osadów (katalizator, smoły) [51]. Osady ograniczają mieszanie w reaktorze, czego konsekwencją

w skrajnych przypadkach, są trudności w prowadzeniu procesu oraz obniżenie selektywności reakcji.

Znane są metody usuwania osadów, polegające na prowadzeniu procesów utleniania przy niższym pH [52], wprowadzaniu związków boru lub bardzo dokładnym suszeniu cykloheksanu [38, 53].

Przemysłowo, proces utleniania CH, realizuje się metodą jedno- lub dwuetapową (Rysunek 14). W procesie jednoetapowym, w tym samym reaktorze, zachodzi utlenienie CH do C-HP oraz jego rozkład do mieszaniny C-ON i C-OL. W procesie dwuetapowym, w pierwszym reaktorze utlenia się CH do mieszaniny, zawierającej około 2% C-HP i 2% C-ON i C-OL, a w drugim rozkłada się pozostały C-HP. Rozkład można prowadzić w reaktorze (np. CYKLOPOL-BIS) [54, 55] lub na kolumnie odpędowej CH (np. CYKLOPOL'), na której zatęża się produkty reakcyjne. Metoda dwuetapowa umożliwia uzyskanie mieszaniny C-ON i C-OL z większą selektywnością.

Rysunek 14. Jednoetapowe i dwuetapowe utlenianie cykloheksanu według technologii Cyklopol



W tabeli 4 zestawiono warunki reakcji, w jakich prowadzone są procesy utleniania CH, jedno- lub dwuetapowo.

Tabela 4. Warunki procesu utleniania cykloheksanu w skali przemysłowej

Lp.	Liczba etapów	Firma	Etapy	Katalizator	Temp. [°C]	Ciśnienie [MPa]	K_{CH} [a] [%]	S [b] [%]	Lit.
1	1	Du Pont	utlenianie/rozkład	Co	170	1,1	6	76	[56]
2		Stamicarbon	utlenianie/rozkład	Co	155	0,9	4	77	[61] [62]
3		Grupa Azoty	utlenianie/rozkład	Co	159-165	0,9	4,1	78	[57]
4	2	Du Pont	utlenianie	Co	160	1,0	4	82	[58] [59] [60]
			rozkład	Co, Cr	120				
5		Stamicarbon	utlenianie	-	160	1,3	3	86	[61] [62]
			rozkład	Co/NaOH	100				
6		Grupa Azoty	utlenianie	Co, Fe	159-165	0,9	4,5	84	[63]
			rozkład	Co	85				
7		BASF	utlenianie	-	145	1,1	3	83	[64] [65]
			rozkład	Co/NaOH	125				
8		Rhone Poulenc	utlenianie	-	175	1,8	4	84	[66] [67] [68]
			rozkład	Cr, V, Mo	115				

a – konwersja cykloheksanu, b – selektywność do wodoronadtlenku cykloheksylu, cykloheksanolu i cykloheksanonu

Na podstawie danych zawartych w tabeli, można wnioskować, że proces utleniania prowadzi się w zakresie od 145-175°C, głównie wobec Co(II) jako katalizatora, pod ciśnieniem 0,9-1,8 MPa. W tych warunkach, możliwe jest otrzymanie mieszaniny C-HP, C-ON i C-OL, z selektywnościami w zakresie 76-86%, i konwersji surowca od 3 do 6%.

W procesach jednoetapowych, stosuje się nieco wyższą temperaturę oraz większe stężenie katalizatorów, umożliwiające rozkład C-HP do C-ON i C-OL. W tych warunkach, selektywność jest jednak niższa, ze względu na intensyfikujące się następcze utlenianie do kwasów. Dobór warunków, wymaga każdorazowo, optymalizacji procesu i ma istotny wpływ na uzyskiwane wskaźniki ekonomiczne.

W Grupie Azoty, w Zakładach Azotowych w Tarnowie, proces utleniania CH prowadzono do 2016 roku dwuetapowo, wobec 0,01 ppm 2-etylokapronianu Co(II) i 0,01 ppm 2-etylokapronianu żelaza(II) w temperaturze 159-165°C, w czasie 30 min, pod ciśnieniem 0,9 MPa. Katalizatory wprowadzano w postaci 6% r-ru w C-ON. Ciśnienie w reaktorze kontrolowano, poprzez częściowe odparowanie CH, w trakcie trwania reakcji. Takie rozwiązanie umożliwiało odbiór ciepła z silnie egzotermicznej reakcji. Reaktor o objętość 80 m^3 podzielony był na 5 sekcji, każda o pojemności 16 m^3 [33]. Powietrze,

wprowadzano do reaktora z natężeniem 5000 m^3/h, co umożliwiało uzyskanie żądanej konwersji CH. Jako produkty uboczne otrzymywano głównie kwasy, takie jak: adypinowy, 6-hydroksykapronowy, walerianowy, octowy, mrówkowy oraz ich estry z C-OL i innymi ubocznie powstałymi alkoholami [69, 70].

W Grupie Azoty, w Zakładach Azotowych w Puławach, proces utleniania CH realizuje się według technologii Cyklopol', w której rozkład C-HP nie jest prowadzony w specjalnym reaktorze, tylko na kolumnie odpędowej CH. Utlenianie realizuje się w skali 70 tys. t/rok w przeliczeniu na C-ON i C-OL.

Produktami odpadowymi są kwasy i ich estry, odbierane w postaci trzech strumieni:

- PUC typu A (1500 kg/h),
- PUC typu B (2000 kg/h),
- PUC typu C (800 kg/h) (według danych z zakładu).

Ilości odpadów są stosunkowo duże i w przeliczeniu na 300 dni roboczych, ich ilość wynosi około 30 tys. t/rok. Przy założeniu 80% selektywności reakcji, około 15 tys. t CH rocznie przereagowuje z tlenem do produktów ubocznych. W tabeli 5 przedstawiono skład strumieni odpadowych z procesu utleniania CH [63].

Tabela 5. Skład strumieni odpadowych z procesu utleniania cykloheksanu według technoligii Cyklopol (według danych uzyskanych z Zakładów Azotowych w Puławach)

Lp.	Kwas karboksylowy	Średnia zawartość kwasu karboksylowego [%]		
		PUC - A	PUC - B	PUC - C
1	Kwas bursztynowy	0,02	0,26	0,44
2	Kwas mrówkowy	0,10	0,10	1,99
3	Kwas octowy	0,26	0,79	2,13
4	Kwas propionowy	0,41	0,14	0,25
5	Kwas adypinowy	0,97	7,01	11,8
6	Kwas masłowy	4,15	0,96	1,36
7	Kwas izowalerianowy	0,13	<0,01	<0,01
8	kwas 6-hydroksykapronowy	0,20	7,22	7,52
9	Kwas walerianowy	39,0	5,91	1,79
10	Kwas kapronowy	9,8	3,02	<0,01

Oznaczenie wykonano za pomocą wysokosprawnej chromatografii cieczowej (HPLC) z zastosowaniem wzorców zewnętrznych

PUC typu A ma największą zawartość kwasu walerianowego, a w pozostałych strumieniach dominuje AA oraz kwas 6-hydroksykapronowy. Obecnie, pomimo zawartości cennych składników, produkty odpadowe poddawane są utylizacji poprzez

spalanie. Jedno z nielicznych zastosowań, to wykorzystanie strumieni w kierunku otrzymywania środków powierzchniowo czynnych [70].

Istotnym parametrem, wpływającym w dużym stopniu na opłacalność technologii utleniania CH, jest zawartość C-ON. Korzystne jest, aby stosunek C-ON/C-OL był możliwie największy. W tabeli 6 przedstawiono stosunek C-ON/C-OL, w zależności od stosowanego katalizatora [12].

Tabela 6. Stosunek cykloheksanon/-ol, w zalezności od użytego katalizatora

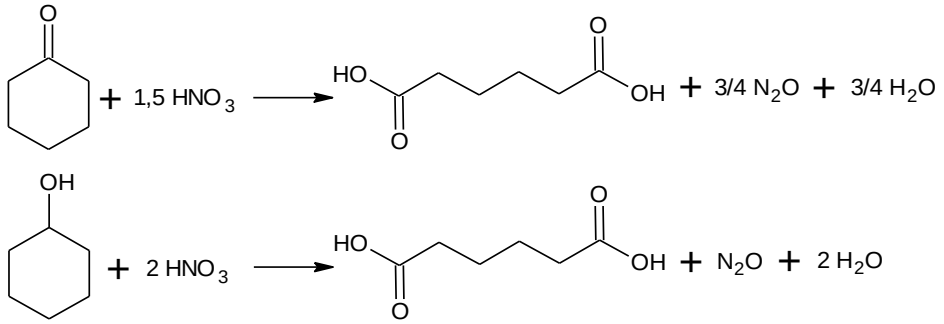
Lp.	Katalizator	Temperatura	C-ON/C-OL
1	-	155	1,25
2	Cr	155	2,50
3	Ni	155	0,71
4	V	155	0,71
5	Co	155	0,30
6	Mn	155	0,40

Wobec Co(II), który stosuje się w większości przemysłowych procesów utleniania CH, uzyskuje się najniższy stosunek C-ON/C-OL, wynoszący 0,3. Najwyższy stosunek otrzymywano wobec Cr(II), jednakże, obecnie jego stosowanie w przemyśle jest ograniczone, ze względu na negatywny wpływ na środowisko.

1.2.2. Utlenianie cykloheksanolu i cykloheksanonu do kwasu adypinowego

Kwas adypinowy, w skali przemysłowej, produkuje się od lat 40 ubiegłego wieku. W zależności od stosowanej technologii, jako surowiec stosuje się C-OL lub jego mieszaninę z C-ON, który utlenia się z wykorzystaniem 40-60% HNO_3, wobec układu katalizatorów Cu^{2+}/V^{5+} [14] (Rysunek 15).

Rysunek 15. Utlenianie cykloheksanonu lub cykloheksanolu, za pomocą kwasu azotowego(V)



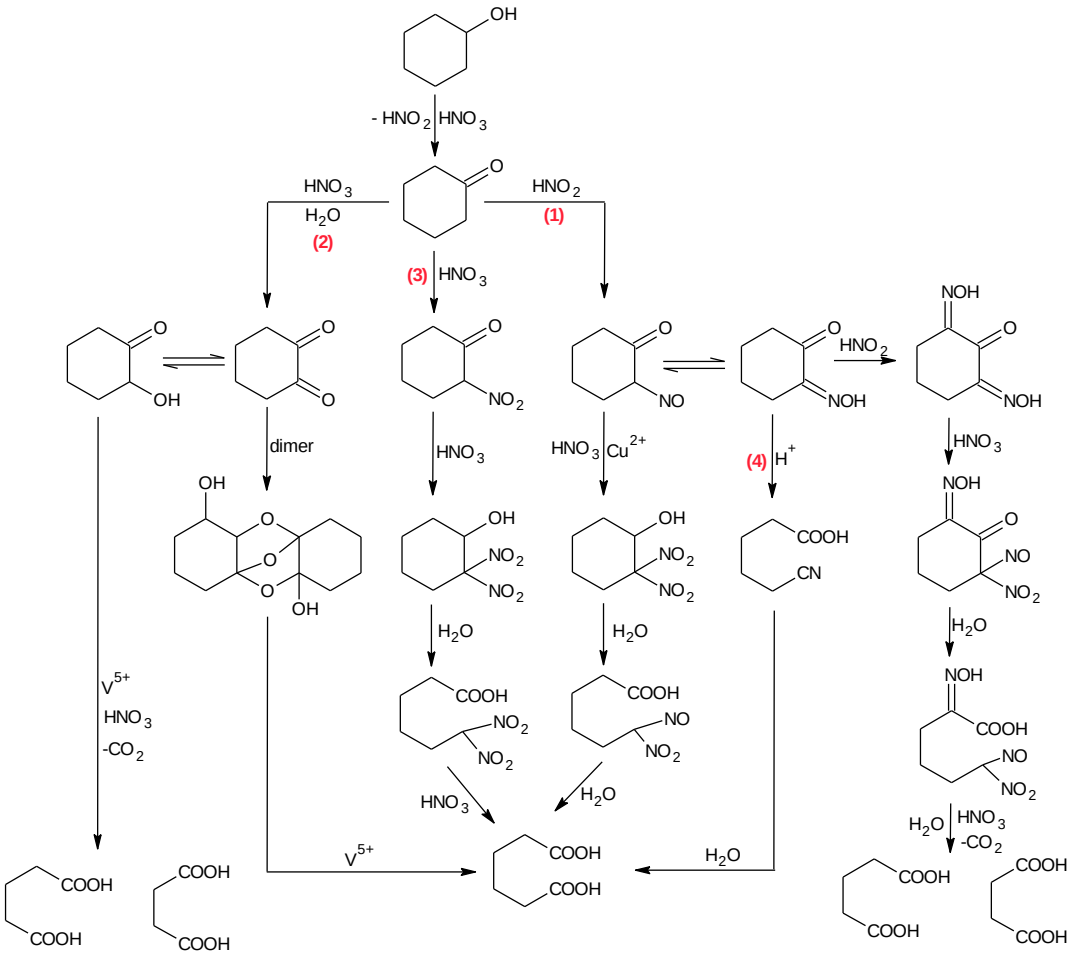
Jak przedstawiono na rysunku, głównym produktem ubocznym, powstającym w wyniku otrzymywania AA, jest N_2O. W skali globalnej, w wyniku tego procesu powstaje około 900 tys. t/rok N_2O [71]. Stosując droższy C-ON jako surowiec, ubocznie powstaje około 25% mniej N_2O niż w przypadku wykorzystania C-OL.

Niezwykle interesujące jest, że według technologii opracowanej przez Du Pont AA, otrzymywany jest od ponad 70 lat [72-76]. W literaturze pojawiają się doniesienia o nowych metodach otrzymywania AA, ale, żadna z nich do tej pory nie została wdrożona na skalę przemysłową.

- ***Mechanizm reakcji utleniania cykloheksanolu i cykloheksanonu kwasem azotowym(V)***

Na rysunku 16 przedstawiono mechanizm utleniania C-OL i C-ON do AA [14, 77, 78].

Rysunek 16. Mechanizm utleniania cykloheksanolu i cykloheksanonu do kwasu adypinowego, za pomocą kwasu azotowego(V)



Kwas azotowy(V) wykazuje złożoną aktywność w procesie otrzymywania AA. W jego obecności zachodzi nitrowanie, nitrozowanie, utlenianie i zakwaszanie, a jego aktywność jest w znacznym stopniu zależna od zanieczyszczeń, takich jak: HNO_2, NO_2, N_2O_3, N_2O_5 [79-81].W celu rozpoczęcia reakcji, konieczny jest udział inicjatora, takiego jak HNO_2 lub NO_2.

W pierwszym etapie C-OL ulega reakcji utleniania do C-ON przez związek pośredni, jakim jest azotyn cykloheksylu, a produktem ubocznym tej reakcji, jest HNO_2. Otrzymany C-ON ulega reakcjom następczym, prowadzącym do AA, jedną z 4 ścieżek. Niewątpliwie, najważniejszą z nich jest ścieżka (1), prowadząca przez nitrozowanie C-ON, za pomocą wcześniej otrzymanego HNO_2. Otrzymany 2-nitrozocykloheksanon ulega nitrowaniu oraz hydrolizie prowadzącej do AA. Opisaną ścieżką zachodzi około 60-70% reakcji.

