

CYCLOPOL i CYCLOPOL-bis, technologia cykloheksanonu w Indiach

Mateusz GRUSZKA, Tomasz MALINOWSKI, Stanisław RYGIEL, Jan WAIS – Centrum Tworzyw w Zakładach Azotowych w Tarnowie-Mościcach S.A.

Prosimy cytować jako: CHEMIK 2012, **66**, 10, 1083-1094

Cykloheksanon jest głównym półproduktem do wytwarzania kaprolaktamu, surowca do produkcji włókien i tworzyw poliamidowych (nylon). Zainstalowane światowe zdolności produkcyjne kaprolaktamu ocenione są na ok. 5,2 mln t/rok. Zdolności te wykorzystywane są w stopniu dającym rzeczywistą produkcję na poziomie ok. 4,5 mln t/rok (dane na 2012 r.). 80% światowej produkcji kaprolaktamu, i jednocześnie cykloheksanonu, oparte jest na technologii wykorzystującej jako surowiec benzen pochodzenia petrochemicznego lub koksochemicznego. Również w Zakładach Azotowych w Tarnowie-Mościcach S.A. do produkcji kaprolaktamu używany jest benzen – surowiec dla procesu CYCLOPOL.

Proces CYCLOPOL

Tarnowski proces polegający na uwodornieniu benzenu do cykloheksanu, a następnie na utlenianiu cykloheksanu tlenem z powietrza do cykloheksanolu i cykloheksanonu, odwodornieniu cykloheksanolu do cykloheksanonu i oczyszczaniu tego ostatniego, powstał w latach 60. ub.w. i był efektem bardzo ścisłej współpracy Zakładów Azotowych w Tarnowie-Mościcach S.A. z Instytutem Chemii Ogólnej, obecnym Instytutem Chemii Przemysłowej w Warszawie. Proces został wdrożony do praktyki przemysłowej w Tarnowie, najpierw w skali półtechnicznej, pod koniec lat 60. ub.w., osiągając zdolność produkcyjną ok. 2000 t/r, aby w 1974 r. doczekać się wdrożenia, już w skali technicznej, w instalacji o zdolności 25 tys. ton cykloheksanonu/rok.

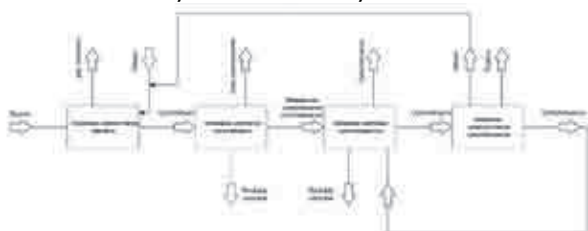
Później, w 1976 r. uruchomiona została instalacja cykloheksanonu o zdolności 50 tys. t/r w Zakładach Azotowych w Puławach, jako część budowanej wówczas Wytwórni Kaprolaktamu.

Po tych uruchomieniach proces wytwarzania cykloheksanonu z benzenu, znany powszechnie pod zastrzeżoną nazwą CYCLOPOL®, rozpoczął swoją karierę eksportową.

Technologia CYCLOPOL okazała się jedną z najbardziej bezpiecznych i ekonomicznie atrakcyjnych spośród powszechnie stosowanych metod wytwarzania cykloheksanonu z benzenu, co zadecydowało o licznych kontraktach na sprzedaż licencji i *know-how* do takich krajów, jak: Słowacja (1977 i 2000), Hiszpania (1981 i 1997), Tajwan (1987), Białoruś (1986 i 1994), Rosja (1986), Włochy (1989), Korea Pd (1990) i Indie (1986, 1988, 1997 i 2009).

Jak wspomniano, proces produkcji cykloheksanonu CYCLOPOL składa się z następujących etapów:

- uwodornienia benzenu do cykloheksanu
- utleniania cykloheksanu do mieszaniny cykloheksanolu i cykloheksanonu
- destylacji mieszaniny cykloheksanolu i cykloheksanonu
- odwodornienia cykloheksanolu do cykloheksanonu.



Rys. 1. Schemat blokowy instalacji cykloheksanonu z benzenu

Proces uwodornienia benzenu do cykloheksanu prowadzony jest w układzie przeciwpłdowym, dwustopniowym pod ciśnieniem $0,15 \div 1,0$ MPa.

Jako gaz uwadarniający stosowany jest wodór lub jego mieszanina z azotem, np. gaz syntezowy zawierający ok. 75% wodoru i 25% azotu. Proces prowadzi się na stałym złożu katalitycznym, a katalizatorem jest nikiel osadzony na Al_2O_3 .

Najważniejszym, a zarazem mającym decydujący wpływ na efektywność całego procesu produkcyjnego (selektywność), jest etap utleniania cykloheksanu do mieszaniny cykloheksanolu i cykloheksanonu. Stosowane w procesie media i parametry procesowe mogą stwarzać zagrożenia pożarowe i wybuchowe, jednak duża wiedza o procesie i stosowanie odpowiednich, sprawdzonych rozwiązań projektowych oraz zabezpieczeń, w pełni takie potencjalne zagrożenie eliminuje.

Proces ten składa się z następujących etapów i operacji:

- utleniania cykloheksanu (wraz z równoczesnym rozkładem wodoronadtlenków cykloheksylowych) do cykloheksanolu i cykloheksanonu
- bezprzeponowego chłodzenia gazów poreakcyjnych połączonego z usuwaniem powstającej wody oraz oczyszczaniem tych gazów, umożliwiającym ich kierowanie do atmosfery
- destylacji nieprzereagowanego cykloheksanu
- hydrolizy kwaśnej estrów cykloheksylowych
- hydrolizy zasadowej
- odwadniania mieszaniny cykloheksanolu i cykloheksanonu.



