

Stanisław Jacek KOZIEŁ
 Adam ŁUKSA

EKONOMICZNE PRZESŁANKI UTYLIZACJI UBOCZNYCH PRODUKTÓW SYNTEZY CHEMICZNEJ – PRODUKCJA KAPROLAKTAMU

Wytwarzanie cykloheksanonu z benzenu ma istotne znaczenie w Polskiej Wielkiej Syntezie Chemicznej. Jest on jednym z pierwszych etapów wytwarzania kaprolaktamu. Największy udział w produkcji kaprolaktamu w Polsce i na świecie ma mieszanina cykloheksanol-cykloheksanon z uwodornionego benzenu, 90% światowego produktu oparte jest na tej właśnie metodzie. Wyeliminowanie produktów ubocznych jest niemożliwe. Natomiast ważne znaczenie dla ekonomiki tych procesów ma ich ilość oraz sposób wykorzystania. Istnieją dwie metody na rozwiązywanie tych problemów. Pierwszą z nich jest ograniczanie powstawania. Drugą racjonalne ich wykorzystanie. W opracowaniu skupiono się na opisanie metod utylizacji w odniesieniu do ekonomii i ogólnych kosztów wytwarzania produktów. Opisano surowce, produkty uboczne i odpadowe oraz miejsca ich powstawania w procesie. Dobrano kompozycje z produktów ubocznych umożliwiające sporządzenie takiego składu paliwa, na bazie MEAKu, przedgonu alkoholowego i pogonów podestylacyjnych które stanowią mogą tzw. paliwa alternatywne w stosunku do węgla oraz oleju opałowego. Przedstawiono wykorzystywane obecnie metody utylizacji produktów ubocznych, oraz zaproponowano ich nowy kierunek zagospodarowania. Wykorzystanie wysokokalorycznych właściwości produktów ubocznych utleniania i skomponowanych z nich mieszanin w celu podniesienia kaloryczności składu wsadu z odwodnionych osadów przemysłowych, przeznaczonego do utylizacji metodami termicznymi. Poszukiwanie nowych rozwiązań w tych dziedzinach wymuszają obecnie zmieniające się przepisy Unijne i Ministra Gospodarki w zakresie postępowania z osadami nadmiernymi z oczyszczalni przemysłowych i komunalnych. Umiejętne postępowanie z produktami ubocznymi i odpadowymi (UiO) może a nawet musi przynieść wymierne efekty ekonomiczne, w postaci obniżenia kosztów produkcji wyrobów chemicznych, między innymi tworzywowego kaprolaktamu. Temat opracowania nie został wyczerpany, ponieważ produkty uboczne posiadają ogromny potencjał do wykorzystania w przyszłości.

Słowa kluczowe: odpady chemiczne, cykloheksan, cykloheksanon, MEK, MEAK, przedgon alkoholowy, pogony podestylacyjne, odwodnione osady, utylizacja, tańszy kaprolaktam

¹ Autor do korespondencji / corresponding author: Stanisław Jacek Kozieł, Uniwersytet Technologiczno-Humanistyczny w Radomiu im. Kazimierza Pułaskiego Wydział Materiałoznawstwa, Technologii i Wzornictwa, Katedra Materiałów Organicznych ; tel. 500066910; jacek.koziel@orange.pl

² Adam Łuksa, Uniwersytet Technologiczno-Humanistyczny w Radomiu im. Kazimierza Pułaskiego Wydział Materiałoznawstwa, Technologii i Wzornictwa, Katedra Materiałów Organicznych, ul. Akademicka 4/3, 26-600 Radom; tel. 601 332 753; luksaadam@tlen.pl