N_2O powstaje głównie w wyniku reakcji hydrolizy i nie może być absorbowany przez układ i przekształcony do HNO_3, podobnie jak NO i NO_2, dlatego jest głównym produktem ubocznym.

Około 20% reakcji zachodzi według ścieżki (2), katalizowanej V^{5+}. W tym przypadku nie zachodzi hydroliza, dlatego ta droga jest szczególnie istotna, ze względu na brak powstającego podtlenku azotu [77].

Udział przemian przebiegających pozostałymi ścieżkami, zależy w szczególności od warunków prowadzenia reakcji utleniania, od nadmiaru stosowanego czynnika utleniającego oraz czystości stosowanych surowców [77].

- ***Przemysłowy proces utleniania cykloheksanolu i/lub cykloheksanonu kwasem azotowym(V)***

Typowy, przemysłowy proces utleniania C-OL i/lub C-ON, prowadzi się w temperaturze od 60 do 90°C, wobec Cu^{2+} (0,1-0,5%) i V^{5+} (0,02-0,1%), pod ciśnieniem, w zakresie 0,1-0,4 MPa. Reakcja jest bardzo silnie egzotermiczna 628 kJ/mol, dlatego przemysłowo, ciepło reakcji kontroluje się, poprzez szybkość dozowania C-OL i/lub C-ON do kwasu azotowego(V) [14]. Utlenianie prowadzi się w zbiornikowym reaktorze typu wymiennika ciepła z bardzo wydajną chłodnicą wewnętrzną. W celu zwiększenia wydajności reakcji, proces prowadzi się często w kaskadzie dwóch reaktorów.

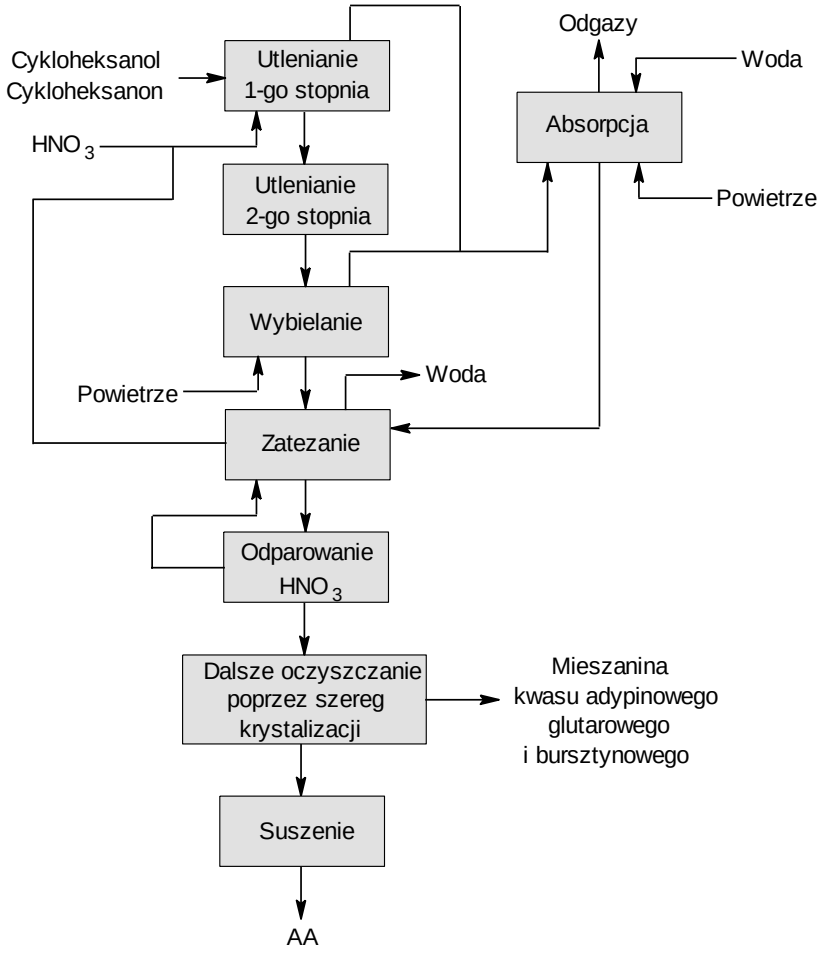
W tabeli 7 przedstawiono warunki reakcji, w zależności od procesu [77, 82-84].

Tabela 7. Warunki procesu otrzymywania kwasu adypinowego z zastosowaniem kwasu azotowego(V)

Parametr	Firma		
	Du Pont (1975)	BASF (1969)	Rhone-Poulenc (1972)
Surowiec	C-OL / C-ON	C-OL	C-OL / C-ON
HNO_3	50% + NO_x	55-58%	50%
Katalizator	Cu^{2+} / V^{5+} 0,5 / 0,1%	Cu^{2+} / V^{5+} 0,17 / 0,05%	V^{5+} 0,2%
Etapy	2	1	kaskada 5 reaktorów
Ciśnienie	atm.	atm.	lekkie nadciśnienie
Temperatura [°C]	reaktor 1 = 75-80 reaktor 2 = 100-110	65-75	60-90
Czas [min]	4-10	0,5-1,5	14
Chłodzenie reaktora	chłodzenie zewnętrzne w 1 reaktorze	ciepło kontrolowane przez natężenie przepływu surowca	tak
Absorpcja tlenków azotu	tak	tak	tak
Rekrystalizacja	tak	dwukrotna	tak
Oczyszczanie za pomocą węgla aktywnego	tak	tak	tak
Kwas adypinowy Wydajność [%]	93	95	96

Z danych przedstawionych z tabeli, wynika, że niezależnie od technologii, reakcję prowadzi się w zbliżonych warunkach z dużą szybkością. We wszystkich przypadkach, przeprowadza się absorpcję tlenków azotu, a oczyszczanie surowego AA przeprowadza się poprzez krystalizację. Na rysunku 17 przedstawiono ogólny schemat blokowy procesu utleniania mieszaniny C-OL, C-ON do AA.

Rysunek 17. Schemat blokowy przemysłowego procesu otrzymywania kwasu adypinowego



Ze względu na silnie korozyjne środowisko reakcji, elementy instalacji wykonuje się z stali kwasoodpornej, a w bardziej korozyjnych obszarach z tytanu, co wpływa na wysokie koszty inwestycyjne.

Jako główne produkty uboczne, tworzy się mieszaninę AA, GA i BA oraz N_2O. Gazy odlotowe, spalano zwykle w pochodni i wypuszczano do atmosfery. Obecnie jednak, ze względów środowiskowych, gazy odlotowe utlenia się w wysokiej temperaturze w zakresie od 1000 do 1300°C, wobec katalizatora do NO_x, co wiąże się ze znacznymi nakładami energetycznymi.

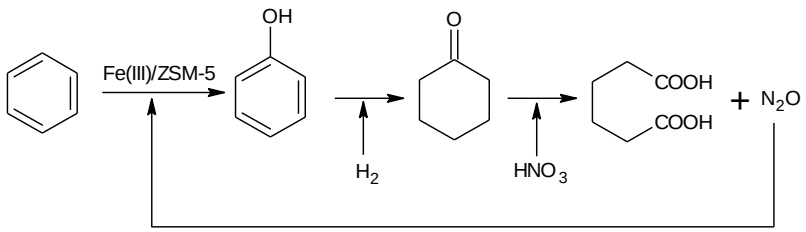
1.2.3. Zagospodarowanie lub utylizacja podtlenku azotu

Podtlenek azotu jest silnym gazem cieplarnianym, około 300 razy silniejszym od dwutlenku węgla o czasie połowicznego rozkładu, wynoszącym około 120 lat [85]. Emisja N_2O stanowi około 9% globalnej rocznej emisji gazów cieplarnianych, a jego stężenie w atmosferze wzrosło o 15% od 1750 roku [86]. N_2O uwalniany jest do atmosfery, w zdecydowanej większości, poprzez działalność rolniczą oraz procesy przemysłowe, a w szczególności wytwarzanie AA oraz HNO_3, w których N_2O powstaje jako produkt uboczny.

W wyniku produkcji AA, otrzymuje się około 290-310 kg N_2O/t AA [87]. Ilość otrzymywanego ubocznie N_2O, w głównej mierze, zależy od stosowanego surowca (C-OL, C-ON). Do 2005 roku, około 90% instalacji wyposażono w systemy utylizacji lub zagospodarowania N_2O. Takie firmy jak BASF i Du Pont Asahi, Bayer i Solutia utylizują N_2O, poprzez katalityczne lub bezkatalityczne spalanie [88]. Koszt redukcji 1 t N_2O wynosi około 44 euro [89].

Niewątpliwie, ciekawym rozwiązaniem jest wykorzystywanie powstałego N_2O w procesie utleniania C-OL i C-ON, jako czynnika utleniającego, w utlenianiu benzenu bezpośrednio do fenolu (Proces AlphOx) [90, 91] (Rysunek 18). Reakcję utleniana benzenu prowadzi się w temperaturze 400-450°C, wobec Fe(III)/ZSM-5, w czasie 1-2 sekund, z selektywnością 97-98% i niską konwersją benzenu, wynoszącej 1-5% [92, 93, 94, 95]. Solutia ogłosiła plan budowy wytwórni fenolu o zdolności 150 tys. t/rok. według procesu AlphOx, jednak w 2001 projekt zatrzymano [21]. Do tej pory proces ten nie został skomercjalizowany, wybudowano tylko niewielką instalację pilotową.

Rysunek 18. Proces AlphOx



W skali przemysłowej, BASF wykorzystuje N_2O jako czynnik utleniający w produkcji kwasu 1,12-dodekanodiowego i cyklopentanonu [21]. Cyklododekano-1,5,9-trien utlenia się podtlenkiem azotu do mieszaniny cyklododekan-4,8-dien-1-onu i cyklododekan-4,8-dien-1-olu w niewielkiej skali 33 tys. t/rok [8], którą w kolejnych

etapach przetwarza się do kwasu 1,12-dodekanodiowego. W przypadku produkcji cyklopentanonu, cyklopenten utlenia się za pomocą N_2O w ograniczonej skali, poniżej 10 tys. t/rok.

W literaturze opisano również utlenianie cykloheksanu do cykloheksanonu z wykorzystaniem N_2O [96]. Reakcję prowadzono w temperaturze od 150 do 280°C, pod ciśnieniem, w zakresie 5,3-10 MPa, w czasie 3-23 h, uzyskując C-ON maksymalnie z 98% selektywnością i 16,8% konwersją.

1.2.4. Podsumowanie

AA otrzymywany jest od lat 40. ubiegłego wieku, według technologii Du Pont, z CH. W pierwszym etapie, CH utlenia się do mieszaniny C-OL i C-ON powietrzem, a w kolejnym etapie, otrzymaną mieszaninę przetwarza się do AA, w wyniku utleniania za pomocą HNO_3.

Jak przedstawiono, produkcja AA jest skomplikowana i ma wiele wad. W związku z tym, pożądane jest opracowanie ekologicznej i ekonomicznie uzasadnionej metody wytwarzania AA. W praktyce oznacza to spełnienie wymagań zrównoważonego rozwoju oraz zasad zielonej chemii (wysoka konwersja, selektywność, kataliza heterogeniczna, wykorzystanie odnawialnych surowców, eliminacja rozpuszczalników). Zaprojektowanie technologii spełniających te zasady jest jednak niezwykle trudne. Wydaje się, że najistotniejszym zagadnieniem jest zastąpienie nieekologicznego czynnika utleniającego, jakim jest kwas azotowy(V) lub opracowanie ekonomicznie uzasadnionej metody jego wykorzystywania w przemysłowych procesach. Można to osiągnąć poprzez wdrożenie jednej z niżej wymienionych metod otrzymywania AA:

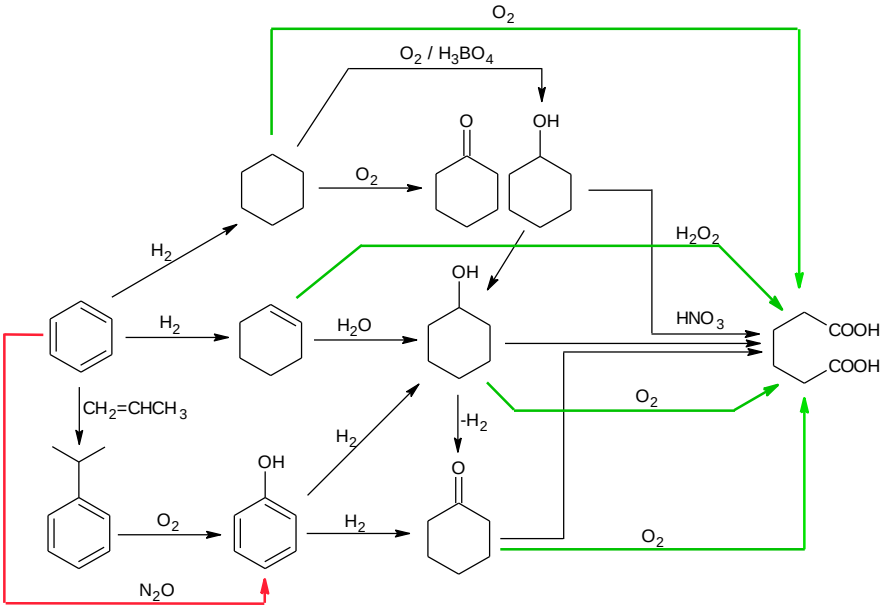
- bezpośrednie utleniania CH tlenem lub nadtlenkiem wodoru do AA,
- utlenianie C-OL i/lub C-ON tlenem lub nadtlenkiem wodoru do AA,
- bezpośrednie utlenianie cykloheksenu nadtlenkiem wodoru do AA,
- produkcja AA z surowców odnawialnych,
- selektywne utlenianie heksanu do AA,
- wykorzystanie N_2O w przemysłowych procesach.

1.3. Alternatywne metody otrzymywania kwasu adypinowego

W literaturze opisano szereg alternatywnych procesów petrochemicznych i biotechnologicznych, prowadzących do otrzymywania AA [4], wykorzystujących takie surowce jak: C-OL, C-ON, CH, fenol, butadien oraz o ograniczonej dostępności: cykloheksen, adyponitryl, tetrahydrofuran, akrylany i eter dicykloheksylowy.

Na rysunku 19, przedstawiono kolorem czarnym, skomercjalizowane ścieżki otrzymywania AA, kolorem zielonym te, w których nie stosuje się HNO_3, a czerwonym propozycję rozwiązania, w której powstający ubocznie N_2O, wykorzystywany jest w procesie otrzymywania fenolu.