Fot. 1. Instalacja utleniania cykloheksanu w Zakładach Azotowych w Tarnowie

Proces utleniania cykloheksanu w fazie ciekłej powietrzem, lub powietrzem wzbogaconym w tlen, prowadzony jest w temperaturze 155 do 165°C, pod ciśnieniem 0,8 do 1,05 MPa, w wielosekcyjnym reaktorze barbotażowym, w obecności mieszaniny katalizato-

rów (katalizator kobaltowy jako katalizator utleniania cykloheksanu i chromowy do rozkładu wodoronadtlenków). Łączne stężenie katalizatorów wynosi poniżej 3 ppm. Gazy poreakcyjne po przejściu przez skrubler, w którym następuje bezprzeponowe chłodzenie gazów połączone z wykropleniem cykloheksanu oraz wody powstającej w procesie i jej usuwaniem i kolumnę absorpcyjną, w której wymywa się z nich resztki cykloheksanu, kierowane są do instalacji katalicznego spalania gazów.

Surowy produkt z reaktora utleniania cykloheksanu zawierający ok. 0,6% wag wodoronadtlenków wyprowadzany jest do pracujących równolegle dwóch reaktorów rozkładu wodoronadtlenków cykloheksylowych. Proces rozkładu wodoronadtlenków przebiega w temperaturze 155 do 165°C i pod ciśnieniem 0,7 do 1,0 MPa, a więc praktycznie w takich samych warunkach jak reakcja utleniania, niezapewniających wysokiej selektywności. Z reaktorów rozkładu wodoronadtlenków produkt utleniania kierowany jest do ekspandera – ekstraktora, gdzie po rozprężeniu do ciśnienia 0,02 MPa i przemyciu wodą, w celu wymycia kwasów, kierowany jest do kolumny destylacyjnej, w której pod ciśnieniem atmosferycznym, w temperaturze 116 do 123°C, następuje oddzielenie nieprzereagowanego cykloheksanu od produktów jego utleniania.

Ciecz z dołu kolumny destylacyjnej podawana jest do hydrolizera, w którym w temperaturze 155 – 170°C i pod ciśnieniem 0,5 – 0,7 MPa zachodzi proces hydrolizy estrów cykloheksylowych, tzw. hydroliza kwaśna. Do hydrolizera podaje się również roztwór kwasów, głównie dwukarboksylowych, otrzymany z przemycia surowego produktu z ekspandera – ekstraktora. Ciecz z dołu hydrolizera, będąca mieszaniną estrów i kwasów tzw. MEK, po jej odwodnieniu może być spalana, jako paliwo alternatywne, bądź zagospodarowana jako surowiec do innych syntez.

Opary z hydrolizera wyprowadzane są do kolumny zmydlającej, w której przy użyciu 45% roztworu ługu sodowego, pod ciśnieniem 0,4 ÷ 0,6 MPa zachodzi proces hydrolizy alkalicznej pozostałej ilości estrów cykloheksylowych oraz proces neutralizacji kwasów. Ciecz z dołu kolumny zmydlającej kierowana jest do reaktora, w którym, za pomocą kwasu siarkowego, prowadzi się proces rozkładu soli sodowych kwasów organicznych z wyodrębnieniem mieszaniny kwasów jednokarboksylowych, która po wymieszaniu z MEK-iem kierowana jest do spalania lub na sprzedaż, jako surowiec do innych syntez. Oddzielony roztwór siarczanu sodu stanowi odpad procesu. Destylat z kolumny zmydlającej, po uprzednim wychłodzeniu i oddzieleniu wody, kierowany jest do kolumny końcowego odwadniania, z której ciecz wyczerpana stanowi główny produkt procesu utleniania cykloheksanu.

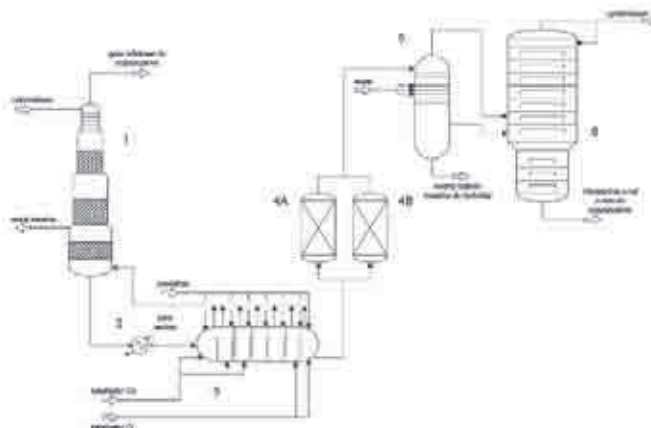
Produkt utleniania cykloheksanu, tzw. mieszanina cykloheksanol/cykloheksanon, zawierająca również ok. 2 ÷ 3% wag alkoholi $C_3 \div C_6$ poddawany jest procesowi destylacji w celu rozdzielenia głównych składników i ich oczyszczenia, z wyodrębnieniem produktu głównego – cykloheksanonu. Proces realizowany jest w układzie wielokolumnowym. W kolumnie wstępnej, tzw. alkoholowej, z produktu utleniania odpęcza się frakcję alkoholową, którą kieruje się do spalania bądź do sprzedaży. Oczyszczony od zanieczyszczeń niskowrzących produkt utleniania kierowany jest do kolumny odpędowej cykloheksanonu, z której destylat odprowadzany jest do kolumny rektyfikacyjnej cykloheksanonu, gdzie otrzymuje się cykloheksanon wysokiej czystości – surowiec do syntezy kaprolaktamu, a pozostałość, cykloheksanol, również po rektyfikacji, kierowany jest do instalacji odwodornienia. Pogony podestylacyjne stanowią odpad procesu i są utylizowane przez spalanie.

