УДК 547.525.1:547.572.1:547.581:678.02

И. Р. Таймасов, А. А. Петухов, Л. А. Зенитова,
Р. З. Шайхутдинов

ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА МЕТОДА СОВМЕСТНОГО ПОЛУЧЕНИЯ БЕНЗОЙНОЙ И МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТ

Ключевые слова: ацетофенон (АЦФ), бензальдегидная фракция (БА), ацетофенон содержашая фракция (АЦФФ), окисление, бензойная (БК) и муравьиная кислоты (МК), ацетофенон содержащие углеводородные отходы, технико-экономическая оценка.

Выполнено технико-экономическое сравнения эффективности технологии совместного получения бензойной и муравьиной кислот относительно технологии получения бензойной кислоты окислением толуола. Показано, что технологический процесс совместного получения бензойной и муравьиной кислот окислением кислородом воздуха отхода производства, содержащего ацетофенон, характеризуется высокими значениями технико-экономических показателей. Сделан вывод о перспективности использования разработки в промышленности.

Keywords: acetophenone (ACF), benzaldehyde fraction (BF), acetophenone soderzhashih fraction (ACFF), oxidation, benzoic (BA) and formic acid (UA), acetophenone containing hydrocarbon waste, techno-economic evaluation.

Feasibility compare the effectiveness of technology co-production of benzoic and formic acid relative to technology for benzoic acid by oxidation of toluene. It was shown that the co-production process of benzoic acid and formic acid oxidation by atmospheric oxygen production waste containing acetophenone, characterized by high values of technical and economic indicators. It is concluded that the prospects of using design in the industry.

Одной из задач стратегического развития любого предприятия является разработка и внедрение безотходных производств. В настоящее время объемы и темпы техногенного загрязнения окружающей среды достигли такого уровня, что оно превратилось в одну из важнейших проблем современности. В связи с этим, все большую актуальность и значимость приобретает возможность экологизации промышленности, путем совершенствования существующих технологий, или разработки новых технологических процессов, соответствующих требованиям ресурсосбережения.

Объектом настоящей работы является совместное получение БК и МК, которые широко используется в различных отраслях промышленности и в сельском хозяйстве, пользуются большим спросом, как на российском, так и на мировом рынке. Они находят применение в производстве красителей, используются как антисептик, ингибитор коррозии, консервант, а также как полупродукт в медицинской и парфюмерной отраслях промышленности.

В период 1980-1984 г.г. прошлого столетия количество получаемой в СССР бензойной кислоты соответствовало 6000 тонн в год, причем основное ее количество производилось в ПО “Сланцехим” (Кохтла-Ярве, Эстония).

Согласно литературным данным [1] до 1991 года потребность промышленности нашей страны оценивалась на уровне 32-35 тыс. тонн/г., при чем доля России составляла около 15 тыс. тонн. Период после 1991 года, характеризующийся разрывом экономических связей в бывшем СССР и общими негативными тенденциями в экономике, наблюдалось резкое сокращение использования бензойной кислоты. В новых условиях большинство потребителей перешли на приобретение продукции малыми партиями, что обусловило целесообразность создания в России мощности, действующей по периодической схеме, обеспечивающей экономически выгодные условия наработки и поставки небольших партий продукции. В этот период было организовано производство БК в составе «Алтайхимпром» (АХП) мощностью 2 тыс.т./г путем жидкофазного окисления толуола кислородом воздуха в присутствии катализатора бензоата марганца.

Себестоимость производимой на АХП одной тонны БК составляла в ценах 2013 года 37000 руб./т. при отпускной цене товарной продукции 85000-90000 руб./т.

В работе [2] предложен метод совместного получения БК и МК путем окислительной переработке ацетофенона (АЦФ) и ацетофенонсодержащих фракций (АЦФФ), образующихся в качестве побочного продукта и отхода производства при совместном получении стирола и оксида пропилена гидропероксидным методом. Этот метод по нашему мнению является одним из перспективных и экономически выгодных путей переработки отхода производства в целевые товарные продукты. Ранее нами сообщалось [3-5] о вариантах совместного получения БК и МК окислением различных ацетофен содержащих фракций. Были определены оптимальные параметры ведения процесса и разработана его технологическая схема. В связи с этим было крайне интересно провести технико-экономическое сравнение разрабатываемого нами процесса с процессом получения БК реализованным по технологии АХП [6, 7].