Rysunek 19. Metody otrzymywania kwasu adypinowego na bazie benzenu



Wszystkie skomercjalizowane metody wykorzystują benzen jako surowiec. Proces firmy Halcon International INC, wykorzystujący kwas borowy w etapie utleniania CH powietrzem, nie jest obecnie realizowany w skali przemysłowej. Przyczyną wycofania z przemysłu tego rozwiązania jest brak uzasadnienia ekonomicznego lub uwarunkowania ekologiczne. Selektywne uwodornienie benzenu do cykloheksenu, z następczym uwodnieniem do C-OL i utlenianiem do AA, jest realizowane w zakładach Mizushima w Okayama w Japonii od 1990 roku. Obecnie w zakładzie metodą tą otrzymuje się 170 tys. t/rok C-OL [97-99]. Ze względu na charakter pracy naukowej, przedstawiono dane literaturowe, głównie pod kątem zastosowania tlenu/powietrza w procesach prowadzących do otrzymania AA.

1.3.1. Bezpośrednie utlenianie cykloheksanu tlenem/powietrzem

Niewątpliwie, interesującą z technologicznego punktu widzenia metodą otrzymywania AA, jest bezpośrednie utlenianie CH tlenem lub powietrzem. W literaturze opisano również reakcję utleniania CH z wykorzystaniem H_2O_2, NO_2 oraz nadtlenooctanu boru, jednak metody te, wydają się być nieuzasadnione ekonomicznie. Opisane reakcje utleniania CH tlenem/powietrzem do AA, prowadzono bez udziału rozpuszczalnika lub w kwasie octowym (AcOH) [100, 101] (Tabela 8).

Tabela 8. Przegląd stosowanych katalizatorów i warunków reakcji bezpośredniego utleniania cykloheksanu do kwasu adypinowego

Lp.	Katalizator	Rozp.	Dodatek	Czynnik utleniający	Ciśnienie [MPa]	Temp. [°C]	K_{CH} [h] [%]	S_{AA} [i] [%]	Lit.
1	Fe(III)ALPO-31 [a]	-	-	Powietrze	b.d.	100	b.d.	65	[102]
2	$Co(acac)_2$ $Mn(OAc)_2$ C_{12}-NHPI [b]		-	Powietrze	1,0	100	9	85	[103]
3	NHPI/Fe(BTC) [c]		-	O_2	0,6	160	6	8	[104]
4	Fe(III)T(o-Cl)PP [d]		-	O_2	2,5	140	b.d.	21	[105]
5	$Co(OAc)_2$	AcOH	C-ON	O_2	3,0	90	88	73	[106]
6	$Co(OAc)_2$		C-ON	O_2	2,0	100	85	77	[106]
7	$Co(OAc)_2$ $Fe(OAc)_2$		C-ON	O_2	2,0	95	71-82	71-77	[107]
8	NHPI $Co(OAc)_2$ $Fe(OAc)_2$ $RuCl_3$		-	O_2	1,0	100	90	84	[108] [109] [110]
9	$Co(OAc)_2$	AcOH + H_2O	But-2-on	O_2	2,0	95	94	81	[111]
10	Klaster Co/Mn [e]		MEK [f]	Powietrze	3,8	100	42	38	[112] [113]
11	Mn(III)T(*p*-Cl)PP [g] 7·10-4 %mol		-	O_2	2,5	140	15	26	[114]
12	Mn(III)T(*p*-Cl)PP [g] 7·10-4 %mol	PhCOOH H_2O	-	O_2	2,5	140	16	39	[114]
13	NHPI $Co(OAc)_2$ $Fe(OAc)_2$	AcOH $scCO_2$	-	O_2	14,0	80	37	95	[115]

a – żelazo(III) na sitach molekularnych (mikroporowatych) glinofosforanowych,
b - dodecyloksykarbonylo-*N*-hydroksyftalimid, c - benzenotrikarboksylan żelaza(III),
d – kompleks żelaza(III) z mezo-tetra(o-chlorofenylo) porfiryną, e - μ3-oxo-mostkowy kompleks klasterowy Co/Mn, f – metyloetyloketon, g – kompleks manganu(III) z mezo-tetra(*p*-chlorofenylo) porfiryną,
h – konwersja cykloheksanu, i – selektywność kwasu adypinowego

Według doniesień literaturowych, prowadząc reakcję utleniania CH bez udziału rozpuszczalnika, możliwe jest uzyskanie AA z relatywnie wysokimi selektywnościami w zakresie od 8 do nawet 85%. Wiąże się to z prowadzeniem reakcji wobec drogich i niedostępnych handlowo katalizatorów, z niską konwersji CH, co ogranicza aplikację takich procesów.

Zdecydowanie większość reakcji utleniania CH bezpośrednio do AA, prowadzono w AcOH jako rozpuszczalniku. Takie rozwiązanie umożliwia zachowanie homogeniczności mieszaniny reakcyjnej oraz odbiór ciepła z silnie egzotermicznej reakcji. Opisane
w literaturze reakcje utleniania, prowadzono często wobec dostępnych handlowo katalizatorów o relatywnie niskiej cenie. Ponadto, stosując katalizatory homogeniczne, możliwe jest uzyskanie wysokich konwersji CH, wynoszących nawet 94% i selektywności reakcji do AA osiągających maksymalnie 84%.

Kerry, wraz z współpracownikami, zaproponowali utlenianie CH wobec układu NHPI/$Co(acac)_2$/$Mn(acac)_2$ w środowisku nadkrytycznego dwutlenku węgla ($scCO_2$) [115]. Takie rozwiązanie pozwoliło na uzyskanie AA z 95% selektywnością i 37% konwersją. Aplikacja takiego rozwiązania jest jednak ograniczona, ze względu na konieczność prowadzenia reakcji pod wysokim ciśnieniem 14,0 MPa.

- ***Bezpośrednie utlenianie cykloheksanu tlenem/powietrzem wobec soli metali przejściowych***

Utlenianie CH do AA w AcOH wydaje się być najlepszym rozwiązaniem z opisanych w literaturze. Oprócz wcześniej opisanych zalet stosowania rozpuszczalnika, należy podkreślić, że AcOH jest relatywnie tani i, mimo silnych właściwości korozyjnych, stosowany w przemysłowych procesach utleniania.

Pierwsze patenty z zakresu utleniania CH bezpośrednio do AA w AcOH sięgają 1940 roku. Firma Du Pont de Nemours & Company zaproponowała utlenianie CH w AcOH wobec układu $CoCl_2 \cdot 6H_2O$/HCl lub $Cu(OAc)_2$/$Co(OAc)_2$/$Mn(OAc)_2$ [116]. Utlenianie prowadzono w temperaturze około 100°C, powietrzem pod ciśnieniem 1,0 MPa. Jako inicjator procesu utleniania, stosowano niewielkie ilości C-ON. Otrzymano AA maksymalnie z 48% wydajnością.

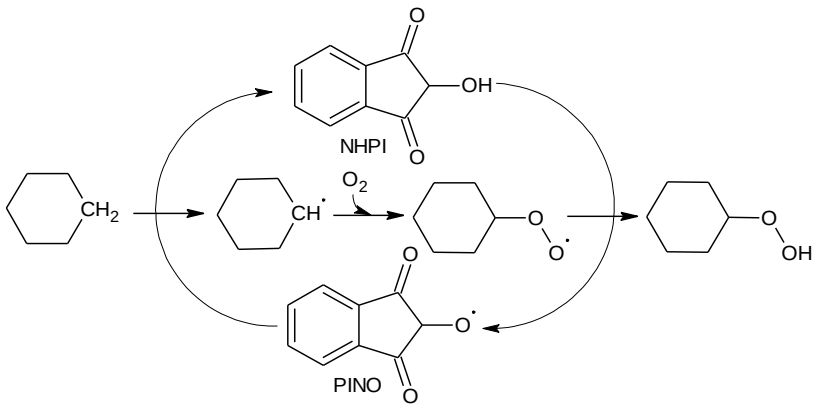
Badania nad procesem prowadziła również firma Gulf Research and Development Company [117, 118]. Zaproponowała utlenianie CH w AcOH, wobec naftenianu Co(II)

w 135°C. Uzyskano 41,6% konwersję CH i 22,1% selektywność do AA. W 1981 roku w opisie patentowym [119], ta sama firma zaproponowała utleniania CH wobec czterowodnego octanu Co(II) i dodatku metyloetyloketonu. Utlenianie prowadzono w AcOH, w 95°C z dodatkiem H_2O. Uzyskano AA z wysoką 81% selektywnością i 94% konwersją CH.

Firma Eastman Kodak Company, w patencie [120] opisała utlenianie CH w AcOH, w obecności soli metali przejściowych i 30% kwasu nadtlenooctowego. Uzyskano AA maksymalnie z 81% selektywnością i 28% konwersją CH. Opisano również wpływ aldehydu octowego na proces utleniania CH w AcOH, w obecności czterowodnego octanu Co(II) [121]. Uzyskano wówczas AA z 80% selektywnością i 23% konwersją CH, prowadząc proces pod ciśnieniem 1,1 MPa i stosując, jako czynnik utleniający, mieszaninę O_2 i N_2 w stosunku obj. 1 do 1.

W 1995 roku Ishii, wraz ze współpracownikami zaproponowali po raz pierwszy metodę bezpośredniego utleniania CH do AA z wykorzystaniem *N*-hydroksyftalimidu (NHPI) jako katalizatora [122-126]. Aktywność NHPI w reakcjach utleniania węglowodorów, związana jest z generowaniem w układzie rodnika 1,3-dioksoizoindolo-2-oksylowego (PINO), który efektywnie odrywa atom wodoru z utlenianego związku (Rysunek 20) [127, 128]. Rodnik PINO generowany jest w układzie przez rodniki cykloheksyloperoksylowe oraz sole metali przejściowych Co(II), Mn(II), Fe(III) [129, 130].

Rysunek 20. Mechanizm utleniania cykloheksanu z udziałem *N*-hydroksyftalimidu



Zastosowanie NHPI w reakcjach utleniania cyklicznych węglowodorów, umożliwia obniżenie temperatury i wzrost selektywności procesu [131, 132]. Ze względu na ograniczoną rozpuszczalność NHPI w niepolarnym środowisku, procesy utleniania w obecności NHPI i soli metali przejściowych, prowadzono w AcOH, acetynitrylu

(MeCN) lub benzonitrylu (PhCN) jako rozpuszczalniku. W tabeli 9 przedstawiono wybrane procesy utleniania CH wobec NHPI i soli metali przejściowych jako katalizatorów w AcOH [110-112].

Tabela 9. Utlenianie cykloheksanu do kwasu adypinowego wobec *N*-hydroksyftalimidu

Lp.	Katalizator	NHPI	Rozp.	v/v [a]	Czynnik utleniający	Ciśnienie [MPa]	Temp. [°C]	Czas [h]	K_{CH} [b] [%]	S_{AA} [c] [%]
1	$Co(OAc)_2$ $Fe(OAc)_2$ $RuCl_3$	10	AcOH	23,1	O_2	0,1	100	6	90	84
2	$Co(OAc)_2$ $Fe(OAc)_2$ $CuCl_3$	10	AcOH	23,1		0,1	100	6	62	84
3	$Mn(acac)_2$	8	AcOH	11,6		0,1	100	6	55	82
4	$Mn(acac)_2$	8	PhCN	11,6		0,1	100	6	45	84
5	$Mn(acac)_2$ $Co(OAc)_2$	-	AcOH	0,4	50% O_2 50% N_2	4,9	110	1	0,1	0
6	$Co(OAc)_2$ $Co(acac)_3$	0,2	AcOH	0,9		4,9	110	1/3	65	72
7	$Co(OAc)_2$ $Co(acac)_3$	0,2	AcOH	1,7		4,9	110	1	14	61
8	$Mn(acac)_2$ $Mn(acac)_3$	0,2	AcOH	0,9		4,9	110	1	39	72
9	$Co(OAc)_2$ $Mn(acac)_2$	0,2	AcOH	0,4		4,9	110	1	15	63
10	$Co(acac)_3$ $Co(OAc)_2$	0,2	MeCN	1,2		4,9	110	1	9	18

a – stosunek obj. kwasu octowego do cykloheksanu, b – konwersja cykloheksanu, c – selektywność kwasu adypinowego

Pierwsze prace dotyczące utleniania CH do AA prowadzono wobec octanów, acetyloacetonianów lub chlorków metali przejściowych, w AcOH uzyskując AA maksymalnie z 84% selektywnością (Lp.1-4). Do podstawowych niedogodności procesu zalicza się konieczność stosowania dużych ilości katalizatorów, stosunkowo długie czasy reakcji oraz duże rozcieńczenie AcOH.

Zwiększenie ciśnienia z 0,1 do 4,9 MPa oraz zastosowanie powietrza wzbogaconego w tlen (O_2:N_2 v/v 1:1), umożliwia skrócenie czasu procesu do 20-60 min oraz zmniejszenie ilości NHPI (do 0,2% mol.) i rozpuszczalnika (Lp. 5-10). Wobec układu NHPI/$Co(OAc)_3$/$Co(acac)_3$ uzyskano AA z najwyższą selektywnością, wynoszącą 72% (konwersja CH 65%).

Na podstawie badań, Ishii, Mitsubishi Chemical Corporation wraz z Maruzen Petrochemical Co., Ltd. w 2006 roku wybudowało instalację pilotową o zdolności

produkcyjnej 30 t/rok (Rysunek 21) [133-138], w której jako katalizator zastosowano NHPI, wraz z solami metali przejściowych.

Rysunek 21. Instalacja pilotowa otrzymywania kwasu adypinowego z cykloheksanu wobec NHPI [139]

A pilot plant incorporating adipic acid manufacturing technology using NHPI catalyst. This plant is now under construction on the premises of the Himeji Research Center.

Metoda bezpośredniego utleniania CH do AA, jest szczególnie ciekawym rozwiązaniem, pod względem uproszczenia istniejącej ścieżki produkcji AA. Opisane w literaturze procesy charakteryzują się relatywnie wysoką selektywnością otrzymanego AA, wynoszącą 70-80%. Ze względu na niską reaktywność CH, często stosuje się inicjatory reakcji lub związki aktywujące proces utleniania, np. C-ON oraz podwyższone ciśnienie
O_2 lub powietrza. Wydaje się, że metoda jednostopniowego utleniania CH do AA jest ciekawą alternatywą do obecnie stosowanego dwustopniowego utleniania.

1.3.2. Utlenianie cykloheksanolu i cykloheksanonu tlenem/powietrzem

Interesujące wydaje się być zastąpienie HNO_3 w reakcji utleniania C-ON i/lub C-OL do AA, przyjaznymi dla środowiska czynnikami utleniającymi takimi jak tlen, powietrze lub H_2O_2. Takie rozwiązanie eliminowałoby problemy związane z zagospodarowaniem lub utylizacją powstających tlenków azotu [140]. Stosowanie tych przyjaznych czynników utleniających i otrzymanie AA z wysoką selektywnością przysparza jednak wielu problemów.

- ***Utlenianie cykloheksanonu tlenem/powietrzem do kwasu adypinowego***

W tabeli 10 przedstawiono przykładowe katalizatory, stosowane w reakcji utleniania C-ON do AA tlenem lub powietrzem.