Odwodornienie cykloheksanolu do cykloheksanonu jest endotermicznym procesem katalicznym, prowadzonym w fazie parowej. Przegrzane do temperatury ok. 300°C pary cykloheksanolu kierowane są na stałe złożone kataliczne reaktora odwodornienia. Jako katalizator stosowany jest układ: Fe-Zn, dodatkowo preparowany chemicznie dla rozwinięcia powierzchni aktywnej. Ciepło dla endotermicznej reakcji

odwodornienia dostarczane jest przeponowo, za pomocą gorących (o temp. 450 – 500°C) spalin powstałych ze spalania metanu, znajdujących się w ciągłej cyrkulacji. Na katalizatorze, w temp. 330 – 400°C i pod ciśnieniem 0,05 MPa, zachodzi proces odwodornienia cykloheksanolu do cykloheksanonu (z konwersją 50-70%), z wydzieleniem wodoru.

Wykroplony produkt odwodornienia, tzw. cykloheksanon surowy, kierowany jest do wężła destylacji i rektyfikacji. Wodór oczyszczony od resztek związków organicznych, głównie cykloheksenu i cykloheksanonu, po uprzednim sprężeniu przesyłany jest do instalacji uwodornienia benzenu.

Na Rysunku 2 przedstawiono schemat procesu CYCLOPOL.



Rys. 2. Schemat wężła reakcyjnego utleniania cykloheksanu wg procesu CYCLOPOL: 1 – skrubler, 2 – podgrzewacz, 3 – reaktor, 4A4B – reaktory rozkładu wodoronadtlenków, 5 – ekspander-ekstraktor, 6 – kolumna destylacyjna

Proces CYCLOPOL-bis

W wyniku szeregu modernizacji i intensyfikacji, instalacja cykloheksanonu z benzenu poprawiała swoje walory bezpieczeństwa oraz – poprzez obniżenie zużycia energii (np. zastosowanie dwustopniowej destylacji nieprzereagowanego cykloheksanu) – atrakcyjność ekonomiczną. Znacznie ograniczona została uciążliwość dla środowiska (katalityczne oczyszczanie gazów poreakcyjnych połączone z odzyskiem energii). Przełom w tej technologii nastąpił w 2003 r., kiedy wdrożono w skali przemysłowej w Tarnowie zmodernizowany proces utleniania cykloheksanu, umożliwiający istotną – w porównaniu z procesem CYCLOPOL – poprawę selektywności procesu utleniania cykloheksanu (w tym etapie procesu powstaje najwięcej produktów ubocznych) oraz istotną poprawę jakości mieszaniny bezwodnej (mieszanina cykloheksanol/cykloheksanon opuszczająca instalację utleniania). Istotne zmiany wprowadzone zostały w węźle utleniania cykloheksanu, z pozostawieniem jednak głównych charakterystycznych cech procesu CYCLOPOL – rozdzielenia nieprzereagowanego cykloheksanu w środowisku kwaśnym i zachowaniu podstawowego kształtu reaktora utleniania. Wdrożenie zmodernizowanego procesu utleniania (podkreślenia wymaga fakt zakończonego sukcesem przejścia od razu ze skali badań laboratoryjnych do przemysłowej, co świadczy o bardzo dużej wiedzy o procesie oraz jest potwierdzeniem wysokich kwalifikacji kadry inżynierskiej) było wynikiem prowadzonej od 1993 r., z inicjatywy Zakładów, współpracy specjalistów z Zakładów Azotowych w Tarnowie-Mościcach S.A. oraz z Instytutu Chemii Organicznej Polskiej Akademii Nauk i Wydziału Inżynierii Chemicznej i Procesowej Politechniki Warszawskiej. Realizowana była ona przy udziale – przede wszystkim w obszarze inżynierijnym i projektowym – specjalistów z Biura Projektów Zakładów Azotowych, BIPROZAT Sp. z o.o Tarnów. Prace badawczo-wdrożeniowe, w pierwszym okresie w ramach projektu celowego, współfinansowanego przez KBN, prowadzono w następujących głównych obszarach: inżynieria reakcji utleniania (hydrodynamika, wymiana masy, makrokinetyka), mechanizm reakcji utleniania cykloheksanu, kataliza oraz nowe rozwiązania procesowe. Prace te pozwoliły na uzyskanie

głębokiej wiedzy o procesie utleniania oraz na zbudowanie modelu matematycznego kluczowego etapu procesu, jakim jest proces utleniania cykloheksanu. Stał się on użytecznym narzędziem przy modernizacji procesu utleniania cykloheksanu.

W połączeniu z pracami, badaniami i testami prowadzonymi na instalacji w Tarnowie interdyscyplinarne prace badawczo-wdrożeniowe stały się przyczynkiem do dalszego rozwoju i znacząco istotnej poprawy technologii CYCLOPOL.

Istota zmiany polegała na podzieleniu procesu na dwa etapy poprzez rozdzielenie procesu syntezy wodoronadtlenków cykloheksylowych od procesu ich selektywnego rozkładu i doborze optymalnych parametrów napowietrzania, ciśnienia oraz temperatury dla tych wyodrębnionych, różnych faz procesu utleniania. W pierwszym etapie, który obejmuje utlenianie cykloheksanu w wysokiej temperaturze i pod zwiększonym ciśnieniem, przy śladowej ilości katalizatora utleniania, wytwarza się możliwie największą ilość wodoronadtlenków. Proces zachodzi w wielokomorowym, barbotażowym reaktorze utleniania.

Drugi etap obejmuje katalityczny rozkład wodoronadtlenków w niskiej temperaturze, przy niskim ciśnieniu, co zapewni dużą selektywność tego procesu. Jest prowadzony w dodatkowym, wielokomorowym, przepływowym reaktorze (w przeciwieństwie do procesu CYCLOPOL, gdzie rozkład wodoronadtlenków następował w większości w reaktorze utleniania, a reszta w dwóch reaktorach rozkładu, w parametrach dalece nieoptymalnych z punktu widzenia dobrej selektywności).

Zastosowano też wstępną obróbkę wodnego roztworu kwasów powstałych z przemywania produktu utleniania przed jego skierowaniem do hydrolizy.

Zmodernizowana technologia otrzymała nazwę CYCLOPOL-bis. Jej wdrożenie wpłynęło na znaczącą obniżkę wskaźników surowcowych i jednocześnie na poprawę jakości otrzymywanej mieszaniny cykloheksanolu i cykloheksanonu.

