

Developing a new process for adipic acid production

Opracowanie nowego procesu otrzymywania kwasu adypinowego



DOI: 10.15199/62.2024.10.7

Współpraca jednostek naukowych z sektorem przemysłowym to istotna ścieżka rozwoju gospodarki. Opracowane na polskich uczelniach nowe technologie lub rozwiązania są szansą na zwiększenie bazy produktowej polskich przedsiębiorstw. Przedstawiono wybrane aspekty współpracy Politechniki Śląskiej z Grupą Azoty Zakłady Azotowe Puławy SA w ramach opracowania nowej technologii otrzymywania kwasu adypinowego, która ma w możliwie małym stopniu obciążać środowisko naturalne. Kwas adypinowy stanowi ważny półprodukt chemiczny stosowany w produkcji m.in. poliamidów, poliestrów i plastyfikatorów.

Słowa kluczowe: kwas adypinowy, cykloheksanon, utlenianie

Adipic acid market was presented and processes for its prodn. were reviewed and evaluated. Scientific university-industry cooperation in this area was exemplified on case Silesian Univ. of Technol. and a Polish enterprise (Grupa Azoty Zakłady Azotowe Puławy SA). The parameters and flow-sheet of the developed process as well as properties of the product were presented.

Keywords: adipic acid, oxidation, cyclohexanone

Kwas adypinowy (AA) to jeden z najważniejszych kwasów spośród alifatycznych kwasów karboksylowych¹⁾ o wielkości produkcji przekraczającej $3 \cdot 10^6$ t/r i rosnącej w tempie 3–5% rocznie, przy średniej cenie utrzymującej się na poziomie $1,60 \pm 0,26$ USD/kg przez ostatnie 10 lat²⁾. Znajduje on głównie zastosowanie w produkcji poliamidów 46, 66, 610, 612, MXD6 (58%) (materiały nylonowe, włókna), poliestrów AA i glikolu etylenowego (25%), a także plastyfikatorów DOA (adypinian bis(2-etyloheksylu)), DNA (adypinian bis(izononylu)) (7%). Heksametylenodiamina, stosowana do produkcji nylonu-6,6, jest kolejnym istotnym zastosowaniem AA. W mniejszym zakresie jest wykorzystywany w przemyśle spożywczym. Adypinian potasu (E357) pełni funkcję regulatora kwasowości oraz środka buforującego w produktach o małej zawartości wody, a adypinian sodu (E356) znajduje zastosowanie jako regulator kwasowości w napojach gazowanych, serkach

Adipic acid (AA) is the most important of the aliphatic carboxylic acids¹⁾, with an annual production exceeding $3 \cdot 10^6$ t and growing at a rate of 3–5% annually, with an average price of 1.60 ± 0.26 USD/kg over the past 10 years²⁾. It is mainly used in the production of polyamides 46, 66, 610, 612, MXD6 (58%) (nylon materials, fibers), polyesters of AA and ethylene glycol (25%), as well as DOA plasticizers (bis(2-ethylhexyl)adipate), DNA (bis(isononyl)adipate) (7%). Hexamethylenediamine, used in the production of nylon-6,6, is another significant application of AA. It is also used to a lesser extent in the food industry. Potassium adipate (E357) functions as an acidity regulator and buffering agent in low-water-content products. Sodium adipate (E356) is used as an acidity regulator in carbonated beverages, processed cheese, and spices. In the pharmaceutical sector, it is not used as a medicinal



Dr inż. Dawid LISICKI (ORCID: 0000-0001-8620-1759) w roku 2014 ukończył studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach. Jest adiunktem w Katedrze Technologii Chemicznej Organicznej i Petrochemii tej uczelni. Specjalność – ciśnieniowe procesy utleniania związków organicznych.



Prof. dr hab. inż. Beata ORLIŃSKA (ORCID: 000-0003-4955-6205) w roku 1993 ukończyła studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach. Jest kierownikiem Katedry Technologii Chemicznej Organicznej i Petrochemii. Specjalność – technologia chemiczna organiczna, procesy utleniania związków organicznych.

* Address for correspondence/Adres do korespondencji:

Politechnika Śląska, Wydział Chemiczny, Katedra Technologii Chemicznej Organicznej i Petrochemii, ul. Krzywoustego 4, 44-100 Gliwice, tel.: (32) 237-18-91, e-mail: dawid.lisicki@polsl.pl

topionych oraz przyprawach. W sektorze farmaceutycznym nie jest stosowany jako substancja lecznicza, lecz dodawany do tabletek w celu kontrolowanego uwalniania kwasowych i zasadowych składników leków. Różnorodne zastosowania obejmują także produkcję wypełniaczy, dodatków do papieru, środków smarnych oraz związków chemicznych. Rynek AA jest napędzany głównie rosnącym zapotrzebowaniem na trwałe i lekkie materiały kompozytowe (poliamidy), znajdujące zastosowanie w przemyśle motoryzacyjnym, elektronicznym oraz budowlanym. Poliamid 66 jest powszechnie stosowany w zaawansowanych produktach inżynierskich, wykorzystywanych w przemyśle budowlanym, motoryzacyjnym, obuwniczym, odzieżowym, elektrycznym, elektronicznym i meblowym.

Tło przemysłowych metod wytwarzania kwasu adypinowego

W rozwiązaniach przemysłowych bazujących na surowcach pochodzących z ropy naftowej AA produkuje się poprzez utlenianie cykloheksanonu (C-ON) i/lub cykloheksanolu (C-OL) z wykorzystaniem 50–60-proc. kwasu azotowego(V)³. Ten tradycyjny proces realizowany jest w wytwórniach od lat 40. ub.w., a samą reakcję prowadzi się w temp. 60–80°C pod ciśnieniem 0,1–0,4 MPa wobec związków Cu(II) (0,1–0,5%) i V(V) (0,02–0,1%) jako katalizatorów. Zaletą tego procesu jest wysoka selektywność do AA, wynosząca 93–95% lub 85–87% w zależności od surowca (z odpowiednio C-OL lub C-ON). Rozwiązanie to charakteryzuje się jednak powstawaniem znacznych ilości tlenków azotu i jest głównym źródłem N₂O pochodzenia antropogenicznego⁴. Na 1 t surowca stosuje się ok. 1,1 t czystego HNO₃, co prowadzi do otrzymania znacznych ilości gazów odpadowych, w tym ok. 300 kg N₂O i 30 kg CO₂.

W większości przemysłowych procesów utleniania HNO₃ został już zastąpiony innymi czynnikami utleniającymi, takimi jak powietrze, wodoronadtlenki lub nadtlenek wodoru⁵. Niestety, w części z nich HNO₃ jest nadal stosowany (3,6% procesów utleniania)⁶. Przykładowo, poza technologią otrzymywania AA (3 mln t/r) jest on wykorzystywany m.in. w produkcji: kwasu szczawowego (300 tys. t/r), glioksalowego (80 tys. t/r), metanosulfonowego (30 tys. t/r), niktynowego (40 tys. t/r), dodekano-1,12-diowego (25 tys. t/r) oraz glioksalu (250 tys. t/r). Dla większości tych związków chemicznych są alternatywne technologie

substance but is added to tablets for controlled release of acidic and basic drug components. Other diverse applications include the production of fillers, paper additives, lubricants, and chemical compounds. This market is primarily driven by the growing demand for durable and lightweight composite materials (polyamides), used in the automotive, electronics, and construction industries. AA, from which polyamide 66 is made, is widely used in advanced engineering products employed in the construction, automotive, footwear, clothing, electrical, electronic, and furniture industries.