Tabela 10. Przegląd stosowanych katalizatorów i warunków w utlenianiu cykloheksanonu do kwasu adypinowego

Lp.	Typ katalizatora i inicjatora	Rozpuszczalnik	Temp. [°C]	Ciśnienie [MPa]	Czas [h]	$K_{C\text{-}ON}$ [f] [%]	S_{AA} [g] [%]	Lit
1	Mn-HTS [a]	-	90	0,6	9	68	93	[141]
2	Pt/węgiel	H_2O	140	5,0	b.d.	100	38,8	[142]
3	Pt/węgiel/monolit		140	5,0	1	100	20,6	[143]
4	Mn-HTS [a]	AcOH	90	0,6	9	91	86	[141]
5	NHPI/Mn(acac)$_2$		100	0,1	6	99	64	[125]
6	Co(OAc)$_2$/NaBr		80	0,1	1	b.d	36	[144]
7	Co(OAc)$_2$		105	0,5	b.d.	98	71	[145]
8	POM Keggin [b]	AcOH / H_2O	70	1,0	6	18	65	[146]
9	Klaster Co/Mn [c] MEK [d]		100	3,8	8	98	87	[112] [113]
10	$H_5[PMo_{10}V_2O_{40}]\cdot 30H_2O$		70	0,1	7	99	40	[147]
11	$H_7[PMo_8V_4O_{40}]\cdot 12H_2O$		70	0,1	7	99	51	[148]
12	Mn(OAc)$_2$/Co(OAc)$_2$ *p*-TS [e]		70	0,1	5	97	78	[149]
13	$H_5[PMo_{10}V_2O_{40}]\cdot 30\text{-}36H_2O$	MeCN	60	0,1	4	85	75	[150]

a – zeolit typu HTS modyfikowany manganem, b – polioksometalany typu Keggin, c - µ3-oxo-mostkowy kompleks klasterowy Co/Mn, d – metyloetyloketon, e – kwas *p*-toluenosulfonowy, f – konwersja cykloheksanonu, g – selektywność kwasu adypinowego

Większość opisanych w literaturze procesów prowadzono w rozpuszczalniku, takim jak AcOH, H_2O lub w ich mieszaninie, wobec katalizatorów homogenicznych lub heterogenicznych. Na ogół utlenianie prowadzono w temperaturze nie przekraczającej 90°C, w czasie do 9 h. Wobec katalizatorów takich jak Pt/węgiel lub Pt/węgiel/monolit konieczne było prowadzenie reakcji w wyższej temperaturze 140°C, uzyskując AA z niską selektywnością (Lp.3-4).

Interesujące są reakcję prowadzone bez udziału rozpuszczalnika, wobec katalizatorów typu Mn-HTS. Uzyskano wówczas AA z wysoką 93% selektywnością i 68% konwersją

C-ON. Opisany rezultat może budzić jednak pewne wątpliwości, związane

z rozpuszczalnością produktów przejściowych oraz AA. Jak wiadomo, AA jest krystalicznym ciałem stałym o temp. top. 152,1°C, podobnie jak część produktów przejściowych takich jak kwas 6-hydroksykapronowy. Brak rozpuszczalnika przy tak wysokiej konwersji C-ON, związany jest z wypadaniem produktów przejściowych oraz AA w trakcie trwania reakcji. W efekcie, produkty przejściowe oraz AA stanowią osobną fazę, a ich kontakt z O_2 jest niewielki, co ogranicza możliwość otrzymania AA z wysokimi selektywnościami.

Pierwsze patenty z zakresu utleniania C-ON powietrzem, wobec soli metali przejściowych, pojawiły się już w latach 30. i 40. ubiegłego wieku [151-155]. Proces utleniania prowadzono zazwyczaj w obecności $Mn(OAc)_2$ pod ciśnieniem atmosferycznym w AcOH. Autorzy pracy [149] opublikowali obszerny artykuł poświęcony badaniom nad procesem utleniania C-ON do AA tlenem lub powietrzem. W badaniach, reakcję utleniania prowadzono wobec metali przejściowych, głównie octanów lub acetyloacetonianów Co(II) i Mn(III) oraz kwasu *p*-toluenosulfonowego (*p*-TS). Stwierdzili, że obecność tego kwasu wpływa na poprawę selektywności reakcji. Przykładowo, prowadząc reakcję utleniania C-ON w AcOH, w stosunku obj. 1 do 7,3, w obecności H_2O, wobec układu Co(II)/Mn(II) i *p*-TS, uzyskano AA z 78% selektywnością i 99,3% konwersją C-ON. Reakcję prowadzono 5 h, pod ciśnieniem 1,21 MPa, w 70°C mieszaniną O_2 (4,9 dm^3/h) i N_2 (48,1 dm^3/h).

Wysokie wydajności AA uzyskano, prowadząc utlenianie C-ON tlenem wobec dodatku HNO_3 [156]. W procesie, HNO_3 zastosowano jako katalizator utleniania. Przykładowo, utleniając C-ON w AcOH, w stosunku obj. 1:9,6, wobec 2% mol. $Co(NO_3)_2$, $Mn(NO_3)_2$ i 6% mol. HNO_3, uzyskano AA z 93,4% selektywnością i 97,5% konwersją C-ON. Dodatek HNO_3 umożliwia prowadzenie procesu utleniania w niskiej temperaturze 40°C, dzięki czemu selektywność uzyskanego AA jest bardzo wysoka. Ze względu na wysoką selektywność AA oraz relatywnie łagodne warunki reakcji, to rozwiązanie może mieć w przyszłości zastosowanie przemysłowe.

- ***Utlenianie cykloheksanolu tlenem/powietrzem do kwasu adypinowego***

W niewielu pracach opisano proces utleniania C-OL tlenem do AA. Przykładowo, w pracy [157] opisano utlenianie C-OL bez udziału rozpuszczalnika, wobec metalicznych porfiryn w kombinacji z chlorkami metali, głównie $FeCl_2$, $CuCl_2$. W rezultacie, w łagodnych warunkach reakcji (70-80°C, 0,5 MPa O_2, 3-5 h) uzyskano AA maksymalnie

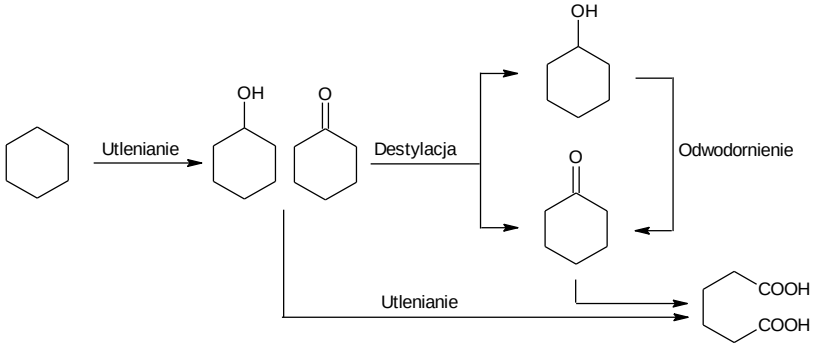
z 95% selektywnością. Pewne wątpliwości, podobnie jak w przypadku utleniania C-ON, wobec Mn-HTS, stanowi wysoka selektywność AA w reakcji bez udziału rozpuszczalnika.

Badania nad utlenianiem C-OL do AA, opisano również w pracy [158]. Reakcję prowadzono w kwasie trifluorooctowym, jako rozpuszczalniku, wobec $NaNO_3$, przez 5 h pod ciśnieniem atmosferycznym, w temperaturze od 0°C do pokojowej, uzyskując AA z 100% selektywnością.

- ***Utlenianie mieszaniny cykloheksanon/-ol lub cykloheksan/-on/-ol tlenem/powietrzem do kwasu adypinowego***

Możliwość prowadzenia utleniania mieszaniny, składającej się z C-ON i C-OL lub CH, C-ON i C-OL, wpływa w zasadniczy sposób na opłacalność procesów, w porównaniu do procesu wykorzystującego wyłącznie C-ON lub C-OL. Wynika to z braku konieczności rozdziału stosowanych surowców, po procesie utleniania CH. Stosując jako jeden z surowców C-OL, możliwa jest eliminacja energochłonnego procesu odwodornienia C-OL do C-ON (Rysunek 22). Ponadto, wykorzystanie CH jako surowca, dodatkowo wpływa na poprawę aspektu ekonomicznego, ze względu na jego niską cenę.

Rysunek 22. Utlenianie cykloheksanonu lub mieszaniny cykloheksanon/-ol do kwasu adypinowego



Badania nad procesem utleniania mieszaniny C-ON i C-OL powietrzem prowadziła firma Halcon International INC [159-161]. W pierwszym etapie utleniano CH powietrzem, wobec naftenianu Co(II), w 150°C, przez 1 h, pod zwiększonym ciśnieniem. C-ON i C-OL otrzymano z selektywnościami, odpowiednio 34,2% i 27%, a utlenianie prowadzono z 15% konwersją CH. Następnie, produkty reakcji zatężano, poprzez odparowanie nieprzereagowanego CH i wprowadzano AcOH. W drugim etapie, utlenianie prowadzono wobec $Mn(OAc)_2$ i $Cu(OAc)_2$ przez 6 h w 90°C. Uzyskano AA maksymalnie z 70%

selektywnością. Podobne badania prowadziła Toa Gosei Chemical Industry, otrzymując AA z podobną selektywnością [163].

W tabeli 11 przedstawiono przegląd stosowanych warunków i układów katalizatorów w procesach utleniania mieszaniny C-ON/C-OL lub CH/C-ON/C-OL do AA.

Tabela 11. Przegląd stosowanych katalizatorów i warunków reakcji utleniania mieszaniny cykloheksanon/-ol lub cykloheksan/-on/-ol do kwasu adypinowego

Lp.	Typ katalizatora	Surowiec	Rozpuszczalnik	Temp. [°C]	Czas [h]	W_{AA} [c] [%]	Lit
1	Cu(I)/Mn(II)/Co(II)	CH C-OL C-ON	AcOH	90	6	70	[159] [160] [161]
2	Cu(I)/Mn(II)/Co(II)			60-90	12	65-90	[145]
3	Cu(I)/Mn(II)	C-OL C-ON		70-80	b.d.	73	[145]
4	Cu(I)/Mn(II)			80	b.d.	76	[145]
5	Mn(II)/$Mg(OH)_2$			70-74	6	70	[145]
6	Co(II)/Cr(II)			60-110	b.d.	68	[145]
7	Klaster Co/Mn [a] MEK [b]		AcOH/ H_2O	100	8	84	[112] [113]

a - µ3-oxo-mostkowy kompleks klasterowy Co/Mn, b – metyloetyloketon,
c – wydajność kwasu adypinowego

W większości przypadków, gdy jako jeden z surowców stosowany jest C-OL, utlenianie prowadzi się wobec katalizatora, w którego skład wchodzi sól Cu(I). Zazwyczaj reakcje prowadzono poniżej 100°C, w AcOH jako rozpuszczalniku, wobec soli metali przejściowych.

W literaturze opisano również proces utleniania mieszaniny CH/C-ON w AcOH [162] w obecności czterowodnego octanu Co(II) i H_2O pod bardzo dużym ciśnieniem 7,0 MPa. Uzyskano AA maksymalnie z 90% selektywnością.

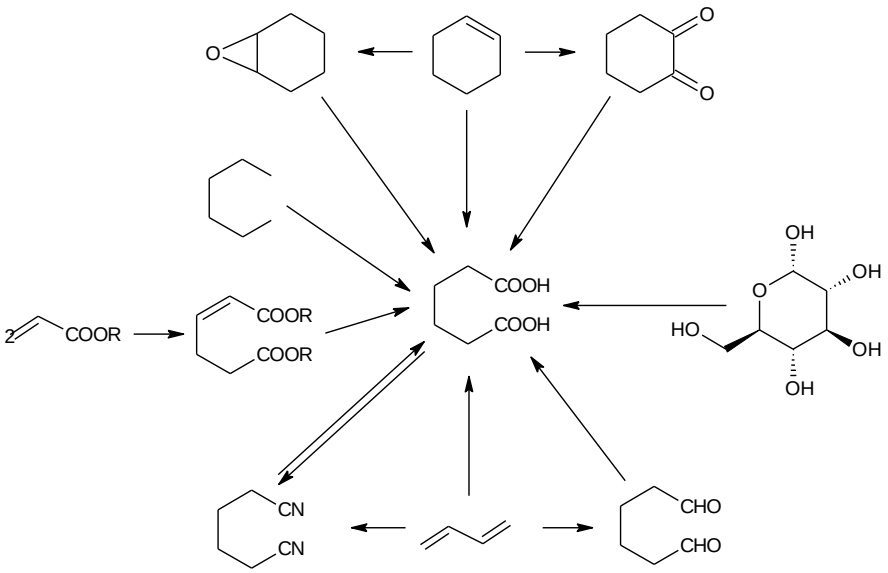
Odmienne właściwości chemiczne stosowanych surowców, wiążą się z problemami, w przeprowadzeniu reakcji w jednym reaktorze. C-ON ulega reakcji utleniania w znacznie łagodniejszych warunkach niż C-OL i CH. W związku z tym, doprowadzenie do 100% konwersji wszystkich surowców może być kłopotliwe i skutkować skomplikowanym węzłem rozdziału produktów reakcji. Ponadto, konieczne jest zastosowanie katalizatorów złożonych z 2 lub 3 związków chemicznych, co dodatkowo utrudnia rozdział.

Proces utleniania C-ON, C-OL lub mieszaniny tych związków z CH, do AA powietrzem lub O_2, wydaje się być oczywistym rozwiązaniem, alternatywnym do przemysłowej metody wykorzystującej HNO_3, jako czynnik utleniający. Zastosowanie powietrza, wiąże się często z koniecznością stosowania rozpuszczalnika, jakim jest najczęściej AcOH, który w szerokim zakresie wchodzi w mieszaniny wybuchowe z O_2. Nie mniej jednak, zastąpienie HNO_3 powietrzem w reakcji utleniania C-ON, wydaje się być, na dzień dzisiejszy, jedną z najatrakcyjniejszych alternatywnych metod otrzymywania AA.

1.3.3. Pozostałe metody otrzymywania kwasu adypinowego

Problemy związane z emisją N_2O w procesie utleniania C-OL i/lub C-ON za pomocą HNO_3 oraz niska selektywność utleniania z wykorzystaniem O_2, przyczyniły się do poszukiwania nowych ścieżek otrzymywania AA. Jako substancje wyjściowe zaproponowano surowce, rzadko stosowane w przemysłowych rozwiązaniach (cykloheksen, heksan, butadien, surowce odnawialne) (Rysunek 23).

Rysunek 23. Alternatywne metody otrzymywania kwasu adypinowego



- ***Selektywne utlenianie heksanu do kwasu adypinowego***

Przeprowadzenie selektywnego utleniania liniowych alkanów, takich jak heksan, do pożądanych produktów, np. kwasu heksanowego lub adypinowego, stanowi poważne wyzwanie. Nasycone węglowodory są odporne na działanie nawet silnych czynników

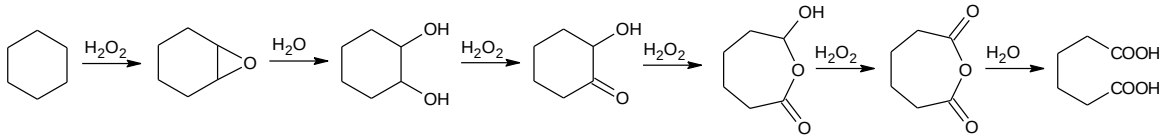
utleniających, takich jak HNO_3 [4,163]. Selektywne utlenienie obu grup metylowych powietrzem lub O_2, opisano między innymi w pracach Thomas'a i jego współpracowników [164-167]. Prowadząc utleniania pod ciśnieniem 1,5 MPa powietrza w 100°C, przez 24 h, wobec CoAIPO-18, otrzymali AA z 33,6% selektywnością i 9,3% konwersją heksanu.