Proces utleniania cykloheksanu wg technologii CYCLOPOL-bis prowadzony jest w fazie ciekłej powietrzem, pod ciśnieniem ok. 0,95 MPa i w temp. ok. 165°C, w wielosekcyjnym reaktorze barbotażowym, w obecności prawie śladowej ilości katalizatora kobaltowego (stężenie katalizatora 0,05 ÷ 0,1 ppm w cieczy reakcyjnej). Ciepło tej egzotermicznej reakcji odbierane jest poprzez odparowanie cykloheksanu. Dla zapobieżenia rozkładowi wodoronadtlenków w reaktorze utleniania, do ostatnich sekcji reaktora wprowadzany jest cykloheksan obiegowy o temp. ok. 60 ÷ 70°C. Gazy poreakcyjne z reaktora kierowane są – poprzez skrubler i kolumnę absorpcyjną – do instalacji katalitycznego spalania gazów.

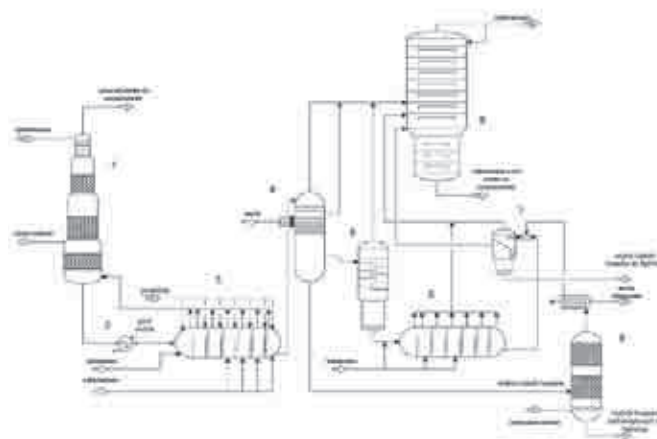
Produkt z reaktora utleniania cykloheksanu, zawierający wśród głównych składników procesu, tj. cykloheksanolu i cykloheksanonu, ok. 2% wag wodoronadtlenków cykloheksylu, po rozprężeniu do ciśnienia 0,02 MPa i przemyciu wodą w ekspanderze ekstraktora w celu wymycia kwasów, wprowadzany jest do kolumny odpędowej cykloheksanu, gdzie ulega wstępnemu zateżeniu, osiągając poziom stężenia wodoronadtlenków ok. 4% wag., a następnie jest podawany do reaktora rozkładu wodoronadtlenków. W reaktorze następuje selektywny rozkład wytworzonych wodoronadtlenków w temp. ok. 85°C, pod ciśnieniem bliskim ciśnieniu atmosferycznemu, w obecności mieszaniny katalizatorów. Katalizator rozkładu wodoronadtlenków, to głównie katalizator chromowy oraz w mniejszej ilości katalizator kobaltowy, podawane do reaktora jako roztwory 2-etylokapronianu chromu i kobaltu w cykloheksanie lub cykloheksanonie. Możliwe jest również stosowanie wyłącznie katalizatora kobaltowego, z czym wiąże się pewna modyfikacja parametrów procesowych, ale praktycznie bez zmiany selektywności procesu. Sumaryczne stężenie katalizatorów w reaktorze, zapewniające – razem z poprawnie dobranym czasem przebywania oraz temperaturą – prawie całkowity rozkład wodoronadtlenków wynosi ok. 3 ÷ 4 ppm.

Produkt po reaktorze rozkładu kierowany jest do kolejnego ekstraktora, gdzie wymywane są z niego resztki kwasów, a ich wodny roztwór kierowany jest do węzła hydrolizy. Po przemyciu wodą produkt kierowany jest do kolumny destylacyjnej, w której następuje oddzielenie nieprzereagowanego cykloheksanu od produktów jego utlenienia pod ciśnieniem atmosferycznym, w temp. ok. 115°C. Ciecz z dołu kolumny destylacyjnej podawana jest do hydrolizera, w którym w temperaturze 155 – 170°C i pod ciśnieniem 0,5 – 0,7 MPa zachodzi proces hydrolizy kwaśnej estrów cykloheksylowych, podobnie jak w procesie CYCLOPOL.

Do hydrolizera podawany jest również wodny roztwór kwasów, głównie dwukarboksylowych, z przemywania produktu z reaktora utleniania, po uprzednim przedmuchu żywą parą w kolumnie strippingowej, w której następuje odpędzanie cykloheksanolu i cykloheksanonu oraz termiczny rozkład pozostałej (nierozłożonej w reaktorze rozkładu) niewielkiej ilości wodoronadtlenków cykloheksylowych do cykloheksanolu i cykloheksanonu, w środowisku o małej zawartości pożądaných produktów reakcji utleniania. Jest to dodatkowy element poprawy selektywności procesu w stosunku do klasycznego sposobu wg CYCLOPOL. Destylat z tej kolumny używany jest jako ciecz do wymywania resztek kwasów z produktu utleniania po reaktorze rozkładu wodoronadtlenków cykloheksylowych. Zamiast kolumny strippingowej, praktycznie z takim samym skutkiem dla selektywności procesu, można zastosować znaną i stosowaną w Tarnowie operację zateżania roztworu kwasów z przemywania produktu z reaktora utleniania. Wówczas taki roztwór może stanowić produkt handlowy, jako cenny surowiec do innych syntez chemicznych.

Opary z hydrolizera odprowadzane są do kolumny zmydlającej, analogicznie jak w procesie CYCLOPOL. Destylat z kolumny zmydlającej odprowadzany jest do kolumny końcowego odwadniania. Ciecz z dołu kolumny odwadniającej stanowi główny produkt procesu utleniania cykloheksanu. Inne operacje procesu prowadzone są tak jak w procesie CYCLOPOL.