Background of industrial methods for adipic acid production

In industrial processes based on raw materials derived from petroleum, adipic acid (AA) is produced by oxidizing cyclohexanone (C-ON) and/or cyclohexanol (C-OL) with 50–60% HNO₃³. This traditional process has been implemented since the 1940s, and the reaction is carried out at 60–80°C under a pressure of 0.1–0.4 MPa, with Cu(II) (0.1–0.5%) and V(V) (0.02–0.1%) compounds as catalysts. Its advantage lies in the high selectivity for AA, ranging from 93–95% or 85–87%, depending on the raw material, C-OL or C-ON, respectively. However, this method results in significant amounts of nitrogen oxides and is the main source of anthropogenic N₂O⁴. For every 1 t of raw material, approximately 1.1 t of pure HNO₃ are used, leading to substantial emissions of greenhouse gases, including about 300 kg of N₂O, 30 kg of CO₂, and 150 kg of H₂O.

In most industrial oxidation processes, HNO₃ has been replaced by other oxidizing agents such as air, peroxides, or hydrogen peroxide⁵. Unfortunately, HNO₃ is still used in some processes (3.6% of oxidation processes)⁶. For example, besides the aforementioned AA production technology (3 · 10⁶ t/year), it is also used in the production of oxalic acid (3 · 10⁵ t/year), glyoxylic acid (8 · 10⁴ t/year), methanesulfonic acid (3 · 10⁴ t/year), nicotinic acid (4 · 10⁴ t/year), dodecanedioic acid (2.5 · 10⁴ t/year), and glyoxal (2.5 · 10⁵ t/year). Most of these chemicals have alternative production technologies that do not involve HNO₃ oxidation. In total, 3.725 · 10⁶ t/year of chemicals are produced using HNO₃ as the oxidizing agent, with AA accounting for 81% of this volume.



Mgr inż. Kamil PECKH (ORCID: 0000-0001-6611-0294) w roku 2018 ukończył studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach. Jest słuchaczem studiów doktoranckich w Katedrze Technologii Chemicznej Organicznej i Petrochemii tej uczelni. Specjalność – technologia chemiczna organiczna, katalityczne procesy utleniania węglowodorów oraz utleniającego rozszczepienia olefin.



Mgr. inż. Tomasz MARTYNIUK w roku 2002 ukończył studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej na specjalizacji technologia chemiczna. Ma 20-letnie doświadczenie zawodowe oraz szeroką wiedzę biznesową i techniczną, zdobytą w branży farmaceutycznej, produktów medycznych oraz chemicznej, w tym w środowisku międzynarodowym. Obecnie zajmuje stanowisko starszego specjalisty technologa w Pionie Technologii i Rozwoju w Grupie Azoty Zakłady Azotowe „Puławy” SA.

otrzymywania, nie bazujące na etapie utleniania z wykorzystaniem HNO_3 . Sumarycznie z wykorzystaniem HNO_3 jako czynnika utleniającego produkuje się 3,725 mln t/r związków chemicznych, z czego aż 81% stanowi AA.

W licznych opracowaniach, publikacjach naukowych i raportach środowiskowych apeluje się o wprowadzenie nowych rozwiązań w produkcji AA. Raport rynkowy⁷⁾ dla AA na lata 2020–2025 wyraźnie podkreśla oczekiwania rygorystycznych regulacji środowiskowych dotyczących procesów produkcji. Regulacje te prawdopodobnie spowodują wzmożone zainteresowanie alternatywnymi technologiami otrzymywania AA, np. wykorzystującymi surowce odnawialne. Europejski przemysł chemiczny dostrzega potencjał tych technologii, dlatego prowadzi intensywne badania w zakresie udoskonalenia istniejących metod produkcyjnych lub wytypowania nowych alternatywnych metod produkcyjnych. Szacuje się, że w ciągu kolejnych lat nastąpią wdrożenia nowych technologii. Ponadto istotnym zagadnieniem społecznie odpowiedzialnych przedsiębiorstw jest również obniżanie śladu węglowego swoich produktów.

Możliwe ścieżki produkcji kwasu adypinowego w Polsce

Obecnie AA nie jest produkowany w Polsce, jednakże na przełomie lat 80. i 90. jego producentem były Zakłady Azotowe w Chorzowie⁸⁾. Związek ten otrzymywano przez utlenianie C-OL za pomocą HNO_3 ⁹⁾. W 1991 r. Zakłady zostały przekształcone w jednoosobową spółkę Skarbu Państwa podzieloną na wiele mniejszych spółek córek. Jedną z nich, Adipol sp. z o.o., zajmowała się wytwarzaniem AA. W 2006 r. spółkę Adipol przejęły Zakłady Azotowe w Chorzowie – Holding SA i zmieniły jej nazwę na Azoty-Adipol SA. Kolejno w 2012 r. firma weszła w skład Grupy Kapitałowej Puławy. Produkcja AA w Chorzowie realizowana była w niewielkiej skali, przez co oczyszczanie surowego produktu odbywało się poprzez wielokrotną krystalizację prowadzoną w sposób periodyczny. Te niedogodności przyczyniły się do braku konkurencyjności produkcji i zamknięcia instalacji.

AA jest importowany do Polski głównie z Europy, ale również z Azji oraz Ameryki. W polskim sektorze przemysłowym AA jest głównie przetwarzany przez niewielkie przedsiębiorstwa specjalizujące się w produkcji poliestrów. To lokalne podejście do przetwarzania AA w ramach nie-

Numerous studies, scientific publications, and environmental reports advocate for the introduction of new solutions in AA production. The market report⁷⁾ for AA for 2020–2025 clearly highlights the expectations for stringent environmental regulations concerning production processes. These regulations are likely to increase interest in alternative AA production technologies, such as those using renewable resources. The European chemical industry recognizes this potential and is conducting intensive research to improve existing production methods or identify new alternative methods. It is estimated that new technologies will be implemented in the coming years. Additionally, socially responsible companies are focusing on reducing the carbon footprint of their products.

Possible pathways for adipic acid production in Poland

Currently, AA is not produced in Poland. However, during the late 1980s and early 1990s, it was produced by Zakłady Azotowe in Chorzów⁸⁾. The compound was obtained through the oxidation of C-OL using HNO_3 ⁹⁾. In 1991, the plant was transformed into a single-member state-owned company divided into several smaller subsidiaries, with ADIPOL Ltd. handling AA production. In 2006, Adipol was acquired by Zakłady Azotowe in Chorzów – Holding SA and renamed Azoty-Adipol SA. Subsequently, in 2012, the company became part of the Puławy Capital Group. AA production in Chorzów was on a small scale, which meant that purifying the raw product involved multiple periodic crystallizations. The inconveniences led to a lack of production competitiveness and the eventual closure of the facility.

AA is imported into Poland mainly from Europe, but also from Asia and America. In the Polish industrial sector, AA is primarily processed by small enterprises specializing in polyester production. This local approach to AA processing by small firms in Poland is an integral part of the national industry and a significant element of the local economy.