W literaturze opisano również utlenianie heksanu za pomocą H_2O_2. Uzyskano jednak AA z niskimi selektywnościami [168, 169].

- ***Utlenianie cykloheksenu do kwasu adypinowego***

Utlenianie olefin jest ważną reakcją w syntezie chemii organicznej, ze względu na możliwość otrzymania wartościowych związków, takich jak tlenek etylenu, propylenu, epichlorohydryna, glicydol, cyklododekanon, cyklopentanon, kwas szczawiowy, kwas octowy, które stanowią półprodukty w wielu syntezach. W szczególności selektywne utlenianie cykloheksenu za pomocą H_2O_2 stanowi interesujący proces, w wyniku którego, alternatywną drogą można otrzymać AA. Na rysunku 24 przedstawiono schemat reakcji utleniania cykloheksenu z wykorzystaniem H_2O_2 jako czynnika utleniającego.

Rysunek 24. Schemat utleniania cykloheksenu za pomocą nadtlenku wodoru



Opisane w literaturze reakcje utleniania cykloheksenu, prowadzi się zazwyczaj w obecności katalizatorów homogenicznych [170-172] heterogenicznych [173, 174] w tym często wobec katalizatorów przeniesienia międzyfazowego (PTC) [175-178], otrzymując AA z wysokimi selektywnościami, często przekraczającymi 90%. W większości przypadków, reakcje utleniania prowadzi się w temperaturze w zakresie 70-100°C, od 6 do 10 h.

W większości z opisanych w literaturze reakcji wykorzystano 30% r-r H_2O_2 w wodzie. Możliwość wykorzystania H_2O jako rozpuszczalnika, jest niezwykle istotne pod względem ekologicznym, a zgodnie z mechanizmem reakcji, głównym produktem ubocznym jest również woda. Na rysunku 25 przedstawiono mieszaninę reakcyjną w trakcie utleniania, po nim oraz surowy AA otrzymany po odsączeniu.

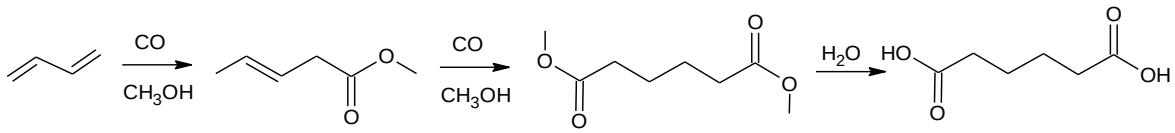
Rysunek 25. Utlenianie cykloheksenu do kwasu adypinowego [176]

Niezwykle interesujący pod względem technologicznym jest fakt, że po obniżeniu temperatury produktów reakcji do temperatury otoczenia, następuje krystalizacja surowego AA, co w znaczny sposób, ułatwia proces jego separacji oraz oczyszczania. Jednakże, proces utleniania cykloheksenu za pomocą H_2O_2, nie znalazł do tej pory aplikacji w przemyśle. Do głównych przyczyn zalicza się konieczność stosowania znacznych ilości, relatywnie drogiego H_2O_2, duże rozcieńczenia oraz stosowanie cykloheksenu jako surowca. Cykloheksen otrzymuje się w wyniku uwodornienia benzenu z selektywnościami w zakresie 60-80% i 50% konwersją. Jako produkt uboczny powstaje cykloheksan, który ma zbliżoną temperaturę wrzenia (80,7°C), zarówno do cykloheksenu (83,0°C) i benzenu (80,1°C). Podobne temperatury wrzenia przyczyniają się do konieczności stosowania rozpuszczalnikowych metod rozdziału, które generują znaczne ilości odpadów i są energochłonne. Ponadto, zgodnie ze stechiometrią reakcji na 1 t AA, potrzebne jest aż 0,93 t czystego H_2O_2, co w przypadku 30% r-r wprowadzanego w 30% nadmiarze, daje 4,03 t. Zazwyczaj procesy prowadzone są w obecności drogich i niedostępnych handlowo katalizatorów, takich jak układ $Na_2WO_4/[CH_3(n\text{-}C_8H_{17})_3N]HSO_4$, kompleksów wanadowych $C_{16}H_{33}N(CH_3)_3]_2W_2O_3(O_2)_4$, molibdenowych $[C_{16}H_{33}N(CH_3)_3]_2Mo_2O_3(O_2)_4$, lub katalizatorów na bazie sit molekularnych typu TAPO-5 zbudowanych z tytanu, tlenu, fosforu i glinu.

- ***Otrzymywanie kwasu adypinowego z butadienu***

W latach 70. i 80. wytwarzanie AA z butadienu cieszyło się dużym zainteresowaniem firm, prowadzących procesy chemiczne w skali przemysłowej. BASF opracował proces dwuetapowej karbometoksylacji butadienu z następczą hydrolizą adypinianu dimetylu do AA (Rysunek 26) [4, 179, 180].

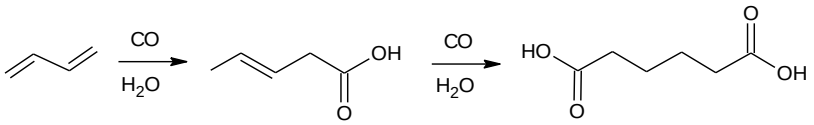
Rysunek 26. Dwuetapowe karbometylowanie butadienu z następczą hydrolizą do kwasu adypinowego



Proces karbometoksylacji prowadzono dwuetapowo, wobec homogenicznego katalizatora w postaci soli Co(II), w pirydynie jako rozpuszczalniku. W pierwszym etapie, butadien poddaje się reakcji z CO i metanolem, w temperaturze 120°C, pod ciśnieniem 60 MPa, z wytworzeniem pent-3-enianu metylu. W kolejnym etapie, karbometoksylację prowadzono w 180°C pod ciśnieniem 3 MPa. Selektywność przemiany butadienu do AA wynosi 75%, a jako produkty uboczne obserwowano głównie glutaronian dimetylu i glutaronian metylu. Mimo obiecujących wyników, BASF nie wdrożyło rozwiązania na skalę przemysłową, chociaż koszty inwestycyjne były podobne do klasycznego procesu otrzymywania AA z CH. Najprawdopodobniej, powodem jest wysoka cena butadienu, spowodowana jego dużym zapotrzebowaniem oraz ekstremalnie wysokie ciśnienia (60 MPa).

Firma BASF kontynuowała badania nad procesem przetworzenia butadienu do AA, tym razem w wyniku dwuetapowego procesu hydrokarbonylowania (Rysunek 27) [4, 181, 182]. Proces prowadzono w temperaturze w zakresie 110-220°C, pod ciśnieniem od 5 do 20 MPa, wobec katalizatora rodowego, promotowanego fluorowcopochodną. Reakcję prowadzono w rozpuszczalniku aromatycznym lub alifatycznym, w którym AA nie rozpuszcza się, otrzymując AA z wydajnością od 23 do 50%.

Rysunek 27. Dwuetapowe hydrokarboksylacja butadienu do kwasu adypinowego

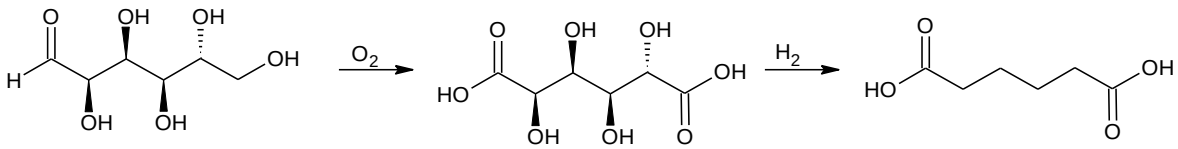


Badania nad procesem hydrokarbonylowania butadienu prowadziła również firma Du Pont. Niestety, podobnie jak BASF nie rozwiązano problemu niskiej wydajności reakcji.

- ***Chemiczne metody otrzymywania kwasu adypinowego z surowców odnawialnych***

Ciągle rosnąca cena AA na rynkach spowodowała, że takie firmy, jak Rennovia, Verdezyne, BioAmber, Celexion, czy Gonomatica zainteresowały się produkcją AA z wykorzystaniem surowców odnawialnych [183]. Celem jest otrzymanie nylonu 66 100% pochodzenia biologicznego [184]. Verdezyna i Rennovia opracowały interesujące technologie otrzymywania AA i wybudowały instalacje demonstracyjne w skali pilotowej [185]. Proces opracowany przez Verdezyne, polega na fermentacji glukozy do AA, wobec genetycznie zmodyfikowanych enzymów. Rennovia opracowała dwuetapowe przetworzenie glukozy do AA (Rysunek 28). W pierwszym etapie zachodzi utlenianie powietrzem glukozy do kwasu glukarowego, a w kolejnym uwodornienie otrzymanego kwasu do AA.

Rysunek 28. Proces Rennovia otrzymywania kwasu adypinowego



W pierwszym etapie, glukozę poddaje się reakcji selektywnego utleniania z wykorzystaniem powietrza, jako czynnika utleniającego [186]. Utlenianie prowadzi się w wodzie jako rozpuszczalniku, wobec katalizatorów platynowych, w temperaturze w zakresie 80-90°C, przez 5 h, pod zwiększonym ciśnieniem 0,5 MPa [187, 188]. Znane są również możliwości stosowania innych czynników utleniających, jak HNO_3 [189, 190, 191, 192], jednakże ich stosowanie jest w tym procesie nieuzasadnione ekonomicznie i ekologicznie. W kolejnym etapie przeprowadza się selektywne uwodornienie otrzymanego kwasu pod zwiększonym ciśnieniem 4,9 MPa, w AcOH jako rozpuszczalniku, wobec katalizatora palladowo-rodowego i HBr [193]. Reakcję prowadzono w 140°C, przez 3 h. Otrzymany AA poddano oczyszczaniu poprzez krystalizację w wodzie i suszenie powietrzem [194].

Uważa się, że proces firmy Rennovia, ma wysoki potencjał, aby stać się konkurencyjny do klasycznego otrzymywania AA z CH. W 2012 roku obserwowano wysoki wzrost ceny benzenu, która spowodowała oczywisty wzrost ceny CH do 1250 $/t., w porównaniu do niskiej ceny glukozy wynoszącej 300 $/t. Nie mniej jednak, cena benzenu jest obecnie znacznie niższa i produkcja AA z surowców odnawialnych stała się mniej atrakcyjna [184].

1.3.4. Alternatywne metody otrzymywania cykloheksanolu i/lub cykloheksanonu

W skali przemysłowej, C-OL lub C-ON otrzymuje się poprzez utleniania CH lub uwodornienie fenolu. Utlenianie CH jest bardziej ekonomiczne uzasadnioną metodą otrzymywania mieszaniny C-OL i C-ON, zwłaszcza w skali przekraczającej 50 tys. t/rok. Opłacalność produkcji C-ON lub C-OL z fenolu jest uzależniona głównie od jego ceny na rynku [195]. Fenol stosuje się jako surowiec w produkcji głównie ε-kaprolaktamu, ponieważ konieczne jest stosowanie C-ON wysokiej czystości.

Selektywne utlenianie nasyconych węglowodorów, a w szczególności CH do C-OL i C-ON, jest jednym z najtrudniejszych i najbardziej interesujących zagadnień w chemii katalitycznego utleniania. Uzyskanie wysokiej selektywności reakcji i dużej konwersji stanowi poważne wyzwanie i jest przedmiotem badań od wielu lat. Przemysłowe metody prowadzenia tego procesu opisano w rodziale 1.2.1.

W ostatnich latach nastąpił postęp w opracowaniu selektywnych katalizatorów do utleniania CH tlenem/powietrzem w układach homogenicznych i heterogenicznych [196, 197, 198]. Najczęściej opisywanymi katalizatorami są metale na nośnikach [199], metaloporfiryny [200], organokatalizatory [201, 202], sita molekularne [203], metalopodstawione polioksometalany [204] oraz fotokatalizatory [205]. W tabeli 12 przedstawiono skład produktów reakcji utleniania CH, wobec wybranych katalizatorów.

Tabela 12. Utleniane cykloheksanu wobec alternatywnych katalizatorów

Lp.	Typ katalizatora Rozpuszczalnik	Temp. [°C]	Ciśnienie [MPa]	Czas [h]	K_{CH} [a] [%]	S_{C-HP} [b] [%]	S_{C-OL} [b] [%]	S_{C-ON} [b] [%]	Lit.
Metale na nośnikach									
1	Au/MCM-41	150	1,0	6	17	b.d.	16	76	[206]
2	Au/ZSM-5	150	1,0	3	7	b.d.	27	73	[207]
3	Au/Al_2O_3	150	1,5	3	11	3	54	30	[208]
4	Au/ZSM-5	150	1,5	3	7	-	36	55	[208]
5	Au/SiO_2	150	1,5	3	9	2	47	36	[209]
6	$Au/TiO_2/SiO_2$	150	1,5	3	8	2	54	37	[209]
7	$Au_{0,79}Si_{13,9}Al$	150	1,5	3	5	3	53	36	[210]
8	$CoFe_2O_4$	145	1,6	6	10	b.d.	19	74	[211]
Sita molekularne									
9	Gd-AlPO-5	140	0,5	4	12	4	59	34	[212]
Organokatalizatory									
10	NHPI/$Co(OAc)_2$ MeCN	75	0,1	6	13	b.d.	b.d.	78	[213]
11	NHPI MeCN	100	0,3	4	15	b.d.	13	80	[214]
12	NHPI/Fenantrolina/Br_2 MeCN / CCl_4	100	0,3	2	21	b.d.	b.d.	25	[215]
13	NHPI/Fenantrolina/Br_2 MeCN / CCl_4	100	0,3	5	48	b.d.	b.d.	22	[215]
14	Azotyn izoamylu	120	0,9	3	7	b.d.	58	19	[216]
15	Azotyn izoamylu $Co(acac)_2$	120	0,9	3	9	b.d.	51	28	[216]
16	Azotyn izoamylu $Co(acac)_2/Mn(acac)_2$	120	0,9	3	10	b.d.	53	12	[216]
Metaloporfiryny									
17	$Cu(NO_2)_4Pc$-Na-X(0.14)	70	5,5	8	6	b.d.	79	21	[217]
18	$CoCl_{16}Pc$-Na-X(0.27)	70	5,5	8	18	b.d.	19	51	[217]
19	$Cu(NO_2)_4Pc$	70	5,5	8	7	b.d.	46	54	[217]

a – konwersja cykloheksanu, b - selektywność

Opisane reakcję utleniania CH, w większości przypadków, prowadzono w temperaturze powyżej 140°C, wobec katalizatorów heterogenicznych. Jednakże, wysoka aktywność organokatalizatorów lub metaloporfiryn, umożliwia uzyskanie wysokich szybkości reakcji utleniania, w niższych temperaturach w zakresie 70-120°C.