По сути, нами предлагается новая технология переработки углеводородного отхода, позволяющая перерабатывать содержащиеся в нем полезные компоненты в товарные продукты и тем самым уменьшить нагрузку на цех огневого обезвреживания отходов предприятия.

По нашему мнению, на предприятии может быть несколько таких углеводородных потоков, имеющих разный компонентный состав, отправляемых как отход на уничтожение методом термического сжигания, которые могут быть использованы в качестве сырья для получения БК и МК.

Для примера, углеводородные потоки фракций БА и АЦФФ, могут содержать в своем составе ЭБ в количестве до 52% масс, стирол и БА – до 6 % масс. каждого, МФК – от 6 до 13 % масс, АЦФ – от 12 до 30% масс и тяжелые соединения от 0,8 до 16,5 % масс. [5]. Сжигание отхода, имеющего такой состав, требует значительных энергозатрат в виде углеводородных газов, воздуха, водяного пара, воды, электроэнергии и т.д. Поэтому, нами была выполнена оценка количества энергозатрат, необходимых для утилизации этих углеводородных потоков в реакторах установки огневого обезвреживания отходов [5-7]..

Результаты, выполненных расчетов представлены в таблице 1.

Таблица 1 - Расчет годового расхода энергетических затрат на утилизацию в цехе огневого обезвреживания отходов АЦФФ на 1000 т/г

Энерго-поток	Удел. расход		Годовой расход	
	На 1т.	руб./т	Всего	Руб./год
Эл. эн, кВт/т	33	2	36135	72270
Т.г, нм3/т	90	3	98550	295650
Воб, $м^3$/т	1	5	1095	5475
Хов, $м^3$/т	32	80	35040	2803200
Воздух, $м^3$/т	400	0,8	438000	350400
МВФ, $м^3$/т	160	3	175200	525600
Вода Т/ф, $м^3$/т	8	50	8760	438000
АЦФФ, т/ч	1	4500	1095	4927500
ИТОГО			793875	9418095

Примечание: Принятые в таблице сокращения – Эл. эн. – электроэнергия; Т.г. – топливный газ; Воб – вода оборотная; Хов – химически очищенная вода; МВФ – метановодородная фракция; Вода Т/ф – вода теплофикационная.

Из результатов, представленных в таблице 1, затраты на утилизацию 1000 т./год отходов АЦФФ в цехе огневого обезвреживания должны быть оценены, предположительно, в размере 9,41 млн. руб./г., из которых 0,79 млн. руб/т составляют затраты. на энергетику.

Необходимо отметить, что эти цифры не включают затрат на обслуживание и на амортизацию используемого оборудования а также не учитывается ущерб наносимый окружающей среде от работы установки по утилизации отходов.

Надо особо подчеркнуть, что факт использования в качестве сырья для синтеза кислот углеводородного отхода, утилизации которого требует капитальных и энергетических затрат сам по себе уже заслуживает особое внимание. Кроме того, уменьшение количества сжигаемых отходов должно значительно улучшить экологическую ситуацию на производственной базе.

В таблице 2 представлены данные по теоретическому и практическому выходам товарных продуктов двух сравниваемых процессов. Получения БК. Ввиду того, что в сравниваемых процессах используется разное сырье, то естественно, они характеризуются разными выходами товарных продуктов. В процессе АХП в качестве сырья используется толуол. Теоретический выход БК составляет 1,304 т/т при практическом выходе 1,174 т/т. на сумму 105660 руб.

Ранее нами было указано на сложный компонентный состав АЦФФ. На основании этого ожидаемый теоретический выход БК и совокупного продукта (СП) был рассчитан с использованием данных по этому составу, при условии протекания в реакторе процессов окисления всех компонентов с образованием конечных продуктов в виде смеси БК и МК. Практический выход БК и СП установлен в ходе эксперимента.

Как видно из данных таблицы 2 стоимость сырья в процессе на основе АЦФФ примерно в 5-8 раза ниже стоимости толуола. Таким образом, новая технология позволяет получить значительно большую прибыль при реализации товарной продукции.

Таблица 2 – Сравнение процессов по стоимости сырья и выходу целевых продуктов

Сырье	Выход, т/т			Стоимость, руб.		
		БК	Сп	Сырье	БК	Сп
АЦФФ	т	1,132	1,567			
	п	1,075	1,184	4500	96750	100764
Толуол	т	1,304	-			
	п	1,174	-	38000	105652	

Новый процесс характеризуется образованием совокупного продукта в виде двух кислот -БК и МК (табл. 2). Практический выход БК в новом процессе несколько ниже, чем в случае окисления толуола вследствие того, что молекулярная масса (ММ) БК мало отличается от ММ АЦФ и МФК. Тем не менее, количество совокупного продукта в новом процессе превышает выход БК по технологии АХП.