In the Polish context, the potential for AA production lies within the Grupa Azoty, Zakłady Azotowe Puławy. As one of the key players in the national chemical market, Grupa Azoty possesses the necessary raw materials such as C-OL and C-ON, as well as a workforce with specialized knowledge and experience in handling potentially hazardous oxidation processes. The plant has been conducting cyclohexane oxidation with air using the Polish Cyklopol technology since 1976¹⁰⁾. It is worth noting that this company has the necessary energy resources and available space for the possible construction of an AA production facility. Integrating this industrial installation with the existing infrastructure should not face significant obstacles, providing a solid foundation for



Dr inż. Krzysztof DZIUBA (ORCID: 0000-0002-7817-3601) w roku 2003 ukończył studia doktoranckie „Inżynieria chemiczna w ochronie środowiska” na Wydziale Inżynierii Chemicznej i Procesowej Politechniki Łódzkiej, specjalność – inżynieria chemiczna i procesowa. Ma ponad 20-letnie doświadczenie w przemyśle chemicznym. Obecnie zajmuje stanowisko szefa Biura Technologii w Pionie Technologii i Rozwoju w Grupie Azoty Zakłady Azotowe „Puławy” SA.

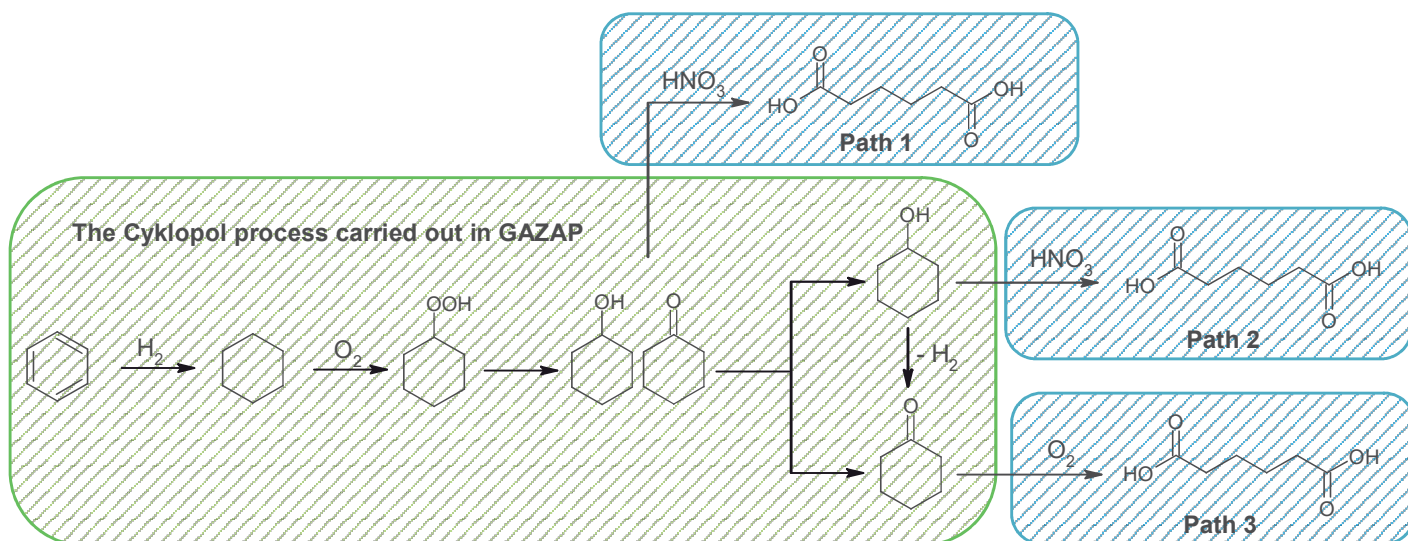


Fig. 1. The process for production of adipic acid

Rys. 1. Proces wytwarzania kwasu adypinowego

wielkich firm w Polsce wpisuje się w krajowy przemysł i stanowi istotny element lokalnej gospodarki.

W polskim kontekście, potencjał do produkcji AA znajduje się w Grupie Azoty, Zakładach Azotowych w Puławach. Grupa Azoty, jako jeden z kluczowych graczy na krajowym rynku chemicznym, ma niezbędne surowce, takie jak C-OL i C-ON, oraz kadre ze specjalistyczną wiedzą i doświadczeniem w prowadzeniu potencjalnie niebezpiecznych procesów utleniania. W Zakładzie już od 1976 r. prowadzony jest proces utleniania cykloheksanu powietrzem wg polskiej technologii Cyklopol¹⁰. Firma ta dysponuje niezbędnymi mediami energetycznymi, a także dostępną przestrzenią na ewentualną budowę instalacji związanej z produkcją AA. koncepcja powiązania instalacji przemysłowej z obecną infrastrukturą Zakładu nie powinna napotykać większych problemów, co sprawia, że Zakłady Azotowe w Puławach mają solidną podstawę do rozwinięcia produkcji AA w kraju. Na terenie Grupy Azoty Zakłady Azotowe Puławy SA są do dyspozycji przynajmniej 3 potencjalne ujęcia surowcowe do produkcji AA (rys. 1).

Pierwsza ścieżka syntezy AA, wydająca się być oczywistą, opiera się na wykorzystaniu mieszanki C-ON i C-OL. Według obecnej wiedzy ekonomicznie uzasadnione utlenianie mieszaniny C-OL i C-ON jest możliwe wyłącznie przy użyciu HNO_3 jako czynnika utleniającego. Jest to powszechnie stosowane i komercyjne rozwiązanie w wytwórniach AA na całym świecie. Grupa Azoty Zakłady Azotowe Puławy SA dysponuje stosowanym w tym procesie czynnikiem utleniającym, którym jest HNO_3 , a także NH_3 , który jest wykorzystywany do neutralizacji kwasowych produktów reakcji. Te komponenty są kluczowe dla skutecznego i efektywnego przebiegu procesu produkcji AA. W ramach tego procesu C-OL może być utleniany do AA z wysoką selektywnością, wynoszącą 95%, przy niemal 100-proc. konwersji. Większe

rozwoju produkcji AA w kraju. The Grupa Azoty Zakłady Azotowe Puławy SA site offers at least three potential raw material sources for AA production (Fig. 1).

The first obvious synthesis pathway for AA involves using a mixture of C-ON and C-OL. According to current knowledge, economically justified oxidation of the C-OL and C-ON mixture is only feasible with HNO_3 as the oxidizing agent. This is a widely used and commercially viable solution for AA production plants worldwide. Grupa Azoty Zakłady Azotowe Puławy SA has the oxidizing agent used in this process, HNO_3 , as well as NH_3 , which is used to neutralize the acidic reaction products. These components are crucial for the effective and efficient AA production process. In this process, C-OL can be oxidized to AA with a high selectivity of 95% and almost 100% conversion. Greater challenges arise when oxidizing C-ON, where achieving a selectivity of 85% is possible, with 100% conversion. An important aspect of comparing the oxidation processes of C-OL and C-ON is the reaction stoichiometry. To produce 10000 t of AA, 6850 t of C-OL and 15680 t of 55% HNO_3 are needed. Using C-ON as the raw material requires 6720 t of C-ON and 11760 t of 55% HNO_3 . However, these calculations do not account for the reaction's selectivity to AA. In fact, more HNO_3 is needed due to its conversion to by-products like glutaric acid (GA), succinic acid (BA), and CO_2 .