1. Wprowadzenie

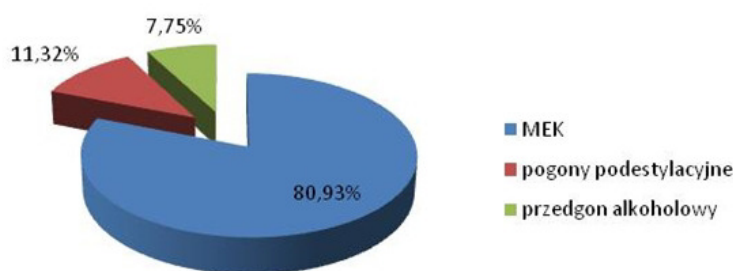
Cykloheksanon jest substancją będącą półproduktem w procesach wytwarzania monomeru wykorzystywanego przy produkcji tworzywowego kaprolaktamu (poliamidu 6 PA6) [1]. Największy udział w produkcji cykloheksanonu pochodzi z uwodornienia benzenu, 90% światowego produktu oparte jest na tej właśnie metodzie. Całkowite wyeliminowanie produktów ubocznych przy procesach wytwarzania cykloheksanonu jest niemożliwe. Wobec powyższego ważne znaczenie dla ekonomiki tych procesów ma ich ilość oraz sposób wykorzystania. Istnieją dwie metody na rozwiązywanie tych problemów. Pierwszą z nich jest ograniczanie powstawania. Drugą racjonalne ich wykorzystanie. Ma to wymierne efekty ekonomiczne przy produkcji cykloheksanonu a następnie kaprolaktamu z niego.

2. Proces i surowce

Przemysłowy proces utleniania cykloheksanu prowadzi się w celu otrzymania mieszaniny cykloheksanolu i cykloheksanonu, z której otrzymuje się cykloheksanon. Taka metoda posiada podstawowy mankament jakim jest mała wydajność. Oznacza to, że z benzenu wykorzystywanego do syntezy, otrzymuje się mało produktu końcowego - cykloheksanonu. Natomiast powstają w znacznych ilościach produkty uboczne i odpadowe. Powstają one w reakcjach utleniania cykloheksanu, destylacji bezwodnej mieszaniny cykloheksanonu i cykloheksanolu. Procentowy sumaryczny udział poszczególnych produktów ubocznych przedstawia wykres na ilustracji poniżej.

Mieszanina estrów i kwasów MEK (Rys.1.) jest odpadem powstającym w reakcjach utleniania cykloheksanu. MEK jest mieszaniną palnych produktów w którego skład wchodzi kwas organiczne, estry tych kwasów i alkoholi takie jak:

- hydrokwasy:
 - kwas hydroksykapronowy wolny i związany w estrach;



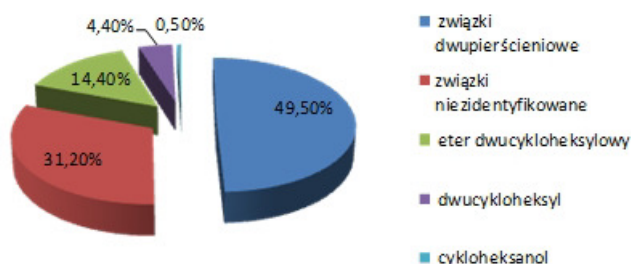
Rys. 1. Procentowy udział produktów ubocznych

Fig. 1. Percentages of by-products

- kwasy dwukarboksylowe:
 - kwas glutarowy,
 - kwas adypinowy,
 - kwas bursztynowy;
- kwasy jednokarboksylowe:
 - walerianowy,
 - kapronowy;
- estry kwasów dwukarboksylowych i jednokarboksylowych utworzone z kwasem ϵ -hydroksykapronowym;
- oligomery powstałe w wyniku reakcji kondensacji;
- substancje smoliste, nienasycone kwasy żywiczne i ich estry o ciężarze cząsteczkowym dochodzącym do 500 i szereg niezidentyfikowanych związków oraz woda w ilości zależnej od stopnia odwodnienia MEK-u.

Mimo wieloletnich badań nad składem tej złożonej mieszaniny, poza głównymi grupami związków nie udało się w pełni rozszyfrować składu MEK-u [2].

Pogony podestylacyjne są mieszaniną wielocząsteczkowych związków organicznych (Rys.2.) i tworzą produkt uboczny stanowiący pozostałość podestylacyjną cykloheksanonu i cykloheksanolu. Głównym składnikiem są związki dwupierścieniowe pochodne cykloheksanonu i cykloheksanolu, eter dwucykloheksylowy i cykloheksanol [3].



Rys. 2. Procentowy udział związków organicznych w pogonach podestylacyjnych

Fig. 2. Percentage graph of the organic compounds in the distillation tails

3. Zagospodarowanie produktów ubocznych

Dla ekonomiki procesu bardzo duże znaczenie ma ograniczenie ilości powstających produktów ubocznych. Mimo że posiadają one znaczną wartość handlową to w ogólnym rozrachunku ekonomicznym i procesowym są produktami niepożądanymi.