Zdolność produkcyjna instalacji, prowadzonej wg technologii CYCLOPOL-bis w Tarnowie, wynosi 32,6 tys. ton c-nonu/rok. Proces jest ciągle doskonalony w celu minimalizacji jednostkowych kosztów wytwarzania, poprawy jakości cykloheksanonu oraz zmniejszenia jego uciążliwości dla środowiska. Pod względem selektywności i jakości cykloheksanonu, osiągnął on poziom najlepszych procesów światowych firm. Zmodernizowane rozwiązania procesu CYCLOPOL-bis są chronione patentowo. Na Rysunku 3 przedstawiono schemat zmodernizowanego węzła reakcyjnego wg CYCLOPOL-bis.



Rys. 3. Schemat węzła reakcyjnego utleniania cykloheksanu wg procesu CYCLOPOL-bis: 1 – skrubler; 2 – podgrzewacz; 3 – reaktor; 4 – ekspander ekstraktora; 5 – kolumna destylacyjna; 6 – reaktor rozkładu nadtlenków; 7 – separator; 8 – kolumna destylacyjna cykloheksanu; 9 – kolumna strypingowa

Technologia cykloheksanonu w Indiach

Jak wspomniano na wstępie, po pomyślnym i zakończonym sukcesem wdrożeniu procesu CYCLOPOL w Zakładach Azotowych w Tarnowie i Puławach rozpoczęła się jego międzynarodowa kariera. W oparciu o wykorzystanie pewnych jego elementów zmodernizowana została instalacja w firmie PROQUIMED w Castellon della Plana w Hiszpanii, pracująca wg licencji szwajcarskiej firmy INVENTA. Był to historycznie drugi kontrakt na udostępnienie technologii CYCLOPOL zagranicznemu partnerowi (jako pierwszy podpisany został kontrakt na udostępnienie całej technologii słowackiej firmie CHEMKO w Strażске na Słowacji). Modernizacja polegała na wymianie wnętrza reaktora utleniania cykloheksanu i wykonanie go wg oryginalnych założeń przyjętych w reaktorze tarnowskim i puławskim oraz na likwidacji cyrkulacji gazów poreakcyjnych służących do rozcieńczania powietrza wprowadzanego do układu reakcyjnego.

Zastosowanie tych innowacji przyniosło poprawę selektywności procesu, mierzonej obniżeniem zużycia głównego surowca, benzenu na wyprodukowanie cykloheksanonu oraz ustabilizowanie pracy instalacji, jako konsekwencja wyeliminowania powstawania osadów w reaktorze utleniania cykloheksanu. Ich tworzenie poważnie obniża bezpieczeństwo procesu, a ponadto wymusza przerwy w pracy instalacji na czas ich mechanicznego usuwania. W ramach kontraktu strona polska udzieliła gwarancji na roczną pracę układu reakcyjnego, bez zatrzymywania go do przeprowadzenia operacji czyszczenia z osadów.

Sukces wdrożenia elementów procesu CYCLOPOL w Hiszpanii, prowadzący do istotnej modernizacji technologii konkurencyjnej (INVENTY), otworzył drogę do Indii. Tam w firmie GUJARAT STATE FERTILIZERS COMPANY LIMITED, która przekształciła się później i zmieniła nazwę na GUJARAT STATE FERTILIZERS & CHEMICALS Ltd, pracowała na licencji INVENTY identyczna jak w PROQUIMED instalacja utleniania cykloheksanu.

GUJARAT STATE FERTILIZERS & CHEMICALS Ltd (GSFC) jest obecnie jednym z największych kompleksów chemicznych w Indiach, zlokalizowanym w miejscowości Fertilizernagar, w dystrykcie Vadodara (Baroda), w stanie GUJARAT. Powstał 15 lutego 1962 r. jako firma nawozowa wpisująca się w program hinduskiej zielonej rewolucji – programu rozwoju rolnictwa i wyżywienia ludności. W tzw. Etapie III rozwoju firmy, w latach 1974-1982, kompleks nawozowy wzbogacono o segment chemii organicznej, budując i uruchamiając instalację kaprolaktamu, poliamidu 6, oksymu metylo–etylo–ketonu i melaminy I. W Etapie V rozwoju firmy, w latach 1989-2000, uruchomiono drugą instalację kaprolaktamu oraz melaminy II. Obecnie GSFC produkuje: kaprolaktam – ok. 80 tt/r, nawozy (mocznik, NPK, siarczan amonowy, APS, DAP) – ok. 1,6 mln t/r, malaminę (jedyne producent w Indiach) – ok. 15 tys. t/r, nawozy płynne, poliamid-6 – ok. 10 tys. t/r, oksym metylo–etylo–ketonu – ok. 3 tys. t/r, bionawozy (pierwszy producent w Indiach). Wg danych z Annual Report za okres 04.2010 – 03.2011 GSFC uzyskał przychód ze sprzedaży –RS4755 crores (ok. 850 mln USD), EBIDTA –RS1273 crores (ok. 230 mln USD), zysk netto (PAT) –RS749 crores (ok. 130 mln USD). Za-trudnia 4180 pracowników. W projekcie rozwoju na najbliższe lata (Etap VII) firma planuje budowę zintegrowanego kompleksu nawozowo-petrochemicznego w miejscowości Dahej, na który złożą się: instalacja mocznika o zdolności 1 mln t/rok, kaprolaktamu o zdolności ok. 100 tys. t/r i melaminy o zdolności 40 tys. t/r.

Taka jest historia i dzień dzisiejszy firmy. Powróćmy jednak do lat 80. ub.w. Wówczas to zarząd GSFC zdecydował się na analogiczny jak w PROQUIMED, zakres zmian w swojej instalacji (pracującej od 1974 r. w ciągu cykloheksanon – kaprolaktam – poliamid 6), połączony dodatkowo ze zwiększeniem jej zdolności produkcyjnej, a wynoszącej przed modernizacją 20 tys. ton/rok.