A partial solution to the problem of relatively low selectivity could be using the reaction pathway 2 (Fig. 1). Currently, at the Puławy plant, the C-ON/C-OL mixture is separated in the Cyklopol installation, then C-OL is directed to the dehydrogenation installation, where high-purity C-ON is obtained and subsequently

wyzwania pojawiają się przy utlenianiu C-ON, gdzie możliwe jest osiągnięcie selektywności ok. 85%, przy jednoczesnej konwersji na poziomie 100%. Ważnym aspektem w porównaniu procesów utleniania C-OL i C-ON jest stechiometria reakcji. Zgodnie z nią w celu wytworzenia 10 tys. t AA konieczne jest wykorzystanie 6,85 tys. t C-OL oraz 15,68 tys. t 55-proc. HNO_3 . Stosując jako surowiec C-ON, należy go wykorzystać w ilości 6,72 tys. t oraz 11,76 tys. t 55-proc. HNO_3 . W obliczeniach tych nie uwzględniono jednak selektywności reakcji do AA. W rzeczywistości konieczne jest wykorzystanie większych ilości HNO_3 , ze względu na konwersję cykloheksanonu do produktów ubocznych, takich jak kwas glutarowy (GA), bursztynowy (BA) lub CO_2 .

Częściowym rozwiązaniem problemu relatywnie niskiej selektywności może być wykorzystanie ścieżki reakcyjnej 2 (rys. 1). Obecnie na terenie zakładu w Puławach mieszanina C-ON/C-OL jest rozdzielana w instalacji Cyklopol, następnie C-OL jest kierowany do instalacji odwodornienia, w której otrzymuje się C-ON o wysokiej czystości, następnie przetwarzany do kaprolaktamu. Możliwa koncepcja zakłada wykorzystanie C-OL do produkcji AA poprzez jego utlenianie za pomocą HNO_3 . Problemem związanym z procesem produkcji AA wg ścieżek 1 oraz 2 są istniejące uwarunkowania środowiskowe, zwłaszcza związane z emisją gazów odpadowych. Ten problem występuje zarówno w etapie utleniania mieszaniny (C-ON/C-OL), jak i wytwarzania HNO_3 . Jak wykazują liczne raporty środowiskowe, emisja NO_x , które są gazami cieplarnianymi, ma negatywny wpływ na środowisko¹¹. Kontrola i zmniejszenie tych emisji stanowią wyzwanie w kontekście zrównoważonej produkcji chemicznej. Unia Europejska wprowadziła więc regulacje dotyczące emisji gazów cieplarnianych w ramach swojej polityki proekologicznej. Firmy, które przekraczają określone limity emisji podlegają karom finansowym, a także innym środkom prawnym mającym na celu zniechęcanie ich do nadmiernej emisji tych gazów. W związku z tym rozwój technologii produkcji AA z wykorzystaniem HNO_3 w krajach UE wydaje się być nieuzasadniony. Dlatego też, w kontekście postępującej świadomości ekologicznej, przemysł chemiczny zmuszony jest rozwijać nowe technologie i procesy, które minimalizują negatywny wpływ na środowisko, w tym ograniczają emisję gazów odpadowych.

Zastąpienie nieekologicznego czynnika utleniającego, jakim jest kwas azotowy(V), powietrzem wydaje się szczególnie korzystne ze względu na dostępność powietrza, niską cenę i neutralny wpływ na środowisko. Eliminacja emisji szkodliwych gazów, takich jak NO_x , które są generowane podczas użycia HNO_3 , przyczynia się do bardziej zrównoważonej produkcji chemicznej. Koncepcję tę przedstawiono na ścieżce numer 3.

Dotychczas opisane w literaturze reakcje utleniania C-ON powietrzem prowadzono najczęściej w temp. 80–100°C pod ciśnieniem 0,1–1,5 MPa w kwasie octowym (AcOH) jako rozpuszczalniku, z użyciem soli metali przejściowych jako

processed into caprolactam. A possible concept involves using C-OL for AA production by oxidizing it with HNO_3 . The problem with the AA production process according to pathways 1 and 2 is existing environmental conditions, especially related to greenhouse gas emissions. This issue occurs both in the oxidation stage of the C-ON/C-OL mixture and in the HNO_3 production. Numerous environmental reports show that NO_x emissions, which are greenhouse gases, have a negative impact on the environment¹¹. Controlling and reducing these emissions is a challenge in the context of sustainable chemical production. The European Union has introduced regulations on greenhouse gas emissions as part of its pro-ecological policy. Companies exceeding specific emission limits are subject to financial penalties and other legal measures aimed at discouraging excessive emissions. Consequently, developing AA production technology using HNO_3 in EU countries seems unjustified. Therefore, in the context of increasing environmental awareness, the chemical industry must develop new technologies and processes that minimize negative environmental impacts, including reducing greenhouse gas emissions.

Replacing the non-ecological oxidizing agent, nitric(V) acid, with air appears particularly advantageous due to its availability, low cost, and neutral environmental impact. Eliminating emissions of harmful greenhouse gases such as NO_x generated during HNO_3 use contributes to more sustainable chemical production. This concept is presented in pathway 3.

So far, C-ON air oxidation reactions described in the literature have typically been conducted at 80–100°C, under a pressure of 0.1–1.5 MPa, in acetic acid (AcOH) as a solvent, with transition metal salts as catalysts⁹. However, there are no reports of this technology being implemented on an industrial scale, likely due to unaccepted selectivity to AA (60–70%) and the need for significant amounts of complex and often unavailable catalytic systems. Grupa Azoty Zakłady Azotowe Puławy SA, however, has C-ON as a potential raw material for AA production, and thanks to advanced R&D capabilities and collaboration with scientific units, it is possible to develop new technology effectively utilizing air as an oxidizer. Implementing such a solution could not only improve production economics but also significantly contribute to environmental protection, consistent with current trends and ecological regulations. Therefore, developing and implementing technology using air as an oxidizing agent in AA production is a necessity to maintain market competitiveness and meet sustainable development requirements. A breakthrough technology, through optimizing reaction conditions and using modern catalysts, would allow obtaining high-quality AA with satisfactory selectivity.

katalizatorów⁵). Brak jest jednak doniesień o wdrożeniu tego typu technologii na skalę przemysłową, co najprawdopodobniej wynika ze zbyt niskiej selektywności do AA (60–70%) oraz konieczności stosowania znacznych ilości złożonych i często trudno dostępnych systemów katalitycznych. Grupa Azoty Zakłady Azotowe Puławy SA dysponuje jednakże C-ON jako potencjalnym surowcem do wytwarzania AA, a dzięki zaawansowanym możliwościom badawczo-rozwojowym oraz współpracy z jednostkami naukowymi możliwe jest opracowanie nowej technologii, która będzie skutecznie wykorzystywać powietrze jako utleniacz. Wprowadzenie takiego rozwiązania może nie tylko poprawić ekonomię produkcji, ale także w znaczący sposób przyczynić się do ochrony środowiska naturalnego, co jest zgodne z obecnymi trendami i regulacjami ekologicznymi. Tym samym, rozwój i wdrożenie technologii wykorzystującej powietrze jako utleniacz w procesie produkcji AA jest ze wszech miar uzasadnione. Pozwoli to na utrzymanie konkurencyjności na rynku oraz sprostanie wymaganiom dotyczącym zrównoważonego rozwoju. Przełomowa technologia dzięki optymalizacji warunków reakcji oraz zastosowaniu nowoczesnych katalizatorów pozwoliłaby na uzyskanie zadowalającej selektywności do AA o wysokiej jakości.