Reakcję utleniania najczęściej prowadzono pod zwiększonym ciśnieniem O_2 lub powietrza w czasie od 3 do 8 h, uzyskując konwersję CH w przedziale od 3 do 48%. Najwyższe konwersje CH uzyskano w reakcjach utleniania wobec organokatalizatorów, jednakże ich obecność często związana jest z koniecznością stosowania rozpuszczalników.

Zastosowanie opisanych w tabeli katalizatorów, niemalże we wszystkich przypadkach, umożliwiło uzyskanie wysokich selektywności reakcji, wynoszących

powyżej 80% do C-HP, C-OL i C-ON. Wobec Au/ZSM-5 (Lp.2), $Cu(NO_2)_4Pc$-Na-X(0.14) (Lp.17), $Cu(NO_2)_4Pc$ (Lp.19) otrzymano mieszaninę z 100% selektywnością. Brak zastosowania
w przemyśle katalizatorów, wobec których otrzymano wysokie selektywności reakcji, dochodzące do 100%, jest najprawdopodobniej spowodowane, ich niedostępnością handlową, wysoką ceną, koniecznością stosowania ich w znacznych ilościach oraz w niektórych przypadkach, szybką dezaktywacją w trakcie utleniania.

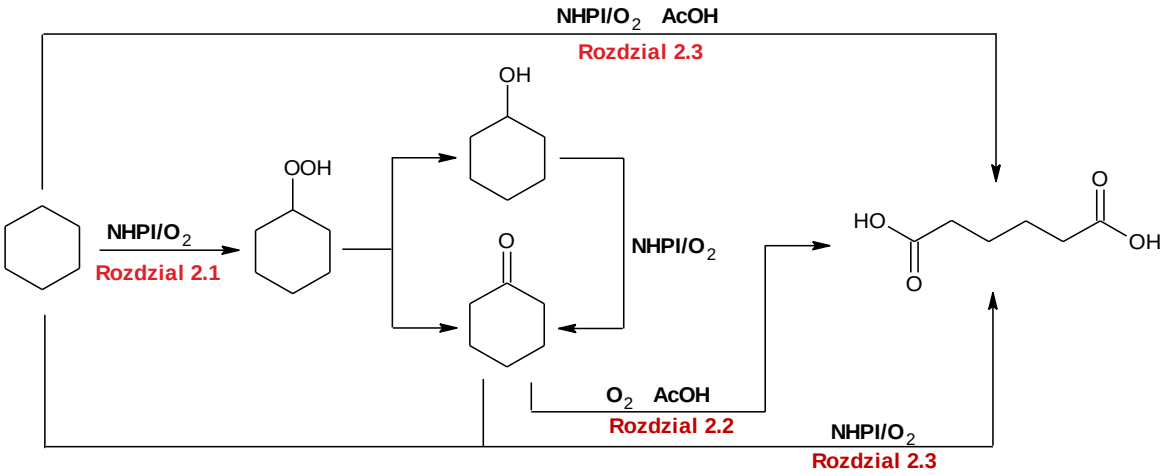
1.3.5. Podsumowanie

Tradycyjna metoda otrzymywania AA, poprzez utlenianie CH powietrzem do mieszaniny C-ON i C-OL, z następczym jej utlenianiem za pomocą HNO_3 jest uzasadniona ekonomicznie, jednak konieczność ograniczenia emisji tlenków azotu do atmosfery oraz redukcja ilości odpadów, może się przyczynić do wzrostu kosztów produkcji i zamknięcia mniej rentownych wytwórni AA. Opisane technologie dwuetapowego lub bezpośredniego utleniania CH powietrzem, utlenianie cykloheksenu H_2O_2, lub wykorzystanie glukozy jako surowca, mogą stać się w przyszłości atrakcyjnymi metodami produkcji AA.

Rozdział 2 OMÓWIENIE WYNIKÓW

Przedmiotem pracy doktorskiej były badania nad reakcjami utleniania cykloheksanu (CH), cykloheksanonu (C-ON) lub mieszaniny tych związków tlenem, wobec *N*-hydroksyftalimidu (NHPI) jako katalizatora. Ich celem było określenie możliwości otrzymywania kwasu adypinowego (AA) z CH metodą bezpośrednią lub dwuetapowo z wykorzystaniem organokatalizatora NHPI (Rysunek 29).

Rysunek 29. Zakres badań wykonanych w ramach pracy doktorskiej



W kolejnych rozdziałach omówiono wyniki badań nad:

- reakcją utleniania CH powietrzem, wobec NHPI do mieszaniny wodoronadtlenku cykloheksylu (C-HP), cykloheksanolu (C-OL) oraz C-ON. Omówiono również, katalityczny wpływ NHPI na reakcję utleniającego odwodornienia C-OL do C-ON (rozdział 2.1),
- reakcją utleniania C-ON tlenem/powietrzem w kwasie octowym (AcOH) jako rozpuszczalniku do AA (rozdział 2.2),
- reakcją utleniania CH lub mieszaniny CH i C-ON do AA. Utlenianie CH prowadzono w AcOH jako rozpuszczalniku, a mieszaniny CH i C-ON wobec NHPI, bez udziału rozpuszczalnika (rozdział 2.3),
- wydzielaniem i oczyszczaniem kwasu adypinowego (rozdział 2.4),
- reakcją utleniania cyklicznych alkanów tlenem do odpowiednich alkoholi i ketonów (rozdział 2.5),

- reakcją utleniania cyklicznych ketonów tlenem/powietrzem w AcOH jako rozpuszczalniku do odpowiednich kwasów dwukarboksylowych (rozdział 2.6).

Partnerzy przemysłowi z Grupy Azoty, Zakłady Azotowe w Tarnowie oraz Zakłady Azotowe w Puławach częściowo finansowali omawiane badania. Uzyskane wyniki, zostaną wykorzystane przez Grupę Azoty, do oceny ekonomicznej otrzymywania AA, z wykorzystaniem powietrza jako czynnika utleniającego.

WYKAZ TABEL, RYSUNKÓW I ZAŁĄCZNIKÓW

Wykaz tabel:

Tabela 1. Przykładowe procesy utleniania, prowadzone na skalę przemysłową 9

Tabela 2. Alternatywnie stosowane czynniki utleniające 10

Tabela 3. Inicjatory stosowane w reakcjach utleniania 11

Tabela 4. Warunki procesu utleniania cykloheksanu w skali przemysłowej 22

Tabela 5. Skład strumieni odpadowych z procesu utleniania cykloheksanu według technoligii Cyklopol (według danych uzyskanych z Zakładów Azotowych w Puławach) 23

Tabela 6. Stosunek cykloheksanon/-ol, w zalezności od użytego katalizatora 24

Tabela 7. Warunki procesu otrzymywania kwasu adypinowego z zastosowaniem kwasu azotowego(V) 27

Tabela 8. Przegląd stosowanych katalizatorów i warunków reakcji bezpośredniego utleniania cykloheksanu do kwasu adypinowego 32

Tabela 9. Utlenianie cykloheksanu do kwasu adypinowego wobec *N*-hydroksyftalimidu 35

Tabela 10. Przegląd stosowanych katalizatorów i warunków w utlenianiu cykloheksanonu do kwasu adypinowego 37

Tabela 11. Przegląd stosowanych katalizatorów i warunków reakcji utleniania mieszaniny cykloheksanon/-ol lub cykloheksan/-on/-ol do kwasu adypinowego 40

Tabela 12. Utleniane cykloheksanu wobec alternatywnych katalizatorów 47

Wykaz rysunków:

Rysunek 1. Najważniejsi producenci kwasu adypinowego 7

Rysunek 2. Zastosowanie kwasu adypinowego 8

Rysunek 3. Przemysłowe metody otrzymywania kwasu adypinowego 12

Rysunek 4. Utlenianie cykloheksanu do cykloheksanolu i cykloheksanonu 13

Rysunek 5. Mechanizm wolnorodnikowy łańcuchowy utleniania cykloheksanu 14

Rysunek 6. Oderwanie wodoru z cykloheksanu przez rodnik peroksylowy oraz wynikające z tego reakcje następcze 15

Rysunek 7. Oderwanie wodoru z wodoronadtlenku cykloheksylu przez rodnik peroksylowy oraz wynikające z tego reakcje następcze 15

Rysunek 8. Oderwanie atomu wodoru z cykloheksanolu przez rodnik peroksylowy oraz wynikające z tego reakcje następcze 16

Rysunek 9. Oderwanie atomu wodoru z cykloheksanonu przez rodnik peroksylowy oraz wynikające z tego reakcje następcze 16

Rysunek 10. Następcze reakcje utleniania prowadzące do kwasu 6-hydroksykapronowego 17

Rysunek 11. Następcze reakcje utlenianie kwasu 6-hydroksykapronowego prowadzące do kwasu adypinowego 18

Rysunek 12. Rola metali przejściowych w utlenianiu cykloheksanu wobec metali przejściowych 19

Rysunek 13. Wielostopniowy reaktor poziomy do procesu utleniania cykloheksanu 20

Rysunek 14. Jednoetapowe i dwuetapowe utlenianie cykloheksanu według technologii Cyklopol 21

Rysunek 15. Utlenianie cykloheksanonu lub cykloheksanolu, za pomocą kwasu azotowego(V) 24

Rysunek 16. Mechanizm utleniania cykloheksanolu i cykloheksanonu do kwasu adypinowego, za pomocą kwasu azotowego(V) ... 25
Rysunek 17. Schemat blokowy przemysłowego procesu otrzymywania kwasu adypinowego ... 28
Rysunek 18. Proces AlphOx ... 29
Rysunek 19. Metody otrzymywania kwasu adypinowego na bazie benzenu ... 31
Rysunek 20. Mechanizm utleniania cykloheksanu z udziałem *N*-hydroksyftalimidu ... 34
Rysunek 21. Instalacja pilotowa otrzymywania kwasu adypinowego z cykloheksanu wobec NHPI [] ... 36
Rysunek 22. Utlenianie cykloheksanonu lub mieszaniny cykloheksanon/-ol do kwasu adypinowego ... 39
Rysunek 23. Alternatywne metody otrzymywania kwasu adypinowego ... 41
Rysunek 24. Schemat utleniania cykloheksenu za pomocą nadtlenku wodoru ... 42
Rysunek 25. Utlenianie cykloheksenu do kwasu adypinowego [176] ... 43
Rysunek 26. Dwuetapowe karbometylowanie butadienu z następczą hydrolizą do kwasu adypinowego ... 44
Rysunek 27. Dwuetapowe hydrokarboksylacja butadienu do kwasu adypinowego ... 44
Rysunek 28. Proces Rennovia otrzymywania kwasu adypinowego ... 45
Rysunek 29. Zakres badań wykonanych w ramach pracy doktorskiej ... 49

LITERATURA

[1] http://www.researchandmarkets.com/reports/3641969/global-markets-for-adipic-acid#relc2 dostęp 06 maja 2018 r.

[2] https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/adipic-acid-market dostęp 06 maja 2018 r.

[3] https://www.coherentmarketinsights.com/market-insight/adipic-acid-market-318 dostęp 06 maja 2018 r.

[4] Bart JCJ, Cavallaro S (2015) Transiting from adipic acid to bioadipic acid. Petroleum-Based Processes. Ind Eng Chem Res 54:1–46.

[5] https://ihsmarkit.com/products/nylon-resins-chemical-economics-handbook.html dostęp 06 maja 2018 r.

[6] Lisicki D, Dobras G, Orlińska B, Zawadiak J (2017) Metody otrzymywania kwasu adypinowego o potencjalnym zastosowaniu przemysłowym. Przem Chem 96:1485-1489.

[7] Teles JH, Hermans I, Franz G, Sheldon RA (2015) Oxidation. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

[8] Franz G, Sheldon RA (2012) Oxidation. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

[9] Sheeman RJ (2012) Terephtalic acid, dimethyl terephtalate, and isophthalic acid. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

[10] Nijhuis TA, Makkee M, Moulijn JA, Weckhuysen BM (2006) The production of propene oxide: Catalytic processes and recent developments. Ind Eng Chem Res 45:3447–3459.

[11] Weber M, Weber M, Kleine-Boymann M (2012) Phenol. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

[12] Musser MT (2012) Cyclohexanol and cyclohexanone. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

[13] Oenbrink G, Schiffer T (2012) Cyclododecanol, cyclododecanone, and laurolactam. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

[14] Musser MT (2012) Adipic acid. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

[15] Cornils B, Lappe P (2005) Dicarboxylic acids, aliphatic. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

[16] Ritz J, Fuchs H, Kieczka H, Moran WC (2012) Caprolactam. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

[17] Good G, Glenneberg J, Jacobi S (2012) Hydrogen peroxide. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

[18] https://www.chemicals-technology.com/projects/basf-hppo dostęp 06 maja 2018 r.

[19] Stahl SS, Alsters PL (2016) Liquid phase aerobic oxidation catalysis. Industrial applications and academic perspectives. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

[20] Centi G, Cavani F, Trifiro F (2001) Selective oxidation by heterogeneous catalysis. Kluwer Academic, Plenum Publishers, New York.

[21] Weissermel K. Arpe HJ (1997) Industrial organic chemistry 3rd edition 1997. VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-69451 Weinheim.

[22] Grzywna E, Molenda J (2008) Technologia podstawowych syntez organicznych Tom 2. WNT Warszawa.

[23] Neuenschwander U, Turrà N, Aellig C, Mania P, Hermans I (2010) Understanding selective oxidations. Chimia (Aarau) 64:225–230.

[24] Bhattacharya A, Mungikar A (2003) Kinetic modeling of liquid phase oxidation of cyclohexane. Can J Chem Eng 81:220–229.

[25] Denisow ET, Afanas'ev IB (2005) Oxidation and antioxidants in organic chemistry and biology. Taylor & Francis Group, Parkway New York.

[26] Hermans I, Jacobs PA, Peeters J (2006) To the core of autocatalysis in cyclohexane autoxidation. Chem Eur J 12:4229–4240.

[27] Bhaduri S, Mukesh D (2000) Homogeneous catalysis, mechanisms and industrial applications. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

[28] Silke EJ, Pitz WJ, Westbrook CK, Ribaucour M (2007) Detailed chemical kinetic modeling of cyclohexane oxidation. J Phys Chem A 111:3761–3775.

[29] Hermans I, Nguyen TL, Jacobs PA, Peeters J (2005) Autoxidation of cyclohexane: Conventional views challenged by theory and experiment. ChemPhysChem 6:637–645.

[30] Hermans I, Peeters J, Jacobs PA (2008) Autoxidation chemistry: Bridging the gap between homogeneous radical chemistry and (heterogeneous) catalysis. Top Catal 48:41–48.

[31] Hermans I, Jacobs P, Peeters J (2007) The formation of byproducts in the autoxidation of cyclohexane. Chem Eur J 13:754–761.

[32] Hermans I, Peeters J, Jacobs PA (2008) Origin of byproducts during the catalytic autoxidation of cyclohexane. J Phys Chem A 112:1747–1753.

[33] PL 144 174 (1988) Sposób wielostopniowego utleniania cykloheksanu w fazie ciekłej.