Pomocna w nawiązaniu kontaktu i następnie zawarciu kontraktu (1986 r.) na udostępnienie licencji i *know-how* oraz pomoc techniczną okazała się szwajcarska firma CORA Engineering z Chur, która została

utworzona przez byłych specjalistów z INVENTY, dobrze poruszających się w hinduskich realiach, znających środowisko GSFC (brali udział w projektowaniu, budowie i uruchomieniu pierwszej instalacji kaprolaktamu) i będąca niejako kontynuatorem INVENTY.

Realizacja kontraktu, w którą zaangażowany był również współtwórca technologii, Instytut Chemii Przemysłowej w Warszawie, zakończyła się pełnym sukcesem.

W drugiej połowie lat 80. ub.w. Hindusi zaplanowali budowę nowej Wytwórni Kaprolaktamu o zdolności 50 tys. t/r. Po sukcesie odniesionym przy modernizacji pracującej w GSFC instalacji utleniania cykloheksanu zdecydowali, aby instalację do produkcji cykloheksanonu wykonać wg technologii polskiej (będącej już w tym czasie współwłasnością Zakładów Azotowych w Tarnowie, Zakładów Azotowych w Puławach i Instytutu Chemii Przemysłowej w Warszawie).



Fot. 2. Instalacja cykloheksanonu w Barodzie (fragment)

Również i tym razem strona polska współpracowała z firmą CORA (która później przekształciła się i przyjęła nową nazwę ENCO). Produkcja kaprolaktamu z cykloheksanonu została oparta na technologii BASF-u. Całe przedsięwzięcie, noszące w GSFC roboczą nazwę Capro Expansion Project (CEP), realizowane było przez UHDE GmbH – Dortmund, jako kontraktora i ENCO, jako subkontraktora. 23.02.1988 r. GSFC podpisał kontrakt z UHDE GmbH na wybudowanie i oddanie do eksploatacji wytwórni kaprolaktamu z benzenu.

POLSERVICE zaś, reprezentujący interesy strony polskiej i ENCO, podpisał kontrakt o współpracy, na podstawie którego udzielono stronie hinduskiej licencji na stosowanie procesu CYCLOPOL i przekazano *know-how*. Strona polska w ramach zawartego kontraktu wykonała też dokumentację techniczną oraz dostarczyła najważniejsze urządzenia do instalacji. Specjaliści polscy świadczyli usługi techniczne we wszystkich formach realizacji kontraktu.

Od chwili podpisania kontraktu i jego wejścia w życie rozpoczął się wypełniony intensywną pracą okres przygotowania, uzgadniania i akceptacji dokumentacji projektowej, licznych spotkań i dyskusji z inwestorem, kontraktorem i subkontraktorem. GSFC przystąpił do realizacji inwestycji. W trakcie montażu wielokrotnie grupy specjalistów strony polskiej, projektanci, technolodzy i specjaliści branżowi wizytowały plac budowy dla przeprowadzenia nadzoru przebiegu prac i wprowadzenia na miejscu niezbędnych korekt.

W Tarnowie, Puławach i IChP-Warszawa przeprowadzono szkolenie teoretyczne i praktyczne dla kadry technicznej GSFC.

Powstawała nowa wytwórnia cykloheksanonu o zdolności 45,25 tt/r, jako druga od 1984 r., czyli od uruchomienia wytwórni o zdolności 80 tt/r w CHEMKO w Strażysku na Słowacji, wytwórnia wybudowana na bazie polskiej technologii. Proces i instalacja zaoferowane dla GSFC zostały znacznie zmodernizowane w porównaniu z instalacjami pracującymi w Tarnowie, Puławach i Strażysku, przede wszystkim w obszarze rozwiązań inżynierskich, prowadzących do obniżenia zużycia energii, spalania ścieków alkalicznych w połączeniu z zawrotem powstającej sody do neutralizacji (zmydlenia) lotnych kwaśnych produktów utleniania cykloheksanu (co zmniejszyło zużycie ługu sodowego) oraz polepszenia jakości cykloheksanonu. Wykorzystane zostały wszystkie doświadczenia zdobyte podczas eksploatacji ciągle ulepszanego procesu w Tarnowie, Puławach oraz w Strażysku.

Wykorzystano również doświadczenia i rozwiązania przyjęte w kilku projektowanych wcześniej instalacjach dla klientów zagranicznych (Tajwan, Korea Pd), które były przedmiotem kontraktów, a które jednak nie zostały, z przyczyn niezależnych od licencjodawcy, zrealizowane. Niektóre z zastosowanych rozwiązań były prototypowe, niektóre znacznie zmodyfikowane w stosunku do instalacji pracujących. Zastosowano również nowe rozwiązania inżynierskie i konstrukcyjne. Montaż instalacji zakończył się tzw. rozruchem mechanicznym, nadzorowanym przez specjalistów licencjodawcy, po czym rozpoczęto rozruch instalacji zaczynający się od tzw. prób kompleksowych, czyli od prowadzenia procesu na mediach zastępczych (woda, azot).

Po pomyślnym zakończeniu prób kompleksowych uruchomione zostały stopniowo poszczególne węzły technologiczne instalacji cykloheksanonu z użyciem już mediów procesowych. Rozruch nadzorował dwudziestoosobowy zespół – po pięciu specjalistów z Zakładów Azotowych w Tarnowie, Biura Projektów BIPROZAT Sp. z o.o. i ENCO, trzech z IChP oraz dwóch z Zakładów Azotowych w Puławach. W trakcie prowadzenia operacji technologicznych stabilizowano parametry procesu oraz usuwano usterki powstałe w czasie budowy i montażu.

Był to również czas intensywnego szkolenia załogi w zakresie praktycznej obsługi instalacji oraz „docierania się” współpracy zespołu europejskiego i hinduskiego, różniących się niejednokrotnie w sposób istotny przy podejściu do rozwiązywania pojawiających się problemów.

Ostatecznie, 20 sierpnia 1993 r. uruchomiono wszystkie instalacje wchodzące w skład wytwórni cykloheksanonu, osiągając po sześciu dniach nieprzerwanego i stabilnego ruchu warunki do przeprowadzenia czterodobowego, testowego ruchu gwarancyjnego (*Guarantee Test Run*).