Opis opracowanej technologii i osiągnięte rezultaty

Współpraca pomiędzy Katedrą Technologii Chemicznej Organicznej i Petrochemii Politechniki Śląskiej a Grupą Azoty Zakłady Azotowe Puławy SA w zakresie badań nad otrzymywaniem AA rozpoczęła się w 2016 r. Pracownicy Uczelni od wielu lat zajmują się zagadnieniami dotyczącymi utleniania, a ich badania zaowocowały nie tylko publikacjami, ale także uzyskaniem licznych patentów, sprzedażą licencji, opracowaniem nowych technologii, w tym wdrożonych do przemysłu¹²).

Opracowanie nowej technologii otrzymywania AA poprzez utlenianie C-ON powietrzem wymagało przeprowadzenia szeroko zakrojonych badań. Kluczowymi problemami wymagającymi rozwiązania były: niska selektywność, wynosząca 60–70%, odbiór znacznych ilości ciepła oraz opracowanie metody oczyszczania surowego AA. Badania te realizowano w ramach projektu Szybka Ścieżka (POIR.01.01.01-00-0015/20) pt. „Przyjazna dla środowiska technologia otrzymywania kwasu adypinowego na drodze utleniania cykloheksanonu”, finansowanego przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju. Konwersja C-ON do AA przebiega wg mechanizmu wolnorodnikowego przez kilka równoległych i następczych etapów utleniania, co w konsekwencji prowadzi do otrzymania takich produktów ubocznych, jak GA, BA i kwas 6-hydroksykapronowy oraz wielu innych produktów w mniejszych ilościach. Koncepcja badań nad nową technologią zakładała opracowanie układu katalitycznego o wysokiej aktywności i selektywności, który umożliwi przebieg reakcji w niskiej temperaturze

Description of the developed technology and achieved results

The collaboration between the Department of Organic Chemical Technology and Petrochemistry at Silesian University of Technology and Grupa Azoty Zakłady Azotowe Puławy SA on research for the AA production began in 2016. For many years, university researchers have focused on oxidation-related issues, resulting in numerous publications, patents, license sales, and the development of new technologies¹².

Developing a new technology for producing AA through the oxidation of C-ON with air required an extensive study. The key problems to be solved included: low AA selectivity ranging from 60–70%, the management of significant heat quantities, and the development of a method for purifying crude AA. These studies were carried out within the “Fast Track” project (POIR.01.01.01-00-0015/20) titled “Environmentally Friendly Technology for the Production of Adipic Acid through Cyclohexanone Oxidation”, funded by the National Centre for Research and Development. The conversion of C-ON to AA follows a free radical mechanism through several parallel and subsequent oxidation stages, resulting in by-products such as GA, BA, 6-hydroxycaproic acid, and many others in smaller quantities. The research concept aimed to develop a catalytic system with high activity and selectivity that would allow the radical reaction to occur at low temperatures and limit the rate of undesired side reactions.

Oxidation reactions are highly exothermic processes regardless of the oxidizing agent used. The heat of the oxidation reaction of the C-ON/C-OL mixture to AA using HNO₃ is 6280 kJ/kg, thus the industrial process is conducted in reactors with an extensive heat exchange surface, which tends to become clogged with crystallized AA, potentially leading to loss of temperature control. In the case of C-ON oxidation to AA with air, the transformation heat is higher, amounting to 7489 kJ/kg. The actual heat of C-ON oxidation largely depends on the reaction's selectivity. For instance, the heat of C-ON oxidation to GA and BA is significantly higher, amounting to 13673 kJ/kg and 20269 kJ/kg, respectively. Therefore, developing an effective heat removal method was one of the key tasks undertaken by the team.

The simplified schematic diagram of the C-ON to AA oxidation process developed by Silesian University of Technology and Grupa Azoty Zakłady Azotowe Puławy SA is shown in Fig. 2. The process comprises four stages: (i) Feedstock preparation node, (ii) Reaction node, (iii) Solvent separation node, (iv) AA separation and purification node.

The feedstock preparation node involves preparing a premix consisting of acetic acid (AcOH), raw material, initiator, and catalysts. The proportion of raw material to solvent is a crucial parameter, as the amount of AcOH

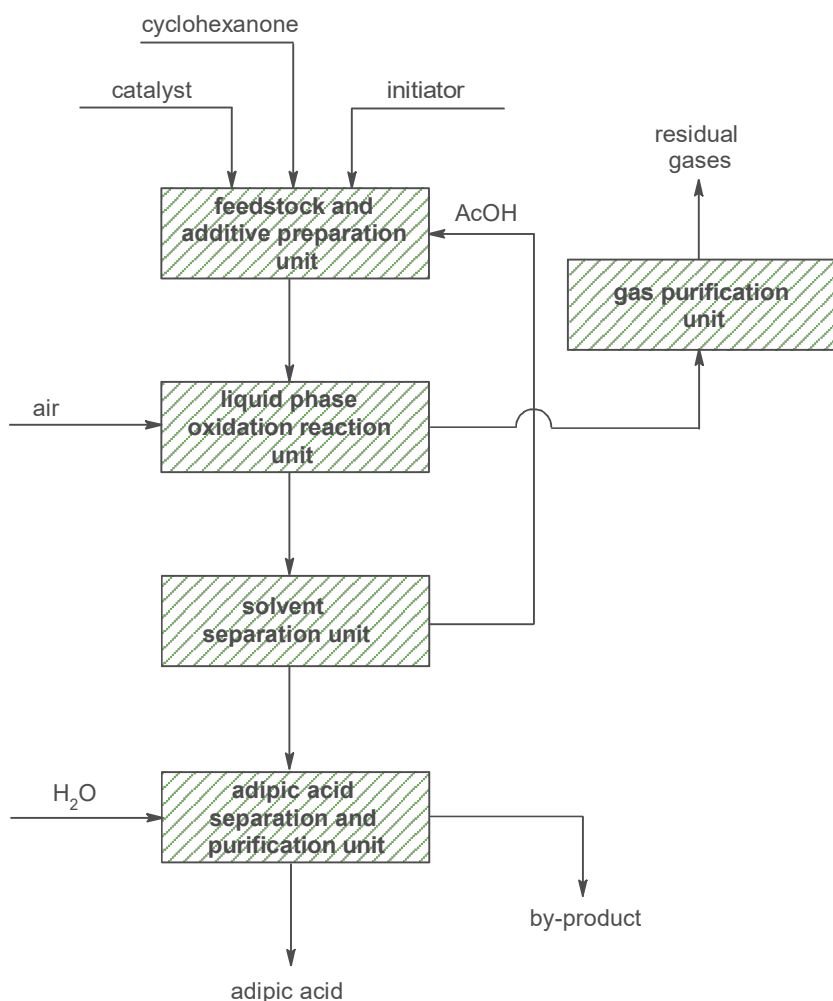


Fig. 2. Simplified flow-sheet of adipic acid production

Rys. 2. Uproszczony schemat wytwarzania kwasu adypinowego

i ograniczy szybkość niepożądanych reakcji prowadzących do produktów ubocznych.