Produkcja cykloheksanonu liczona w skali dziesiątek tysięcy metrów sześciennych w skali roku pociąga za sobą wytworzenie ogromnych ilości produktów ubocznych liczonych również w tej skali, które są niepożądane ale zarazem niemożliwe do uniknięcia, dodatkowo zwiększające koszty produkcji równocześnie

śnie tworząc zbędny balast. Ze względów logistycznych wydaje się że najlepszym rozwiązaniem jest spalanie ich w stosunkowo blisko oddalonych elektrociepłowniach zakładowych i odzyskanie części kosztów surowców w postaci energii (Tab.1).

Tabela 1. Zestawienie właściwości termodynamicznych i termofizycznych wybranych paliw ciekłych na tle produktów ubocznych

Table 2. List of properties thermodynamic and thermophysical against by-products

Rodzaj paliwa	Gęstość w 20°C, g·cm ⁻³	Lepkość w 20°C, g·cm ⁻³	Temperatura krzepnięcia °C	Wartość opalowa [MJ·kg ⁻¹]	Temperatura zapłonu °C
Olej opalowy lekki	0,86	6	-20	42,6	56
Olej opalowy ciężki	0,925	38	21	39,7	148
MEAK	1,0912	16,129	-20	22	133
Przedgon alkoholowy	0,9879	3,7	<-30	37,5	45
Pogony podestylacyjne	0,9656	2,82	-35	37,5	101
Ropa naftowa (niskoparafinowa) wartości średnie	0,88	8,1	-16	44	265

Alternatywnym sposobem wykorzystania produktów odpadowych powstających podczas produkcji cykloheksanolu z benzenu do obecnie stosowanego, czyli utylizacji poprzez spalanie, jest ich konwersja i przetworzenie na produkty chemiczne. Duża zawartość alifatycznych kwasów dikarboksylowych w produktach ubocznych utleniania cykloheksanolu, czyni frakcje odpadową atrakcyjnym substratem możliwym do wykorzystania przy produkcji biodegradowalnych surfaktantów [4]. Inny sposób wykorzystania produktów ubocznych to wytwarzania z nich żywic poliamidoaminowych, polega on na mieszanii kwasów dwukarboksylowych i ich estrów, stanowiących produkt odpadowy procesu utleniania cykloheksanu, zawierający głównie kwas hydroksykapronowy i jego oligomery o łącznej objętości 40%, kwasy dwukarboksyłowe 40% objętości zawierające w cząsteczce 4 do 6 atomów węgla, w tym głównie kwas adypinowy, oraz produkty nietlotne z parą wodną w objętości 20% [5].

W składzie produktu ubocznego jakim jest MEK znajduje się stosunkowo duża zawartość kwasów dwukarboksyłowych, jednak mieszanina ta w postaci niewyodrębnionej ma ograniczone zastosowanie, podczas gdy poszczególne składniki mieszaniny a w szczególności kwas bursztynowy i adypinowy są cennymi i poszukiwanymi surowcami (Tab.2).

Tabela 2. Właściwości skomponowanych paliw płynnych z produktów ubocznych w porównaniu z olejem opalowym lekkim

Table 2. Properties composed of liquid fuel by-products in comparison with light oil fuel

Parametr	Paliwo płynne					
	MEK (16% H ₂ O) + przedgon alkoholowy proporcja 20:80	MEK (odwodniony) - przedgon alkoholowy proporcja 15:85	MEK (odwodniony) - przedgon alkoholowy proporcja 50:70	Pogony podestylacyjne + przedgon alkoholowy proporcja 40:60	Pogony podestylacyjne + przedgon alkoholowy proporcja 60:40	Olej opalowy lekki
Gęstość w 20°C, g/cm ³	0.9022	0.914	0.892	0.901	0.936	< 0.900
Lepkość w 20°C, g/cm ³	8.25	7.85	8.94	4.49	5.61	6.0
Temperatura zapłonu °C	59	57	56	62	63	>56
Temperatura krzepnięcia °C	-20	-20	-20	-26	-27	<-20
Zawartość wody, % masowy	3.63	0.61	0.67	0.55	0.38	0.2
Wartość opałowa, MJ/kg	35.1	36.3	35.3	35.9	37.1	42.6
Zawartość siarki, % masowy	-	-	-	-	-	L0 - 0.05 L1 - 0.1

Ekstrakcja ma za zadanie z produktu ubocznego jakim jest MEAK, otrzymanie mieszaniny kwasów adypinowego, glutarowego i bursztynowego a następnie jej rozdzielenie na odrębne substancje, do dalszych zastosowań w branży chemicznej. W praktyce możliwe jest odzyskanie z jednostki objętości do:

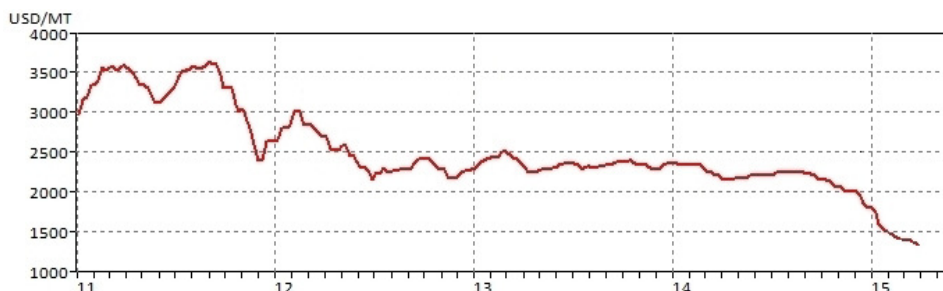
- 6,6% kwasu adypinowego;
- 4,4% kwasu glutarowego;
- 3,3% kwasu bursztynowego.

Powstające w procesach technologicznych produkcji cykloheksanu produkty uboczne a więc: przedgon alkoholowy, MEAK i pogony podestylacyjne są obecnie używane w Elektrociepłowniach jako paliwa energetyczne o parametrach nieustępującym olejom opalowym. Dzięki braku siarki w swoim składzie przewyższają je pod względem ekologicznym. Jest to rozwiązanie ekonomicznie uzasadnione i nie trudne do wdrożenia w istniejących wytwórniach, przynoszące wymierne korzyści w postaci zmniejszonego zużycia surowców energetycznych [6]. Drugą kwestią pozostaje wykorzystanie ich w zastosowaniach chemicznych, jako substratu do prowadzenia odrębnych syntez mających na celu uzyskanie różnorodnych produktów. W dziedzinie tej największe zastosowanie może znaleźć MEAK, gdzie jako substancja mająca w składzie przeszło sto składników, pozostawia duży obszar do badań nad ich wykorzystaniem w przyszłości. Stanowiąc to może zachętę do prób wykorzystania ich w przyszłości jako surowca pozyskiwania odmiennych grup związków przydatnych przy opracowaniu nowych syntez chemicznych.

4. Ekonomiczne uzasadnienie

Jako że duży potencjał paliwowy nadal tkwi w tego rodzaju odpadach organicznych, należy nieustannie podnosić sprawność ekonomiczną jak i ekologiczną wykorzystywanych do tych celów produktów odpadowych oraz ubocznych pozyskiwanych w syntezie chemicznej. Doświadczenia ostatnich lat wykazują, że zarówno w skali światowej, jak i krajowej, głównym hamulcem wykorzystania produktów ubocznych jest niedocenywanie ich ekonomicznych walorów.

Obecna niekorzystna koniunktura na rynkach półproduktowych monomerów takim jest kaprolaktam wymusza na ich producentach poszukiwanie oszczędności na każdym z etapów produkcji, wyszukiwanie alternatywnych surowców, racjonalniejszych sposobów wykorzystania produktów ubocznych. Działania takie są w stanie w znacznym stopniu zredukować koszty wytwarzania produktów końcowych (Rys.3) [7].



Rys. 3. Spadek cen kaprolaktamu na rynkach światowych, na podstawie [7]

Fig. 3. Decline of caprolactam prices on the world markets, based on [7]

Światowy rynek cen kaprolaktamu jest ściśle uzależniony od popytu na poliamidy oraz od cen surowców opartych na cenach ropy naftowej. W Europie i Azji występuje nadpodaż kaprolaktamu tak więc jego średnia cena z roku na rok staje się coraz niższa [8].