W czasie testu osiągnięto wydajność instalacji wynoszącą 101,4% wielkości projektowej oraz wskaźniki niższe od gwarantowanych w kontrakcie.

6 września 1993 r. GSFC podpisał dokument akceptujący (*Acceptance Certificate*) przejęcie instalacji do eksploatacji, jako spełniającej warunki uzgodnione w kontrakcie. Przedstawiciele licencjodawcy oraz wszystkie strony biorące udział w realizacji skomplikowanego projektu mogli odnotować sukces. Kolejna zaś realizacja zaznaczyła swoisty kamień milowy na drodze rozwoju i ekspansji polskiej technologii cykloheksanonu z benzenu.

W tym samym czasie na instalacji w Tarnowie prowadzone były prace badawcze nad udoskonaleniem procesu CYCLOPOL. W drugiej połowie lat 90. ub.w. nakierowane były one głównie na wzrost zdolności produkcyjnych instalacji cykloheksanonu, wymuszonej przyrostem zdolności produkcyjnej instalacji kaprolaktamu.

Ukoronowaniem tych prac było wdrożenie bezpiecznego procesu utleniania cykloheksanu powietrzem wzbogaconym w tlen. Rozwiązanie to pozwalało na podniesienie zdolności produkcyjnej istniejącej instalacji o 25% bez znaczących nakładów inwestycyjnych. Kolejny raz nowym rozwiązaniem zainteresowano partnera hinduskiego, który po raz trzeci zdecydował o wdrożeniu tarnowskiego rozwiązania

w swojej instalacji. Podobnie jak w poprzednim kontrakcie, przy współpracy z POLSERVICE i ENCO podpisany został 7 maja 1997 r. kontrakt z GSFC na transfer licencji, *know-how*, dokumentacji technicznej oraz usług nadzoru dla modernizacji istniejącej w GSFC instalacji i zwiększenia jej zdolności produkcyjnej (*debottlenecking*) o 25%. Głównym elementem projektu było wzbogacenie powietrza w tlen.

Prace związane z realizacją projektu (dokumentacja wykonawcza oraz budowa) wg dokumentacji przygotowanej przez BIPROZAT Sp. z o.o. Tarnów przeprowadziło GSFC. W dniach 10-27 października 1999 r. ośmioosobowy zespół (czterech przedstawicieli BIPROZATU, jeden Zakładów Azotowych i IChP oraz dwóch z ENCO) przeprowadził rozruch technologiczny zmodernizowanego węzła instalacji utleniania cykloheksanu. Podczas swojej pracy na miejscu w GSFC zespół dokonał oceny zgodności wykonania modernizacji instalacji z dokumentacją techniczną oraz nadzorował uruchomienie instalacji po postoju, podczas którego realizowana była inwestycja. 17.10.1999 r. uzyskano projektowe (bilansowe) obciążenie instalacji oraz rozpoczęto testowy ruch gwarancyjny. Test zakończono 22.10.1999 r. spełnieniem wszystkich zobowiązań kontraktowych, a GSFC w dniu 25.10.1999 r. podpisał stosowny certyfikat, akceptujący i przyjmujący zmodernizowaną instalację do eksploatacji.

Trzeci kontrakt z tym samym partnerem, niespotykany dotąd przypadek w historii eksportu osiągnięć naukowo-technicznych zarówno polskiego przemysłu chemicznego, jak i bardzo rzadki w świecie, przechodził do historii, utrwalając dobrą markę procesu CYCLOPOL oraz pozycję jego właścicieli na rynku hinduskim.

Jak wspomniano wcześniej, w 2003 r. na instalacji utleniania cykloheksanu w Zakładach Azotowych w Tarnowie dokonano wdrożenia zmodernizowanego procesu, znanego jako CYCLOPOL-bis. Informacje o procesie zostały rozpowszechnione w literaturze branżowej, a ponadto zainteresowano nim firmy, w których proces mógłby znaleźć zastosowanie. Zainteresowanie szybko przyszło ze strony GSFC. Podobnie jak przy poprzednim projekcie, Zakłady Azotowe podpisały w dniu 20.07.2009 r. kontrakt na transfer licencji na stosowanie przez GSFC w swojej instalacji procesu CYCLOPOL-bis. Równocześnie podpisany został również podobny kontrakt z Zakładami w Puławach oraz Instytutem Chemii Przemysłowej w Warszawie na udostępnienie zmodernizowanej technologii rektyfikacji cykloheksanonu i cykloheksanolu. Opracowana przez te dwa podmioty modernizacja technologii destylacji polegała na usuwaniu akumulujących się związków wrzących pomiędzy cykloheksanem a cykloheksanolem w recyrkulującym strumieniu zasilającym proces odwodornienia cykloheksanolu.

Podobnie jak w poprzednich kontraktach z GSFC, przy zawieraniu i realizacji kontraktu strona polska współpracowała z ENCO.

Podpisany kontrakt obejmował, oprócz transferu licencji *know-how*, również wykonanie dokumentacji technicznej oraz świadczenie usługi dla modernizacji Instalacji Cykloheksanonu w Wytwórni CAPRO-2. Równocześnie został zawarty przez BIPROZAT odrębny kontrakt na dostarczenie istotnego, kluczowego wyposażenia, zastrzeżonego przez licencjodawcę (*proprietary equipment*), tj. wnętrza reaktorów utleniania cykloheksanu i rozkładu wodoronadtlenków. Wykonawcą tego wyposażenia, zaprojektowanego przez BIPROZAT Sp. z o.o., został Zakład Budowy Aparatury Chemicznej ZBACH Sp. z o.o. Zostało ono wysłane już do GSFC.