Reakcje utleniania są procesami silnie egzotermicznymi niezależnie od doboru czynnika utleniającego. Ciepło reakcji utleniania mieszaniny C-ON/C-OL do AA za pomocą HNO_3 wynosi 6280 kJ/kg, dlatego przemysłowy proces prowadzi się w reaktorach z rozbudowaną powierzchnią wymiany ciepła, która ma tendencje do zarastania wykryształowanym AA, co w konsekwencji może prowadzić do utraty kontroli nad temperaturą procesu. W przypadku utleniania C-ON do AA powietrzem ciepło przemiany jest wyższe i wynosi 7489 kJ/kg. Rzeczywiste ciepło utleniania C-ON w dużym stopniu zależy od selektywności reakcji. Przykładowo, ciepło utleniania C-ON do GA i BA jest znacząco wyższe i wynosi odpowiednio 13 673 kJ/kg oraz 20 269 kJ/kg. W związku z tym opracowanie efektywnego sposobu odbioru ciepła było jednym z kluczowych zadań realizowanych przez zespół badawczy.

used affects the homogeneity of the reaction mixture by dissolving the resulting product (AA), which is a solid. Figure 3 shows the solubility curve of AA in $\text{AcOH}^{(3)}$ depending on temperature. As the curve indicates, the solubility of AA in AcOH increases exponentially with temperature, though it is low at lower temperatures. For example, at 40°C and 60°C, 1 kg of AA dissolves in 11.5 and 5.2 L of AcOH, respectively. Moreover, the amount of solvent used must ensure optimal density and viscosity of the mixture, which affects mixing and heat removal. Additionally, partial evaporation of the solvent constitutes one of the heat removal methods.

Figure 4 presents the schematic of the laboratory prototype built at Silesian University of Technology for continuous C-ON oxidation to AA. The reaction node consists of a cascade of two pressure reactors. The first reactor, with a volume of 10 L, is connected to the second 5-liter reactor, allowing AA production with a yield of 10.9 kg AA/day. Air is introduced into the reactors via sparging, with a flow rate adjusted so that the oxygen concentration in the off-gases is below the explosion limit in the AcOH mixture. In the first reactor, C-ON conversion reaches 90%, while in the second reactor, conversion exceeds 99%. Parameters such as pressure and temperature in the first reactor are slightly lower. This process allows obtaining AA with a yield of 86%. Heat from the reactors is removed conductively using an internal cooler and jacket, and non-conductively through partial solvent evaporation. Figure 5 shows the conversion rate of C-ON and the formation rates of AA,

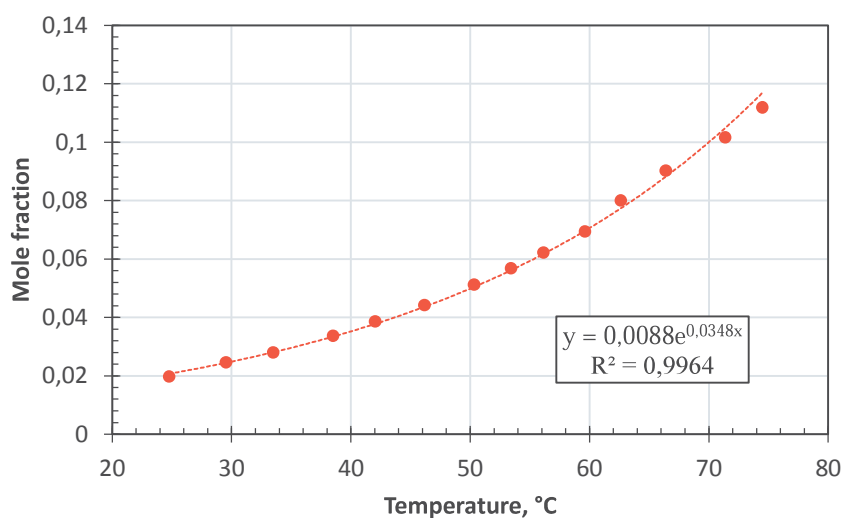


Fig. 3. Adipic acid solubility in acetic acid

Rys. 3. Rozpuszczalność kwasu adypinowego w kwasie octowym

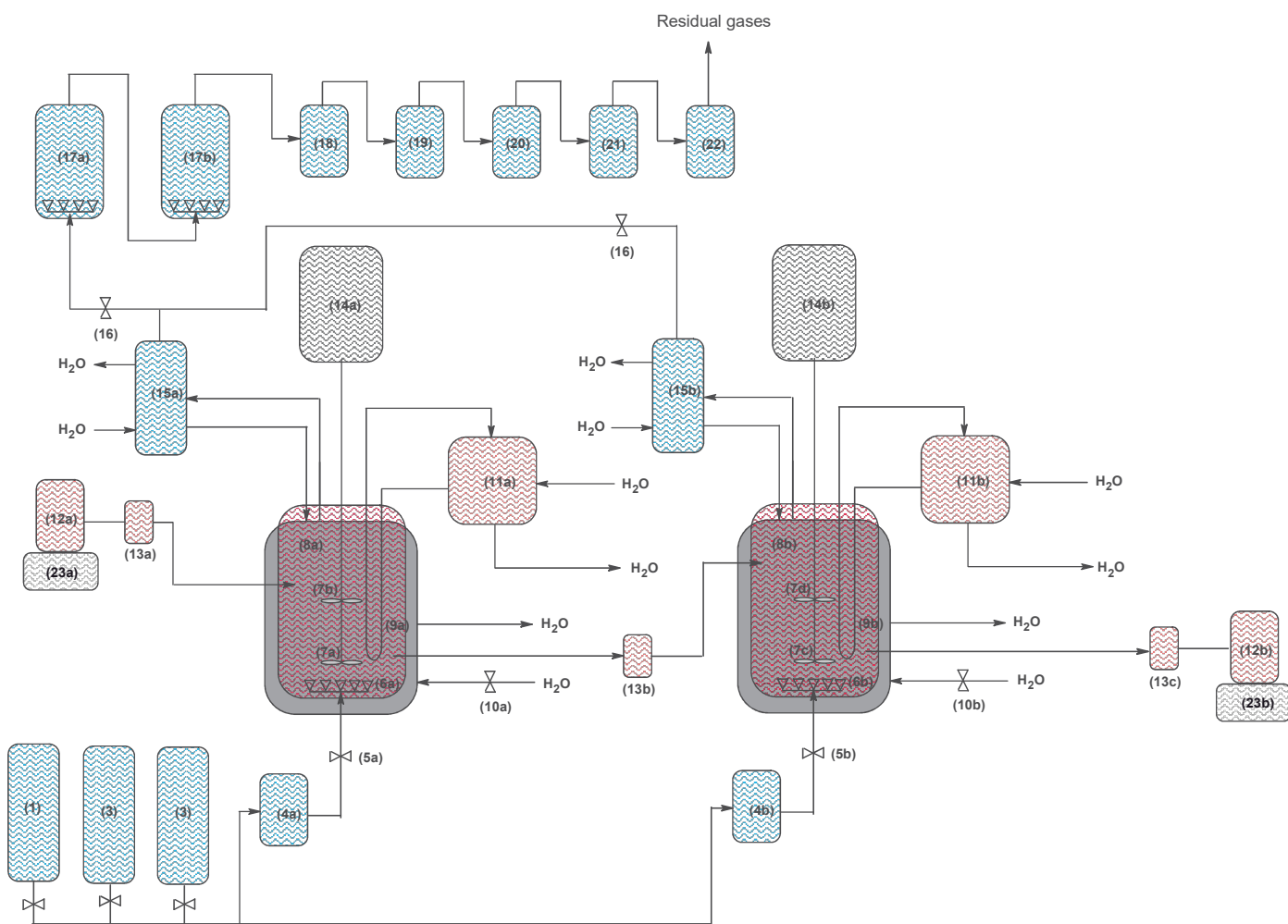


Fig. 4. Prototype installation diagram (reaction section); (1) air cylinder, (2) oxygen cylinder, (3) nitrogen cylinder, (4) mass flow controller, (5) automatic pressure valve, (6) sparger, (7) turbine stirrer, (8) pressure reactor, (9) internal cooler, (10) automatic cooling water valve, (11) thermostat with cryostat, (12) tank, (13) pump, (14) stirrer motor, (15) reflux condenser, (16) automatic valve, (17) exhaust gas scrubber, (18) O₂ analyzer, (19) CO analyzer, (20) CO₂ analyzer, (21) NO analyzer, (22) NO₂ analyzer