[34] Sheldon RA, Arends I, Hanefeld U (2007) Green chemistry and catalysis. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

[35] Sheldon RA (1981) Metal-catalyzed oxidations of organic compounds. Academic Press. INC. New York.

[36] Sheldon RA, Santen RA (1995) Catalytic oxidation, principles and applications. World Scientific Publishing Co. London.

[37] PL 136 028 (1987) Reaktor do selektywnego utleniania związków organicznych.

[38] PL 64 449 (1972) Reaktor do selektywnego utleniania związków organicznych w fazie ciekłej gazami zawierającymi tlen.

[39] PL 152 429 (1991) Sposób i urządzenie do utleniania węglowodorów.

[40] SU 799 207 (1982) Reactor for oxidizing hydrocarbons.

[41] SU 904 767 (1982) Reactor.
[42] PL 209 934 (2011) Sposób katalitycznego utleniania cykloheksanu gazami zawierającymi tlen.
[43] EP 1 720 641 (2005) Cyclohexane oxidation reactor and process.
[44] PL 147 156 (1989) Sposób wielostopniowego utleniania związków organicznych i urządzenie do wielostopniowego utleniania związków organicznych.
[45] PL 94 062 (1977) Reaktor do selektywnego utleniania związków organicznych w fazie ciekłej gazami zawierającymi tlen.
[46] PL 148 651 (1990) Sposób uruchamiania I prowadzenie procesów utleniania związków organicznych w reaktorach barbotażowych.
[47] PL 254 984 (1987) Metoda katalitycznego utleniania cykloheksanu.
[48] PL 168 539 (1992) Sposób katalitycznego utleniania cykloheksanu.
[49] PL 152 389 (1991) Sposób selektywnego utleniania cykloheksanu do cykloheksanolu i cykloheksanonu.
[50] PL 152 388 (1991) Sposób selektywnego otrzymywania cykloheksanonu i cykloheksanolu.
[51] PL 150 660 (1990) Reaktor do utleniania węglowodorów w fazie ciekłej.
[52] DE 1 047 778 (1958) Process for the preparation of cyclohexanol and cyclohexanone.
[53] DE 2 652 691 (1977) Process and apparatus for the oxidation of cycloalkanes.
[54] Gruszka M, Krzysztoforski A, Moniuk W, Oczkowicz S, Pohorecki R, Wierzchowski PT, Żyliński M (2005) CYCLOPOL-bis - druga młodość procesu utleniania cykloheksanu. Przem Chem 7:493–502
[55] Krzysztoforski A, Wojcik Z, Pohorecki R, Baldyga J (1986) Industrial contribution to the reaction engineering of cyclohexane oxidation. Ind Eng Chem Process Des Dev 25:894–898.
[56] US 3 530 185 (1970) Oxidation proces.
[57] PL 209 293 (2007) Sposób katalitycznego utleniania cykloheksanu gazami zawierajacymi tlen
[58] US 3 957 876 (1976) Process for the oxidation of cyclohexane.
[59] US 3 987 100 (1976) Cyclohexane oxidation in the presence of binary catalysts.
[60] US 4 465 861 (1984) Process for producing a mixture containing cyclohexanol and cyclohexanone.
[61] US 4 326 085 (1982) Process for removing alkali metal carboxylates from mixtures containing a cycloakanone and a cycloalkanol obtained in oxidation of cycloalkanes.
[62] EP 0 092 867 (1983) Process for preparing cyclohexanol and cyclohexanone.
[63] Dane dostarczone przez Grupę Azoty, Zakłady Azotowe w Puławach.
[64] US 4 163 027 (1979) Working-up of reaction mixtures containing cyclohexanol and cyclohexanone.
[65] US 4 704 476 (1987) Working up reaction mixtures containing cyclohexyl hydro-peroxide, cyclohexanol and cyclohexanone.
[66] US 3 925 316 (1975) Process for the preparation of mixtures of cycloalkanols and cycloalkanones.
[67] US 3 923 895 (1975) Preparation of cycloalkanones and cycloalkanols.
[68] US 3 927 105 (1975) Process for the preparation of mixtures of cycloalkanols and cycloalkanones.
[69] Zimowski A (2003) Postęp w technologii oczyszczania cykloheksanonu i cykloheksanolu w polskim procesie CYCLOPOL. Przem Chem 7:466–469.
[70] Krakowska P (2005) Synteza związków powierzchniowo czynnych w oparciu o frakcję odpadową z procesu Cyklopol. Przem Chem 3:197–200.

[71] Cavani F, Teles JH (2009) Sustainability in catalytic oxidation: An alternative approach or a structural evolution? Chem Sus Chem 2:508–534.

[72] US 2 557 282 (1949) Adipic acid process.

[73] US 3 170 952 (1960) Simultaneous production of adipic acid and cyclohexanone oxime.

[74] US 3 359 308 (1967) Preparation of dicarboxylic acids by nitric acid oxidation.

[75] US 2 291 211 (1942) Oxidation of ketones.

[76] US 2 439 513 (1984) Adipic acid process.

[77] Castellan A, Bart JCJ, Cavallaro S (1991) Industrial production and use of adipic acid. Catal Today 9:237–254.

[78] Smith JRL, Richards DJ, Thomas CB, Whittaker M (1992) The formation of glutaric and succinic acids in the oxidation of cyclohexanol by nitric acid. J Chem Soc Perkin Trans 2:605-611.

[79] Godt HC, Quinn JF (1956) A study of the nitric acid oxidation of cyclohexanol to adipic acid. J Am Chem Soc 78:1461–1464.

[80] Asselt WJ, Krevelen DW (1963) Adipic acid formation by oxidation of cyclohexanol and cyclohexanone with nitric acid. Chem Eng Sci 18:471-483.

[81] Asselt WJ, Krevelen DW (1963) Preparation of adipic acid by oxidation of cyclohexanol and cyckloheksanone with nitric acid. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

[82] GB 1 092 603 (1967) Continuous production of alkane dicarboxylic acids.

[83] US 3 359 308 (1967) Preparation of dicarboxylic acids by nitric acid oxidation.

[84] DE 1 904 573 (1969) Adipic acid production with lower nitric acid.

[85] Drawing Down N_2O To Protect Climate and the Ozone Layer A UNEP Synthesis Report.
https://reliefweb.int/sites/reliefweb.int/files/resources/UNEPN2Oreport.pdf
dostęp 06 maja 2018 r.

[86] Climate Change 2007 Synthesis Report.
http://www.ipcc.ch/pdf/assessment-report/ar4/syr/ar4_syr.pdf
dostęp 06 maja 2018 r.

[87] Good Practice Guidance and Uncertainty Management in National Greenhouse Gas Inventories, Chapter 3 Industrial Processes.
https://www.ipcc-nggip.iges.or.jp/public/gp/english/
http://www.cd4cdm.org/Asia/Philippines/Training%20Workshop/day3/public/gp/pdf/3_Industry.pdf
dostęp 06 maja 2018 r.

[88] IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories, Volume 3 Industrial Processes and Product Use, Chemical Industry Emissions.
https://www.ipcc-nggip.iges.or.jp/public/2006gl/vol3.html
https://www.ipcc-nggip.iges.or.jp/public/2006gl/pdf/3_Volume3/V3_3_Ch3_Chemical_Industry.pdf
dostęp 06 maja 2018 r.

[89] The GAINS Model for Greenhouse Gases - Version 1.0: Nitrous Oxide (N_2O), Raport IIASA.
http://www.iiasa.ac.at/web/home/research/researchPrograms/air/IR55-GAINS-N2O.pdf
dostęp 06 maja 2018 r.

[90] US 5 110 995 (1992) Preparation of phenol or phenol derivatives.

[91] Notté PP (2000) The AlphOx TM process or the one-step hydroxylation of benzene into phenol by nitrous oxide. Understanding and tuning the ZSM-5 catalyst activities. Top Catal 13:387–394.

[92] Suzuki E, Nakashiro K, Ono Y (1988) Hydroxylation of benzene with dinitrogen monoxide over H-ZSM-5 zeolite. Chem Lett 63:953–956.

[93] Panov GI, Sheveleva GA, Kharitonov AS, Romannikov VN, Vostrikova LA (1992) Oxidation of benzene to phenol by nitrous oxide over Fe-ZSM-5 zeolites. Appl Catal A, Gen 82:31–36.

[94] Häfele M, Reitzmann A, Roppelt D, Emig G (1997) Hydroxylation of benzene with nitrous oxide on H-Ga-ZSM5 zeolite. Appl Catal A Gen 150:153–164.

[95] Parmon VN, Panov GI, Uriarte A, Noskov AS (2005) Nitrous oxide in oxidation chemistry and catalysis: Application and production. Catal Today 100:115–131.

[96] Panov GI, Dubkov KA, Starokon EV, Parmon VN (2002) Non-catalytic Liquid Phase Oxidation of alkanes with Nitrous oxide. Oxidation of cyclohexene to cyclohexanone. React Kinet Catal Lett 76:401–406.

[97] http://www.asahi-kasei.co.jp/asahi/en/news/2018/e180410.html
dostęp 06 maja 2018 r.

[98] https://ihsmarkit.com/products/chemical-technology-pep-reviews-cyclohexanol-from-benzene-1988.html
dostęp 06 maja 2018 r.

[99] https://www.icis.com/resources/news/2005/11/30/1025016/shijiazhuang-coking-building-cyclohexanol-unit-in-hebei/
dostęp 06 maja 2018 r.

[100] Rao DG, Tirukkoyllur RS (1986) Liquid-phase oxidation of cyclohexane to adipic acid in a single stage. Ind Eng Chem Process Des Dev 299–304.

[101] US 6 177 053 (2001) Devices for removing aetic acid from cyclohexane in the production of adipic acid.

[102] Thomas JM, Raja R (2001) Catalytically active centres in porous oxides: Design and performance of highly selective new catalysts. Chem Commun 8:675–687.

[103] Sawatari N, Yokota T, Sakaguchi S, Ishii Y (2001) Alkane oxidation with air catalyzed by lipophilic *N*-hydroxyphthalimides without any solvent. J Org Chem 66:7889–7891.

[104] Mikami Y, Dhakshinamoorthy A, Alvaro M, Garcia H (2013) Superior performance of Fe(BTC) with respect to other metal-containing solids in the *N*-hydroxyphthalimide-promoted heterogeneous aerobic oxidation of cycloalkanes. Chem Cat Chem 5:1964–1970.

[105] Yuan Y, Ji H, Chen Y, Han Y, Song X, She Y, Zhong R (2004) Oxidation of cyclohexane to adipic acid using Fe-porphyrin as a biomimetic catalyst. Org Process Res Dev 8:418–420.

[106] Kulsrestha GN, Shankar U, Sharma JS, Singh J (1991) One-step oxidation of cyclohexane to adipic acid. J Chem Technol Biotechnol 50:57–65.

[107] US 5 547 905 (1996) Catalyst and a process for preparing carboxylic acids using the catalyst.

[108] EP 0 824 962 (1997) Oxidation catalyst system and process for oxidation with the same.

[109] EP 0 858 835 (1998) Oxidation catalytic system and oxidation process.

[110] EP 1 350 786 (2001) Process for production of dicarboxylic acids.

[111] US 4 263 453 (1981) Process for converting cyclohexane to adipic acid.

[112] Chavan SA, Srinivas D, Ratnasamy P (2002) Oxidation of cyclohexane, cyclohexanone, and cyclohexanol to adipic acid by a non-HNO_3 Route over Co/Mn cluster complexes. J Catal 212:39–45.

[113] US 6 521 789 (2003) Process for the preparation of adipic acid.

[114] Wang T, She Y, Fu H, Li H (2016) Selective cyclohexane oxidation catalyzed by manganese porphyrins and co-catalysts. Catal Today 264:3–8.

[115] Kerry Yu KM, Abutaki A, Zhou Y, Yue B, He HY, Tsang SC (2007) Selective oxidation of cyclohexane in supercritical carbon dioxide. Catal Letters 113:115–119.

[116] US 2 223 493 (1938) Oxidation of cyclic compounds.

[117] US 3 390 174 (1968) Process for the preparation of adipic acid.

[118] US 4 032 569 (1977) Process for converting cyclohexane to adipic acid.

[119] US 4 263 453 (1981) Process for converting cyclohexane to adipic acid.

[120] US 4 902 827 (1990) Process for the preparation of adipic acid.

[121] US 5 321 157 (1994) Process for the preparation od adipic acid and other aliphatic dibasic acids.

[122] Ishii Y, Nakayama K, Takeno M, Sakaguchi S, Iwahama T, Nishiyama Y (1995) Novel catalysis by *N*-hydroxyphthalimide in the oxidation of organic substrates by molecular oxygen. J Org Chem 60:3934–3935.

[123] Ishii Y, Taka, Iwahama T, Sakaguchi S, Nakayama K, Nishiyama Y (1996) Alkane oxidation with molecular oxygen using a new efficient catalytic system: *N*-hydroxyphthalimide (NHPI) Combined with $Co(acac)_n$ (n=2 or 3). J Org Chem 61:4520–4526.

[124] Ishii Y (1997) A novel catalysis of *N*-hydroxyphthalimide (NHPI) combined with $Co(acac)_{(n)}$ (n=2 or 3) in the oxidation of organic substrates with molecular oxygen. J Mol Catal A Chem 117:123–137.

[125] Iwahama T, Syojyo K, Sakaguchi S, Ishii Y (1998) Direct conversion of cyclohexane into adipic acid with molecular oxygen catalyzed by *N*-hydroxyphthalimide combined with $Mn(acac)_2$ and $Co(OAc)_2$. Org Process Res Dev 2:255–260.

[126] Ishii Y, Sakaguchi S (1999) A new strategy for alkane oxidation with O_2 using *N*-hydroxyphthalimide (NHPI) as a radical catalyst. Catal Surv from Japan 3:27–35.

[127] Ishii Y, Sakaguchi S, Iwahama T (2001) Innovation of hydrocarbon oxidation with molecular oxygen and Related Reactions. Adv Synth Catal 343:393–427.

[128] Ishii Y, Sakaguchi S (2006) Recent progress in aerobic oxidation of hydrocarbons by *N*-hydroxyimides. Catal Today 117:105–113.

[129] Sheldon RA, Arends IWCE (2006) Catalytic oxidations mediated by metal ions and nitroxyl radicals. J Mol Catal A Chem 251:200–214.

[130] Chen K, Zhang P, Wang Y, Li H (2014) Metal-free allylic/benzylic oxidation strategies with molecular oxygen: recent advances and future prospects. Green Chem 16:2344.

[131] Yu KMK, Hummeida R, Abutaki A, Tsang SC (2006) One-step catalytic cyclohexane oxidation to adipic acid using molecular oxygen. Catal Letters 111:51–55.

[132] Hermans I, Jacobs PA, Peeters J (2007) Autoxidation catalysis with *N*-hydroxyimides: more-reactive radicals or just more radicals? Phys Chem Chem Phys 9:686.

[133] US 5 958 821 (1999) Oxidation catalytic system and oxidation process using the same.

