

УДК 546.655+66.094.37:547.594.3+001.891:51

С.С. Становая, канд.хим.наук,
М.И. Гвоздик, канд.техн.наук,
Х.А. Черчес, докт.хим.наук.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ
АДИПИНОВОЙ КИСЛОТЫ ПРИ КАТАЛИТИЧЕСКОМ
ЖИДКОФАЗНОМ ОКИСЛЕНИИ ЦИКЛОГЕКСАНОНА
КИСЛОРОДОМ

Адипиновая кислота широко используется для синтеза полиамидных смол и производства найлона, полиэфирных пластмасс, пластификаторов, синтетического каучука и др. Наиболее распространенным способом ее получения является окисление цик-

логексана кислородом до циклогексанола и циклогексанона в присутствии ацетатов кобальта и марганца и доокисление этих продуктов азотной кислотой до адипиновой кислоты [1]. Изыскиваются способы получения адипиновой кислоты жидкофазного окисления циклогексанола и циклогексанона путем присутствия различных катализаторов.

Нами показано, что цериевые соли насыщенных карбоновых кислот, содержащих 6-10 углеродных атомов, могут быть использованы в качестве катализаторов жидкофазного окисления уксуснокислых растворов циклогексанона кислородом [2-3]. Симплексным методом планирования эксперимента и изучением влияния на выход адипиновой кислоты температуры, характера катализатора и количества растворителя определена область оптимальных условий этого процесса. В данной работе применен экспериментально-статистический метод для определения значений параметров, при которых степень превращения циклогексанона в адипиновую кислоту максимальна.

В качестве параметра оптимизации выбрана степень превращения циклогексанона в адипиновую кислоту (y). Факторами, определяющими степень превращения циклогексанона в адипиновую кислоту, приняты: x_1 - температура процесса, $^{\circ}\text{C}$; x_2 - количество уксусной кислоты, г на 1 г циклогексанона; x_3 - концентрация катализатора, мол. %.

Опыты проводили в статических условиях в среде ледяной уксусной кислоты в присутствии каприлата церия в течение 6 ч по методике, описанной в работе [2]. Анализировали только оксидат. Определение степени конверсии циклогексанона в адипиновую кислоту проводили методом ГЖ-хроматографии [4].

Исследования показали, что зависимость степени превращения циклогексанона в адипиновую кислоту (y) от вышеперечисленных факторов носит нелинейный характер. Поэтому для описания процесса окисления выбран последовательный ортогональный план второго порядка [5-7].

Область исследования факторов сведена в табл. 1, а матрица планирования эксперимента и результаты опытов в табл. 2.

На основании экспериментальных данных, полученных при изучении влияния различных факторов на степень конверсии циклогексанона в адипиновую кислоту, приведенных в табл. 2, рассчитаны коэффициенты уравнения регрессии $y = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_3 x_3 + b_{12} x_1 x_2 + b_{13} x_1 x_3 + b_{23} x_2 x_3 + b_{11} x_1^2 + b_{22} x_2^2 + b_{33} x_3^2$.

Табл. 1. Область исследования факторов

Показатели	Независимые переменные		
	температура, °C	количество рас- творителя, г/г циклогексана	количество катали- затора, мол. %
Область исследования	100-106	0,78-1,02	0,013-0,088
Центр области исследова- ния	100	0,9	0,05
Шаг исследования	5	0,1	0,03
$x_j = +1$	105	1,0	0,08
$x_j = -1$	95	0,8	0,05
$x_j = +1,22$	106	1,02	0,088
$x_j = -1,22$	94	0,78	0,013

Значения этих коэффициентов соответственно равны: $b_0 = 52,36$; $b_1 = -22,8$; $b_2 = 0,69$; $b_3 = 6,64$; $b_{12} = 0,16$; $b_{13} = 3,88$; $b_{23} = 0,24$; $b_{11} = 230,4$; $b_{22} = -4,40$; $b_{33} = -16,27$.

Для оценки значимости коэффициентов уравнения регрессии определена дисперсия воспроизводимости по трем параллельным опытам в центре плана $S_{\text{воспр}} = 2,27$.