4.1. Analiza ekonomiczna gospodarki produktami ubocznymi i odpadowymi (UiO)

W tych warunkach należy przeprowadzić analizy ekonomiczne gospodarki UiO, ograniczając ich koszty pozyskiwania, odzysku i składowania, co umożliwia następująca zależność:

$$E_{uiO} = D + S_W - \frac{S_Z(x_1 + x_2 + x_3)}{x_1 + x_2 + x_3} + (K_W + M_W + I_W) \quad (1)$$

gdzie:

E_{uiO} – całkowity zysk przy zastosowaniu gospodarki uboczno-odpadowej u wytwórcy, w określonej jednostce czasu;

S_w – koszty ponoszone przez producentów utylizowania, składowania wraz z wszelkiego rodzaju opłatami, również z opłatami za korzystanie ze środowiska itd.;

S_z – koszty ponoszone przez producentów z tytułu zleconego unieszkodliwiania, składowania lub odzysku UiO

D – dochód uzyskiwany przez producentów z tytułu sprzedaży produktów UiO, na podstawie: dokumentów odzysku, aprobat technicznych, certyfikatów zgodności itp.;

x_1, x_2, x_3, \dots – udział kolejnych UiO (w tym przykładzie: MEAK, przedgon alkoholowy, pogony alkoholowe) u wytwórcy oraz rodzaj ich zagospodarowania ;

K_w – koszty badań, aprobat i kontroli jakości UiO;

M_w – koszty marketingu, promocji logistyki UiO;

I_w – inne koszty nieuwzględnione.

Producent jest w stanie obniżyć koszty produkcji poprzez racjonalnie wykorzystanie UiO. Efekt taki można uzyskać, nie tylko w wyniku sprzedaży, ale przede wszystkim poprzez ograniczenie kosztów własnego i podzlecanego składowania, a także wykorzystania ich we własnym zakresie. Teza ta jest prawdopodobnie słuszna, biorąc pod uwagę obowiązujące współcześnie wymagania związane z ochroną środowisk [9]. W kontekście koszty ponoszone w związku z nowymi inwestycjami optymalizującymi wykorzystanie UiO, stają się priorytetowe. Ocena efektów ekonomicznych działań producenta związanych z gospodarką UiO, powinna być dokonywana w stosunku do kosztów ponoszonych, planowanych i prognozowanych, uwzględniając brak zewnętrznego zagospodarowania. Po analizie można wnioskować że, zagospodarowanie energetyczne, chemiczne, czy jakiegokolwiek inne, z całą pewnością przyniesie przedsiębiorcy wymierne wskaźniki ekonomiczne. Pozyskanie szczegółowych informacji o kosztach wykorzystania UiO, jest jednak trudne ze względu na ich złożony charakter.

4.2. Nowy kierunek zagospodarowania produktów ubocznych i odpadowych (współspalanie z odwodnionymi osadami)

Ze względu na Unijne wymagania dotyczące osadów z oczyszczalni komunalnych, jak i przemysłowych zawierające >5% zanieczyszczeń organicznych (zakaz składowania), oraz posiadające ciepło spalania większe niż 6 MJ/kg suchej masy, będą musiały zostać poddane recyklingowi (Dyrektywa Unijna i rozporządzenia Ministra Gospodarki)[10]. Rozsądnym wydaje się wykorzystanie wysokokalorycznych właściwości produktów ubocznych utleniania cykloheksanonu (powyżej skomponowanych mieszanin MEAKu, alkoholi i pogonów pode-

stylacyjnych [Tabela 2]) w celu podniesienia kaloryczności składu wsadu, przeznaczonego do utylizacji metodami termicznymi. Wysokie koszty ponoszone przez przedsiębiorcę związane z logistyką i opłatami za odbiór odwodnionych osadów, skłaniają do zastosowania odwodnionych osadów do odzyskania energii, tym samym dalszym ograniczeniem kosztów wytwarzania produktów końcowych.

5. Wnioski

Produkcja cykloheksanonu z benzenu pociąga za sobą powstawanie produktów ubocznych i odpadowych. Obecnie stosowane technologie nie są idealne, proces utleniania cykloheksanu nie jest zbyt selektywny i wynosi około 75% i jest tym mniejszy im większa zachodzi w nim konwersja. Pozostałą ilość produktów ubocznych trzeba racjonalnie wykorzystać, czyniąc produkcję cykloheksanonu bardziej opłacalną z punktu widzenia ekonomii oraz bardziej proekologiczną, w myśl idei produkcji bezodpadowej. Jako główne zastosowanie produktów ubocznych na chwilę obecną uznać można wykorzystanie w celach energetycznych. Odpowiednio skomponowane mieszanki z produktów ubocznych w niczym nie ustępują olejom opałowym pod względem wartości opałowych, a przez brak siarki w składzie są paliwem bardziej ekologicznym. Mieszanki te mogą również przyczynić się do pozbywania osadów z oczyszczalni, usytuowanych w wytwórniach chemicznych, zwiększając ich wartość energetyczną celem autonomicznego spalania, a tym samym podnosząc rentowność produkcji. Rozwiązanie drażliwych problemów związanych z powstawaniem i utylizacją UiO staje się coraz bardziej istotne i stanowić może determinantę przyszłości ekonomicznej zakładów chemicznych, nie tylko tych zajmujących się produkcją kaprolaktamu.