Rys. 4. Schemat instalacji prototypowej (węzeł reakcyjny); (1) butla z powietrzem, (2) butla z tlenem, (3) butla z azotem, (4) regulator przepływu, (5) automatyczny zawór ciśnieniowy, (6) bełkotka, (7) mieszadło turbinowe, (8) reaktor ciśnieniowy, (9) chłodnica wewnętrzna, (10) automatyczny zawór wody chłodzącej, (11) termostat z kriostatem, (12) zbiornik, (13) pompa, (14) silnik mieszadła, (15) chłodnica zwrotna, (16) zawór, (17) płuca gazów odlotowych, (18) analizator O₂, (19) analizator CO, (20) analizator CO₂, (21) analizator NO, (22) analizator NO₂

Na rys. 2 przedstawiono uproszczony schemat ideowy procesu utleniania C-ON do AA wg technologii opracowanej przez Politechnikę Śląską oraz Grupę Azoty Zakłady Azotowe Puławy SA. Proces obejmuje cztery etapy: (i) węzeł przygotowania surowca, (ii) węzeł reakcyjny, (iii) węzeł separacji rozpuszczalnika oraz (iv) węzeł separacji i oczyszczania AA.

Węzeł przygotowania surowca obejmuje przygotowanie premiksu, składającego się z AcOH, surowca, inicjatora oraz katalizatorów. Stosunek surowca do rozpuszczalnika to kluczowy parametr, gdyż ilość użytego AcOH wpływa na homogeniczność mieszaniny reakcyjnej poprzez rozpuszczenie powstającego produktu (AA), który jest ciałem stałym. Na rys. 3 przedstawiono wykres rozpuszczalności AA w AcOH⁽¹³⁾ w zależności od temperatury. Jak wynika z wykresu, rozpuszczalność AA w AcOH rośnie wykład-

GA, and BA over time. As shown, the conversion rate of C-ON and the formation of the main reaction products are high. However, for safety reasons, the reaction rate is controlled by adjusting the air flow rate, ensuring low oxygen concentration in the off-gases and controlled heat removal from the reactors.

The oxidation product is directed to the separation node, where partial solvent evaporation results in 98% AcOH. Subsequently, AcOH is purified from water to over 99% purity through rectification and returned to the feedstock preparation node. The concentrated product undergoes crystallization, resulting in crude AA with a purity of 97% and a melting point of 149.4–151.6°C. The main impurities in AA are AcOH and GA. The preliminarily purified AA is further crystallized from water, resulting in purified AA characterized in Table.

niczo ze wzrostem temperatury, jednak w niskich temperaturach jest niewielka. Przykładowo, w temp. 40 i 60°C 1 kg AA rozpuszcza się w odpowiednio 11,5 i 5,2 L AcOH. Ponadto, ilość użytego rozpuszczalnika musi zapewnić optymalną gęstość i lepkość mieszaniny, co wpływa na mieszanie i odbiór ciepła. Dodatkowo, częściowe odparowanie rozpuszczalnika stanowi jeden ze sposobów odbioru ciepła z procesu.

Na rys. 4 przedstawiono schemat wybudowanego na Politechnice Śląskiej laboratoryjnego prototypu instalacji do ciągłego prowadzenia procesu utleniania C-ON do AA. Węzeł reakcyjny składa się z kaskady dwóch reaktorów ciśnieniowych. Pierwszy reaktor o pojemności 10 L, połączony z drugim 5-litrowym reaktorem, umożliwia otrzymanie AA z wydajnością 10,9 kg/dobę. Powietrze jest wprowadzane do reaktorów poprzez barbotaż, z tak dobranym przepływem, aby stężenie tlenu w gazach odlotowych było poniżej granicy wybuchowości, w mieszaninie z AcOH. W pierwszym reaktorze C-ON ulega konwersji w 90%, a w drugim reaktorze konwersja przekracza 99%. Ciśnienie i temperatura w pierwszym reaktorze są nieco niższe. Proces ten pozwala uzyskać AA z wydajnością 86%. Ciepło z reaktorów jest odprowadzane przeponowo za pomocą wewnętrznej chłodnicy i płaszczu oraz bezprzeponowo poprzez częściowe odparowanie rozpuszczalnika. Na rys. 5 przedstawiono szybkość konwersji C-ON oraz powstawania AA, GA i BA w czasie. Jak wynika z rysunku szybkość konwersji C-ON oraz wytwarzania produktu reakcji jest duża. Jednakże w opracowanych warunkach, ze względów bezpieczeństwa, szybkość reakcji jest kontrolowana poprzez dobór natężenia przepływu powietrza. Takie rozwiązanie umożliwia uzyskanie niskiego stężenia tlenu w gazach odlotowych oraz kontrolowany odbiór ciepła z reaktorów.

Produkt utleniania jest kierowany do węzła separacji obejmującego częściowe odparowanie rozpuszczalnika, w wyniku czego otrzymuje się roztwór AA w AcOH o stężeniu 98%. Kolejno AcOH jest oczyszczany z wody do czystości powyżej 99% za pomocą rektyfikacji i zwracany do węzła przygotowania surowca. Zatężony produkt poddaje się krystalizacji, w wyniku której otrzymuje się surowy AA o czystości 97% i temperaturze topnienia 149,4–151,6°C. Głównym zanieczyszczeniem AA jest AcOH oraz GA. Kolejno, wstępnie oczyszczony AA poddaje się krystalizacji z wody i otrzymuje się oczyszczony AA, który scharakteryzowano w tabeli.

Podsumowanie

W ramach badań opracowano nowy, przyjazny dla środowiska sposób utleniania cykloheksanonu (C-ON) do kwasu adypinowego (AA) z wykorzystaniem powietrza jako czynnika utleniającego. Przeprowadzone badania nad doбором nowego układu katalitycznego oraz korzystnych warunków prowadzenia procesu utleniania umożliwiły opracowanie