Так как для описания процесса окисления циклогексана взят композиционный ортогональный план второго порядка и менялись переменные (x), то ошибки коэффициентов уравнения регрессии различны и соответственно равны:

$$S_{b_j} = \frac{2,27}{10,92} = 0,69; \quad S_{b_{nj}} = \frac{2,27}{8} = 0,81; \quad S_{b_{ij}} = \frac{2,27}{4,31} = 1,09;$$

Значимость коэффициентов проверяли по критерию Стьюдента. Незначимыми оказались коэффициенты $b_2, b_{12}, b_{13}, b_{23}, b_{22}$. Полученное уравнение регрессии в закодированных пере-

Табл. 2. Матрица планирования эксперимента и результаты опытов

x_1	x_2	x_3	x_1	x_2	x_3	$x_1 x_2$	$x_1 x_3$	$x_2 x_3$	y
-1	1	1	0,27	0,27	0,27	-1	-1	1	71,3
1	1	1	0,27	0,27	0,27	1	1	1	18,6
-1	-1	1	0,27	0,27	0,27	1	-1	-1	69,8
1	-1	1	0,27	0,27	0,27	-1	1	-1	16,4
-1	1	-1	0,27	0,27	0,27	-1	1	-1	50,8
1	1	-1	0,27	0,27	0,27	1	-1	-1	13,6
-1	-1	-1	0,27	0,27	0,27	1	1	1	50,2
1	-1	-1	0,27	0,27	0,27	-1	-1	1	12,4
0	0	0	-0,73	-0,73	-0,73	0	0	0	85,4
+1,22	0	0	0,73	-0,73	-0,73	0	0	0	19,1
-1,22	0	0	0,73	-0,73	-0,73	0	0	0	74,9
0	+1,22	0	-0,73	0,73	-0,73	0	0	0	86,9
0	-1,22	0	-0,73	0,73	-0,73	0	0	0	85,2
0	0	+1,22	-0,73	-0,73	0,73	0	0	0	75,0
0	0	-1,22	-0,73	-0,73	0,73	0	0	0	55,8

менных имеет следующий вид:

$$y = 52,36 - 22,8 x_1 - 30,4 x_1^2 - 16,27 x_3^2.$$

Для проверки адекватности данного уравнения регрессии по критерию Фишера вычисляли остаточную дисперсию:

$$S_{\text{ост}} = 6,8; \quad F = \frac{46,29}{5,15} = 8,98.$$

Табличное значение критерия Фишера при уровне значимости $p = 0,01$ и степенях свободы $f_1 = 10$, $f_2 = 2$ равно $F_p(f_1, f_2) = 99,4$. Так как выполняется неравенство $F = 8,98 < F_p(f_1, f_2) = 99,41$, уравнение адекватно эксперименту.

Пользуясь уравнением регрессии, можно решить задачу оптимизации, т.е. определить, при каких значениях факторов x_1, x_2, x_3 получим максимальный выход y . Из того, что в уравнение регрессии не вошла переменная x_2 , следует: в районе экстремума ее влияние незначительно. Однако, анализируя данные табл. 2, видим, что при одних и тех же значениях остальных факторов больший выход y при значении $x_2 = +1$, что соответствует весовому соотношению циклогексанон: уксусная кислота 1 : 1.

Из приведенного уравнения регрессии определены экстремальные значения факторов.

Переходя к натуральному масштабу, получаем для максимального значения степени конверсии циклогексанона в адипиновую кислоту следующие значения: температура процесса окисления $98,15^\circ\text{C}$; весовое соотношение циклогексанон: уксусная кислота 1 : 1; концентрация катализатора - 0,050 мол.%.

В ы в о д ы

1. Экспериментально-статистическим методом рассчитана математическая модель процесса получения адипиновой кислоты путем жидкофазного окисления уксуснокислых растворов циклогексанона в присутствии цериевых солей насыщенных карбоновых кислот.

2. Используя математическую модель, определили значения параметров, при которых степень превращения циклогексанона в адипиновую кислоту максимальна.

Л и т е р а т у р а

1. Фурман М.С. и др. Производство циклогексанона и адипиновой кислоты окислением циклогексана. М., 1967, с. 7. 2. Черчес Х.А., Становая С.С. Цериевые соли одноосновных предельных кислот -- катализаторы жидкофазного окисления циклогексанона. - ДАН БССР, 1974, 18, №6, с. 527. 3. Черчес Х.А. и др. Способ получения адипиновой кислоты. Авт. свид. СССР № 407876. - Бюлл.изобрет., 1973, №47, с. 64. 4. Корсак И.И., Агабеков В.Е., Мицкевич И.И. К вопросу о составе продуктов окисления циклогексанона. - "Изв. АН БССР. Сер.хим.наук", 1972, №1, с.30. 5. Кафаров В.В. Методы кибернетики в химии и химической технологии. М., 1971, с. 203. 6. Гмурман В.Е. Теория вероятностей и математическая статистика. М., 1972, с. 16. 7. Налимов В.В. Применение математической статистики при анализе вещества. М., 1960, с.28