Ukończono etap realizacji dokumentacji. Dokumentacja projektu wykonawczego została wykonana przez GSFC i sprawdzona przez licencjodawcę. GSFC, zgodnie z postanowieniami kontraktu, prowadzi teraz prace przy kompletacji wyposażenia i budowie oraz montażu zmodernizowanej instalacji. Skompletowana została już zmodernizowana instalacja destylacji cykloheksanonu i cykloheksanolu, wykonana wg licencji i *know-how* przekazanych stronie hinduskiej przez Zakłady Azotowe w Puławach i IChP.

Jesienią br. planowany jest rozruch technologiczny i przeprowadzenie testu gwarancyjnego.

W Zakładach kontynuowane są badania i prace nad procesem CYCLOPOL-bis zarówno w zakresie technologii, jak i rozwiązań inżynierskich. Należy sądzić, że nie jest to ostatnia modernizacja tarnowskiej instalacji. Można też antycypować prawdopodobieństwo następnego, piątego już transferu technologii do GSFC. Być może bardzo dobra opinia GSFC i zaufanie zdobyte w czasie wieloletniej i owocnej współpracy pozwolą na jej kontynuację, nie tylko w obszarze cykloheksanonu, ale również np. kaprolaktamu. Należy sądzić, że CYCLOPOL-bis znajdzie zastosowanie w innych instalacjach, które obecnie pracują wg technologii CYCLOPOL.

Przedstawiona powyżej skrótowo wieloletnia współpraca Zakładów Azotowych w Tarnowie z hinduską firmą GSFC pokazuje, że udostępnianie (transfer licencji i sprzedaż *know-how*) swoich technologii, jeżeli powiązane jest z aktywnością licencjodawcy w obszarze prac badawczych, rozwoju i modernizacji procesów, nie musi wpływać negatywnie na pozycję konkurencyjną firmy. Przynosi natomiast wymierne korzyści. Jest bodźcem dla rozwoju kadry inżynierskiej i przynosi renomę Zakładom. Stwarza licencjodawcy potencjalne obszary poszerzenia działalności biznesowej.

Dla specjalistów uczestnictwo w rozwoju technologii, wdrożeniu nowych rozwiązań oraz w działalności związanej z transferem licencji i współpracy z zagranicznymi partnerami jest znakomitą przygodą inżynierską i spełnieniem się w działalności zawodowej. Daje sporą satysfakcję z uczestniczenia w twórczym projekcie, realizowanym we współpracy z licznym, interdyscyplinarnym zespołem.

Mateusz GRUSZKA – ukończył studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Krakowskiej (2000). Specjalność – technologia ropy naftowej i gazu. Obecnie jest kierownikiem na Wydziale Utleniania w Centrum Tworzyw w Zakładach Azotowych w Tarnowie-Mościcach S.A. Jest współtwórcą rozwiązań wdrożonych w procesie utleniania cykloheksanu.

Tomasz MALINOWSKI – ukończył studia na Wydziale Paliw i Energii Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie (2003). Specjalność – technologia chemiczna. Obecnie jest specjalistą technologiemi na Wydziale Utleniania w Centrum Tworzyw w Zakładach Azotowych w Tarnowie-Mościcach S.A. Jest współtwórcą rozwiązań wdrożonych w procesie utleniania cykloheksanu.

Stanisław RYGIEL – jest absolwentem Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej (1970). Specjalność – technologia tworzyw sztucznych. Jest dyrektorem Centrum Tworzyw w Zakładach Azotowych w Tarnowie-Mościcach S.A. Jest współtwórcą rozwiązań wdrożonych w procesach wytwarzania cykloheksanonu, kaprolaktamu i siarczanu amonowego.

Jan WAIS – ukończył studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Krakowskiej (1971). Specjalność – inżynieria chemiczna. Obecnie jest szefem produkcji Centrum Tworzyw w Zakładach Azotowych w Tarnowie-Mościcach S.A. Współtwórca wielu rozwiązań zastosowanych w kraju i eksportowych wytwórniach cykloheksanonu i kaprolaktamu.

VIII Międzynarodowa Konferencja „Paliwa z odpadów”

Katedra Technologii i Urządzeń Zagospodarowania Odpadów Wydziału Inżynierii Środowiska i Energetyki w Gliwicach, w dniach 14 – 16 listopada 2012 r. organizuje w Szklarskiej Porębie VIII Międzynarodową Konferencję „Paliwa z odpadów”.

„Paliwa z odpadów” to miejsce spotkań krajowych i zagranicznych specjalistów zajmujących się gospodarką odpadami i ich wykorzystaniem. Wzorem ubiegłych lat udział w Konferencji wezmą specjaliści z dziedziny ochrony środowiska i gospodarki odpadami, reprezentujący zarówno krajowe jak i zagraniczne podmioty gospodarcze, administrację państwową i samorządową oraz wywodzący się z wiodących ośrodków naukowych. Konferencja ma dać uczestnikom przegląd możliwych procesów zagospodarowania odpadów ze szczególnym uwzględnieniem procesów termicznych.

Tematyka konferencji obejmuje aspekty teoretyczne i analizę konkretnych rozwiązań technologicznych w zakresie:

- badania właściwości odpadów i produktów powstałych na ich bazie (w tym paliw)
- termicznego unieszkodliwiania odpadów niebezpiecznych
- technologii mechanicznego i biologicznego przetwarzania i zagospodarowania odpadów (m.in. sortowanie, kompostowanie, fermentacja, recykling)
- energetycznego wykorzystania odpadów (w tym komunalnych i osadów ściekowych)
- technologii wytwarzania i właściwości paliw
- technologii unieszkodliwiania odpadów niebezpiecznych
- ekologicznych skutków zagospodarowania odpadów
- skojarzonej gospodarki odpadowo-energetycznej
- tworzenia i eksploatacji rozwiniętych systemów gospodarki odpadami (w tym ich optymalizacji)
- wykorzystania odpadów w procesach produkcyjnych
- monitoringu środowiska w aspekcie gospodarki odpadami, w tym w szczególności procesów termicznych
- prawnych aspektów gospodarki odpadami.

Informacje: <http://waste.polsl.pl>.

(<http://katalog-konferencyjny.pl>)