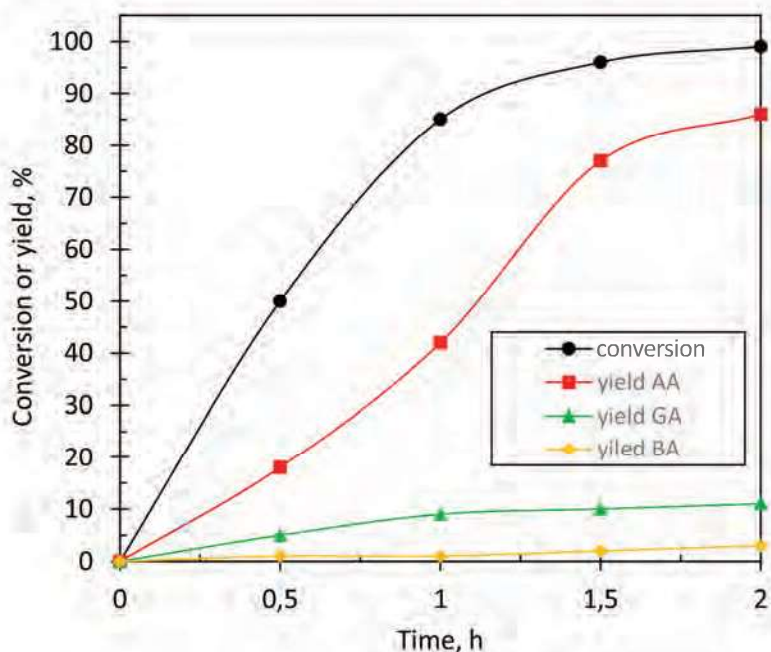


Fig. 5. The course of the C-ON oxidation reaction in a periodic manner

Rys. 5. Przebieg reakcji utleniania C-ON w sposób okresowy

Table. Properties of the obtained product

Tabela. Właściwości otrzymanego produktu

Property/Właściwość	Unit/Jednostka	Value/Wartość
Melting point/Temperatura topnienia	°C	151.4–152.8
Glutaric acid content/Zawartość kwasu glutarowego	%	0.0
Succinic acid content/Zawartość kwasu bursztynowego	%	0.0
Water content/Zawartość wody	%	0.2
Acetic acid content/Zawartość kwasu octowego	%	0.0
Co content/Zawartość Co	ppm	< 0.1
Mn content/Zawartość Mn	ppm	< 0.1
Color/Barwa	APHA scale/skala APHA	31
Acid number/Liczba kwasowa	mg KOH/g	698.3

Conclusions

The research developed a new, environmentally friendly method for oxidizing cyclohexanon (C-ON) to adipic acid (AA) using air as the oxidizing agent. The studies on selecting a new catalytic system and favorable conditions for the oxidation process led to the development of a continuous process, achieving an 86% yield of AA with 100% conversion of the raw material. A significant achievement is the 95% reduction in the amount of nitric acid (V) (HNO_3) required in the process and a 99% reduc-

cowanie procesu realizowanego w sposób ciągły i uzyskanie 86-proc. wydajności AA przy 100-proc. konwersji surowca. Znaczącym osiągnięciem jest zmniejszenie ilości wymaganego w procesie kwasu azotowego(V) (HNO_3) o 95% oraz zmniejszenie emisji tlenku diazotu (N_2O) o 99% w porównaniu z dotychczas stosowanymi metodami przemysłowymi.

Nowatorskie rozwiązania inżynieryjne i chemiczne pozwoliły na minimalizację wahań temperatury w procesie utleniania do zaledwie 2°C oraz na utrzymanie stężenia tlenu w gazach resztkowych poniżej dolnej granicy wybuchowości. W rezultacie, produkcja kwasu adypinowego jest nie tylko bardziej zrównoważona i ekologiczna, ale również bezpieczniejsza. Wyniki badań zostały potwierdzone na prototypie laboratoryjnym zbudowanym na Politechnice Śląskiej, gdzie uzyskano wydajność AA równą 10,9 kg/dobę.

Opracowana technologia ma potencjał do konkurencji z obecnie stosowanymi metodami przemysłowymi, które wykorzystują kwas azotowy(V) jako utleniacz. Chociaż nowa technologia charakteryzuje się mniejszą wydajnością AA i dłuższym czasem utleniania, jej główną zaletą jest znaczące ograniczenie stosowania HNO_3 . Przekłada się to na niższe koszty zakupu surowców, zmniejszenie ilości odpadów oraz eliminację konieczności neutralizacji nieprzereagowanego kwasu azotowego amoniakiem. Rozwój nowych technologii zgodnych z zasadami zielonej chemii i spełniających wymagania środowiskowe ustalone przez Parlament Europejski jest kluczowy dla przyszłości przemysłu chemicznego w Europie.

Projekt współfinansowany przez Unię Europejską ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego w ramach Programu Inteligentny Rozwój. Projekt realizowany w ramach konkursu Narodowego Centrum Badań i Rozwoju „Szybka Ścieżka 1_2020”, nr umowy POIR.01.01.01-00-0015/20-00.

tion in nitrous oxide (N_2O) emissions compared to industrial methods.

Innovative engineering and chemical solutions allowed for minimizing temperature fluctuations in the oxidation process to just 2°C and maintaining the oxygen concentration in residual gases below the lower explosion limit. As a result, the production of AA is not only more sustainable and environmentally friendly but also safer. The research results were confirmed on a laboratory prototype built at the Silesian University of Technology, where a yield of 10.9 kg of AA per day was achieved.

The developed technology has the potential to compete with currently used industrial methods that use nitric(V) acid as an oxidizing agent. Although the new technology is characterized by lower yields to AA and longer oxidation times, its main advantage is the significant reduction in HNO_3 usage. This translates into lower raw material costs, reduced waste, and the elimination of the need to neutralize unreacted nitric acid with ammonia. The development of new technologies in line with the principles of green chemistry and meeting environmental requirements set by the European Parliament is crucial for the future of the chemical industry in Europe.

The project was co-financed by the European Union from the European Regional Development Fund under the Intelligent Development Program. The project was implemented as part of the National Center for Research and Development competition “Fast Track 1_2020”, contract number POIR.01.01.01-00-0015/20-00.

Received/Otrzymano: 13-08-2024

Reviewed/Zrecenzowano: 17-08-2024

Accepted/Zaakceptowano: 19-08-2024

Published/Opublikowano: 21-10-2024

REFERENCES/LITERATURA

- [1] D. Lisicki, G. Dobras, B. Orlińska, J. Zawadiak, *Przem. Chem.* 2017, **97**, No. 7, 1485.
- [2] J. Rios, J. Lebeau, T. Yang, S. Li, M.D. Lynch, *Green Chem.* 2021, **23**, 3172.
- [3] D. Lisicki, B. Orlińska, A.A. Marek, J. Bińczak, K. Dziuba, T. Martyniuk, *Materials* 2023, **16**, 298.
- [4] B. Cornils, P. Lappe [in:] *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2005.
- [5] D. Lisicki, B. Orlińska, T. Martyniuk, K. Dziuba, J. Bińczak, *Materials* 2023, **16**, 5722.
- [6] Task Force on National Greenhouse Gas Inventories. *Good practice guidance and uncertainty management in national greenhouse gas inventories*; https://www.ipcc-nggip.iges.or.jp/public/gp/english/3_Industry.pdf, access July 11, 2024.
- [7] Anonim, *Market research future*; <https://www.marketresearchfuture.com/reports/adipic-acid-market-5479>, access July 11, 2024.
- [8] Anonim, <http://www.archiwum.chorzowianin.pl/polska-chemia-zaczela-sie-w-chorzowie-100-lat-zakladow-azotowych,n-7219.html>, access July 11, 2024.
- [9] BN-90 6026-22, *Produkty organiczne. Kwas adypinowy techniczny*.
- [10] M. Gruszka, T. Malinowski, S. Rygiel, J. Wais, *Chemik* 2021, **66**, No. 10, 1083.
- [11] T. Anderson, M. DuBuisson, C. Ebert, H. Raven, *Adipic acid production project protocol*, version 1.0, 2019.
- [12] J. Zawadiak, A.A. Marek, T. Piotrowski, D. Lisicki, B. Orlińska, Ł. Krystofik, M. Zakarzecki, *Przem.Chem.* 2022, **101**, No. 7, 418.
- [13] L. Fan, P. Ma, Z. Xiang, *Chinese J. Chem. Eng.* 2007, **15**, No. 1, 110.