Literatura

- [1] Wais J., Izydorzyc K.: Polski Proces Wytwarzania Kaprolaktamu. Przemysł Chemiczny. 1987, 66/7.
- [2] Zimowski A., Balcerzak K. i inni.: Badania Charakteryzujące Mieszaninę Estrów i Kwasów. Warszawa, Instytut Chemii Przemysłowej im. Prof. I. Mościckiego w Warszawie, 1999.
- [3] Zakłady Azotowe "Puławy" S.A.: Karta charakterystyki i danych bezpieczeństwa - pogony podestylacyjne. Puławy, Zakłady Azotowe "Puławy" S.A., 1999.
- [4] Vogt O. Stanisławczyk A.: Synteza związków powierzchniowo czynnych w oparciu o frakcje odpadową z procesu Cyclopol. Przemysł Chemiczny. 2005, 84/3(2005).
- [5] Włodarczyk M., Witek E. Janisz M.: Sposób wytwarzania żywic poliamidoaminowych, Politechnika Łódzka, Polska, Opis patentowy 109341. Opubl. 31.01.1981.
- [6] Kozieł S.J.: Zagospodarowanie produktów ubocznych otrzymywania cykloheksanonu z benzenu, Praca magisterska, Uniwersytet Technologiczno-Humanistyczny w Radomiu, 2014.

- [7] <https://www.mintecglobal.com/market-news/> {dostęp 25.04.2016 r.}.
- [8] <http://www.chemiabiiznes.com.pl/aktualnosc/grupa-azoty-identyfikuje-wyzwania-na-rynku-tworzyw-sztucznych/> {dostęp 26.04.2016 r.}.
- [9] Hycnar J.: Czynniki stymulujące wykorzystanie odpadów poprodukcyjnych jako surowców wtórnych. *Gospodarka Materiałowa* 1981, nr 4.
- [10] Rozporządzenie Ministra Gospodarki z 8 stycznia 2013r. w sprawie kryteriów oraz procedur dopuszczania do składowania na składowisku odpadów danego typu (Dz.U. z 2013 r. poz. 38).

ECONOMIC REASONS FOR THE DISPOSAL OF BY-PRODUCTS CHEMICAL SYNTHESIS – CAPROLACTAM PRODUCTION

Summary

Production of cyclohexanone from benzene is an important in Polish Great Chemical Synthesis. It is one of the first steps in the preparation of caprolactam synthesis. The largest share in the production of caprolactam in Poland and in the world is a mixture of cyclohexanol-cyclohexanone with hydrogenated benzene, 90% of the global product are based on that method. The elimination of by-products is not possible. The other hand important for the economics of these processes is the amount and the manner of their use. There are two ways to solve these problems. The first of these is to reduce the formation by-products. The second way is an efficient use. In this study focused on describing methods of disposal in relation to the economy and the overall cost of manufacturing products. Described raw materials, by-products and waste, places of their formation in the technological process. Were chosen compositions of by-products to enable the preparation of such fuel composition, based MEAK, alcoholic heads and alcohol distillation tails which may constitute a so-called alternative fuels, relatively to coal and heating oil. The use of high-calorie properties and oxidation by-products composed of these mixtures to improve the calorific value of the composition batch of dehydrated sediments industrial, intended for recycling by thermal methods. The search for new solutions in these areas force currently changing regulations EU and Minister for the Economy, on the treatment of excessive sediments from the wastewater treatment of industrial and municipal. Skilful handle of by-products and waste (BaW) it may even have to bring measurable economic effects, in the form of lower production costs chemical products, among other things the plastic caprolactam. Topic of the study has not been exhausted because the by-products have great potential for use in the future.

Keywords: chemical waste, cyclohexane, cyclohexanone, byproducts, MEK, MEAK, alcoholic heads, alcoholic tails, dehydrated sediments, reprocessing, recycling, caprolactam cheaper

Przesłano do redakcji: 20.12.2017 r.

Przyjęto do druku: 29.12.2017 r.