[134] US 6 459 002 (2002) Process for preparing cyclohexanone, cyclohexanol and cyclohexyl hydroperoxide.
[135] US 6 528 658 (2003) Process for preparing cycloalkanone.
[136] US 6 642 419 (2003) Oxidation method.
[137] US 6 768 030 (2004) Process for producing organic peroxides.
[138] EP 0 825 165 (1997) A process for separating an oxidation reaction product and an oxidation catalyst.
[139] https://www.daicel.com/en/csr/pdf/er2007e.pdf
dostęp 06 maja 2018 r.
[140] Kamath SS, Chandalia SB (1973) Liquid phase oxidation of cyclohexanone to adipic acid by air in acetic acid solution. J Appl Chem Biotechnol 23:469–478.
[141] Zou G, Zhong W, Mao L, Xu Q, Xiao J, Yin D, Xiao Z, Kirk SR, Shu T (2015) A non-nitric acid method of adipic acid synthesis: Organic solvent- and promoter-free oxidation of cyclohexanone with oxygen over hollow-structured Mn/TS-1 catalysts. Green Chem 17:1884–1892.
[142] Besson M, Gauthard F, Horvath B, Gallezot P (2005) Catalytic oxidation with air of cyclohexanone to dicarboxylic acids on synthetic carbons. Effect of supported metals and solvents. J Phys Chem B 109:2461–2467.
[143] Crezee E, Barendregt A, Kapteijn F, Moulijn J (2001) Carbon coated monolithic catalysts in the selective oxidation of cyclohexanone. Catal Today 69:283–290.
[144] Shen HC, Weng HS (1988) Liquid-phase oxidation of cyclohexane to dibasic acids with immobilized cobalt catalyst. Ind Eng Chem Res 27:2254–2260.
[145] Rae DG, Raghunathan TS (1984) Oxidation of cyclohexanone to adipic acid with a cobalt acetate/oxygen/acetic acid system. J Chem Tech Biotechnol 34:381–386.
[146] Cavani F, Ferroni L, Frattini A, Lucarelli C, Mazzini A, Raabova K, Alini S, Accorinti P, Babini P (2011) Evidence for the presence of alternative mechanisms in the oxidation of cyclohexanone to adipic acid with oxygen, catalysed by Keggin polyoxometalates. Appl Catal A Gen 391:118–124.
[147] Atlamsani A, Brégeault J-M, Ziyad M (1993) Oxidation of 2-methylcyclohexanone and cyclohexanone by dioxygen catalyzed by vanadium-containing heteropolyanions. J Org Chem 58:5663–5665.
[148] Atlamsani A, Brégeault J-M, Ziyad M (1993) Oxidation of 2-methylcyclohexanone and cyclohexanone by dioxygen catalyzed by vanadium-containing heteropolyanions. J Org Chem 58:5663–5665.
[149] A. Shimizu, K. Tanaka, H. Ogawa, Y. Matsuoka, M. Fujimori, Y. Nagamori, H. Hamachi, K. Kimura (2003) An industrial process for adipic acid production by the liquid-phase oxidation of cyclohexanone with molecular oxygen. Bull. Chem. Soc. Jpn., 76:1991-2001.
[150] US 4 983 767 (1991) Preparation of aliphatic carboxylic acids by oxidation of monocyclic ketones.
[151] US 2 005 183 (1935) Catalytic oxidation of ketones.
[152] US 2 299 013 (1942) Catalytic oxidation of ketones.
[153] US 2 452 741 (1947) Production of dibasic acids.
[154] US 5 922 908 (1999) Methods for preparing dibasic acids.
[155] US 3 869 508 (1975) Process of producing adipic acid.

[156] US 0 144 549 (2003) Method of preparing adipic acid by air-oxidating.

[157] CN 1535947 (2003) Method of preparing adipic acid by air-oxidating hexacarbocyclic compound.

[158] Matsumura Y, Yamamoto Y, Moriyama N, Furukubo S, Iwasaki F, Onomura O (2004) Efficient oxidation of cycloalkanols by sodium nitrite with molecular oxygen in trifluoroacetic acid. Tetrahedron Lett 45:8221–8224.

[159] US 3 207 783 (1965) Purification of solid adipic acid.

[160] US 3 234 271 (1966) Adipic acid production by the two step oxidation of cyclohexane with oxygen.

[161] US 3 361 806 (1968) Process for oxidizing cyclohexane to adipic acid.

[162] US 5 221 800 (1993) One step air oxidation of cyclohexane to produce adipic acid.

[163] Herron N, Tolman CA (1987) A highly selective zeolite catalyst for hydrocarbon oxidation. A completely inorganic mimic of the alkane w-hydroxylases. J Am Chem Soc 109:2837-2839.

[164] Thomas JM, Raja R, Sankar G, Bell RG (1999) Molecular-sieve catalysts for the selective oxidation of linear alkanes by molecular oxygen. Nature 398:227–230.

[165] Raja R, Sankar G, Thomas JM (2000) Designing a molecular sieve catalyst for the aerial oxidation of n-hexane to adipic acid. Angew Chemie - Int Ed 39:2313–2316.

[166] Thomas JM, Raja R, Sankar G, Bell RG (2001) Molecular sieve catalysts for the regioselective and shape-selective oxyfunctionalization of alkanes in air. Acc Chem Res 34:191–200.

[167] Thomas JM, Raja R (2001) Catalytically active centres in porous oxides: Design and performance of highly selective new catalysts. Chem Commun 8:675–687.

[168] Tatsumi T, Watanabe Y, Hirasawa Y, Tsuchiya J (1998) Probable mechanism for alkane oxidation with H_2O_2over VS-2. Res Chem Intermed 24:529–540.

[169] Rao PRHP, Ramaswamy AV (1992) Oxyfunctionalization of Alkanes with H_2O_2 catalysed by Vanadium Silicates. J Chem Soc Chem Commun 0:1245–1246.

[170] Deng Y, Ma Z, Wang K, Chen J (1999) Clean synthesis of adipic acid by direct oxidation of cyclohexene with H_2O_2 over peroxytungstate – organic complex catalysts. Green Chem 1:275–276.

[171] Li H, Zhu W, He X, Zhang Q, Pan J, Yan Y (2007) Oxodiperoxo tungsten complex-catalyzed synthesis of adipic acid with hydrogen peroxide. React Kinet Catal Lett 92:319–327.

[172] Ren S, Xie Z, Cao L, Xie X, Qin G, Wang J (2009) Clean synthesis of adipic acid catalyzed by complexes derived from heteropoly acid and glycine. Catal Commun 10:464–467.

[173] Lee SO, Raja R, Harris KDM, Thomas JM, Johnson BFG, Sankar G (2003) Mechanistic insights into the conversion of cyclohexene to adipic acid by H_2O_2 in the presence of a TAPO-5 catalyst. Angew Chemie - Int Ed 42:1520–1523.

[174] Knopsgerrits PP, Thibaultstarzyk F, Jacobs PA (1994) Adipic acid synthesis via oxidation of cyclohexene over zeolite occluded manganese diimine complexes. Zeolites Relat Microporous Mater State Art 1994 84:1411–1418.

[175] Sato K, Aoki M, Noyori R (1998) A “Green” route to adipic acid: direct oxidation of cyclohexenes with 30 percent hydrogen peroxide onset of catalytic activity of gold clusters on titania with the appearance of nonmetallic properties. Sci 281 281:1646–1648.

[176] Noyori R, Aoki M, Sato K (2009) Green oxidation with aqueous hydrogen peroxide. Trends Sci 14:60–63.

[177] Zhu W, Li H, He X, Zhang Q, Shu H, Yan Y (2008) Synthesis of adipic acid catalyzed by surfactant-type peroxotungstates and peroxomolybdates. Catal Commun 9:551–555.

[178] Antonelli E, Aloisio RD, Gambaro M, Fiorani T, Venturello C (1998) Efficient oxidative cleavage of olefins to carboxylic acids with hydrogen peroxide catalyzed by methyltrioctylammonium tetrakis (oxodiperoxotungsto) phosphate (3-) under two-phase conditions. Synthetic Aspects and Investigation of the Reaction Cours. 1984:7190–7206.

[179] US 4 310 686 (1982) Preparation of butanedicarboxylic esters.

[180] US 4 169 956 (1979) Manufacture of butanedicarboxylic acid esters.

[181] US 5 166 421 (1992) Process for the manufacture of adipic acid.

[182] US 5 710 325 (1998) Manufacture of adipic acid.

[183] https://www.icis.com/resources/news/2010/09/27/9396199/green-chemicals-bio-based-adipic-acid-to-enter-market-in-2014/
dostęp 06 maja 2018 r.

[184] https://ihsmarkit.com/products/chemical-technology-pep-bio-based-adipic-acid-2012.html
dostęp 06 maja 2018 r.

[185] Cavani F, Albonetti S, Basile F, Gandini A (2016) Chemicals and fuels from bio-based building blocks, tom 1, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

[186] Diamond GM, Murphy V, Boussie TR (2014) Application of high throughput experimentation to the production of commodity chemicals from renewable feedstocks. Modern applications of high throughput R&D in heterogeneous catalysis. Chapter 8:288-309.

[187] US 5 772 013 (1998) Method and apparatus for producing di- and more highly oxidized carboxylic acids.

[188] US 2 472 168 (1949) Process for the preparation of d-glucosaccharic acid.

[189] WO 9 638 402 (1996) Improved oxidation process.

[190] Merbouh N, Bobbitt JM, Brückner C (2002) 4-AcNH-tempo-catalyzed oxidation of aldoses to aldaric acids using chlorine or bromine as terminal oxidants. J Carbohydr Chem 21:65–77.

[191] Mehltretter CL, Rist CE (1953) Sugar oxidation, saccharic and oxalic acids by the nitric acid oxidation of dextrose. J Agric Food Chem 1:779–783.

[192] Pamuk V, Yılmaz M, Alıcılar A (2001) The preparation of D-glucaric acid by oxidation of molasses in packed beds. J Chem Technol Biotechnol 190:186–190.

[193] Van de Vyver S, Román-Leshkov Y (2013) Emerging catalytic processes for the production of adipic acid. Catal Sci Technol 3:1465–1479.

[194] http://www.polyestertime.com/biobased-adipic-acid-production-glucose/
dostęp 06 maja 2018 r.

[195] Krzysztoforski A, Rygiel S (2016) Produkcja cykloheksanonu. Od fenolu do benzenu i spowrotem. Przem Chem 6:1049–1248.

[196] Li H, She Y, Wang T (2012) Advances and perspectives in catalysts for liquid-phase oxidation of cyclohexane. Front Chem Sci Eng 6:356–368.

[197] Schuchardt U, Cardoso D, Sercheli R, Pereira R, Da Cruz RS, Guerreiro MC, Mandelli D, Spinacé E V., Pires EL (2001) Cyclohexane oxidation continues to be a challenge. Appl Catal A Gen 211:1–17.

[198] Khirsariya P, Mewada RK (2014) Review of a cyclohexane oxidation reaction using heterogenous catalyst. 2:1–5.

[199] Zhou L, Xu J, Miao H, Wang F, Li X (2005) Catalytic oxidation of cyclohexane to cyclohexanol and cyclohexanone over C_3O_4 nanocrystals with molecular oxygen. 292:223–228.

[200] Ratnasamy P, Srinivas D (2009) Selective oxidations over zeolite- and mesoporous silica-based catalysts: Selected examples. Catal Today 141:3–1.

[201] Sawatari N, Yokota T, Sakaguchi S, Ishii Y (2001) Alkane oxidation with air catalyzed by lipophilic *N*-hydroxyphthalimides without any solvent. J Org Chem 66:7889–7891.

[202] Baucherel X, Gonsalvi L, Arends IWCE, Ellwood S, Sheldon RA (2004) Aerobic oxidation of cycloalkanes, alcohols and ethylbenzene catalyzed by the novel carbon radical chain promoter NHS (*N*-Hydroxysaccharin). Adv Synth Catal 346:286–296.

[203] Selvam P, Paulose TAP (2006) Transition-metal (Ti,V,Cr,Mn,Fe,Co,Cu) containing ordered nanoporous materials: Novel heterogeneous catalysts for selective oxidation reactions. J Nanosci Nanotechnol 6:1758–1764.

[204] Lee JK, Melsheimer J, Berndt S, Mestl G, Schlögl R, Köhler K (2001) Transient responses of the local electronic and geometric structures of vanado-molybdo-phoshate catalysts $H_{3+n}PV_nMO_{12-n}O_{40}$ in selective oxidation. Applied Catal A: General 214:125–148.

[205] Brusa MA, Grela MA, Exactas FDC, Uni V, Mar N De (2005) Photon flux and wavelength effects on the selectivity and product yields of the photocatalytic air oxidation of neat cyclohexane on TiO_2 particles. J Phys Chem B 109:1914–1918.

[206] Lu G (2004) A highly efficient catalyst Au/MCM-41 for selective oxidation cyclohexane using oxygen. Catal Lett 97:115-118.

[207] Zhao R, Ji D, Lv G, Qian G, Yan L, Wang X, Suo J (2004) A highly efficient oxidation of cyclohexane over Au/ZSM-5 molecular sieve catalyst with oxygen as oxidant. Chem Com 0:904–905.

[208] Xu L, He C, Zhu M, Fang S (2007) A highly active Au/Al_2O_3 catalyst for cyclohexane oxidation using molecular oxygen. Catal Lett 114:202–205.

[209] Xu LX, He CH, Zhu MQ, WU KJ, Lai UL (2007) Silica-supported gold catalyst modified by doping with titania for cyclohexane oxidation. Catal Lett 118:248–253.

[210] Xu L, He C, Zhu M, Wu K, Lai Y (2008) Surface stabilization of gold by sol - gel post-modification of alumina support with silica for cyclohexane oxidation. Catal Commun 9:816–820.

[211] Tong J, Bo L, Li Z, Lei Z, Xia C (2009) Magnetic $CoFe_2O_4$ nanocrystal : A novel and efficient heterogeneous catalyst for aerobic oxidation of cyclohexane. J Mol Catal A-Chem 307:58–63.

[212] Li J, Li X, Shi Y, Mao D, Lu G (2010) Selective oxidation of cyclohexane by oxygen in a solvent-free system over lanthanide-containing AlPO-5. Catal Lett 137:180–189.

[213] Ishii Y, Sakaguchi S, Iwahama T (2001) Innovation of hydrocarbon oxidation with molecular oxygen and related reactions. Adv Synth Catal 343:393–427.

[214] Yang G, Zhang Q, Miao H, Tong X, Xu J (2005) Selective organocatalytic oxygenation of hydrocarbons by dioxygen using anthraquinones and *N*-hydroxyphthalimide. Org Lett 7:263–266.

[215] Tong X, Xu J, Miao H (2005) Highly efficient and metal-free aerobic hydrocarbons oxidation process by an o-phenanthroline-mediated organocatalytic system. Adv Synth Catal 347:1953–1957.

[216] Suzuki Y, Harada E, Nakamaru K, Takeda Y, Sano M, Hashimoto K, Miyake T (2007) Direct oxidation of cycloalkanes with molecular oxygen to dicarboxylic acids using isoamyl nitrite. J Mol Catal A Chem 276:1–7.

[217] Raja R, Ratnasamy P (1997) Oxyhalogenation of aromatics over copper phthalocyanines encapsulated in zeolites. J Catal 170:244–253.