На основании результатов проведенных исследований нами предложена принципиальная схема узла синтеза и выделения бензойной кислоты с использованием в качестве сырья АЦФФ. Эта схема, представленная на рисунке 1, должна быть практически идентичной схеме получения БК окислением толуола.

В соответствие с этой схемой в реактор окисления (В) поступает АЦФФ, которая подогревается горячим теплоносителем до100-150 ^oC. После заполнения АЦФФ до нужного уровня подается воздух (А), предварительно нагретый в теплообменнике (Б) до 20-30^oC. В течение 5-7 часов происходит процесс окисления в (В), затем оксидат подается в экстрактор (Г) с температурой 130^oC. Экстрактор (Г) охлаждается воздухом, поступающим через теплообменник (Б). Оксидат, после охлаждения, поступает в кристаллизатор (Д), который оснащен фильтрами и разделяющей фазой. В результате, готовая БК выгружается на расфасовку из кристаллизатора (Д), а оставшаяся часть углеводородов, поступает на циркуляцию в реактор (В).

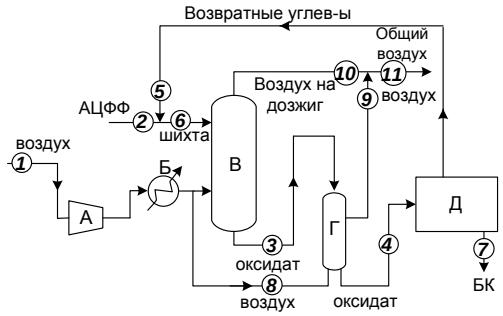

Рис. 1 - – Принципиальная схема получения БК и МК на основе АЦФФ. Узлы: А- узел подачи воздуха, Б – подогрев воздуха, В – реакторный узел, Г – узел дегазации оксидата, Д – узел разделения оксидата. Потоки: 1 – поток воздуха, 2 – поток АЦФФ, 3 – оксидат, 4 – оксидат на разделение, 5 – рецикл углеводородов, 6 – шихта, 7- товарная БК, 8 – воздух на обдув, 9 – воздух на коллектор из Г, 10 – воздух на коллектор из В, 11 – воздух на сжигание

Необходимость выделения МК должна привести к введению в схему получения кислот дополнительного узла (см. рисунок 2). Можно предположить, что дальнейшее усовершенствование нового процесса позволит увеличить выхода МК и БК что улучшит его ТЭП в целом.

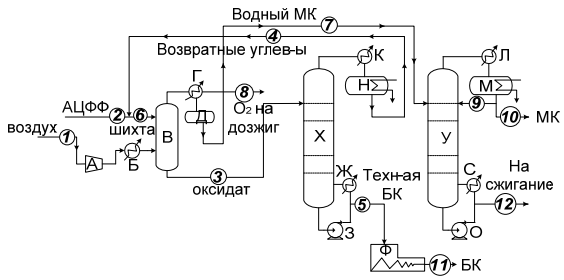

Рис. 2 – Принципиальная схема получения БК и МК из АЦФФ ректификацией. Узлы: А- узел подачи воздуха, Б – подогрев воздуха, В – реакторный узел, Г – конденсатор МК, Д – сборник водного МК, Х – узел ректификации (Ж-подогрев Х, З-насос, К- конденсатор ЭБ, Н-сборник ЭБ), У – узел выделения МК (Л-конденсатор МК, М-сборник МК, С-подогрев У, О-насос), Ф – узел расфасовки БК. Потоки: 1 – поток воздуха, 2 – поток АЦФФ, 3 – оксидат, 4 – возврат углеводородов, 5 – техническая БК, 6 – шихта, 7 – водный раствор МК, 8 – воздух на дожиг, 9 – циркуляция МК, 10 – товарная МК, 11 – товарная БК, 12 – вода на сжигание

В таблице 3 приведены результаты сравнения ТЭП процессов получения БК по технологии АХП и совместного синтеза БК и МК на основе АЦФФ

В ходе выполнения расчета технико-экономической эффективности процессов было принято, что рыночная цена БК соответствует величине 90 тыс. руб., а МК – 50 тыс. руб. [7]. Основные показатели для процесса АХП приняты как в [1]. Расчет выполнен на производительность по продукту 1000 т/г, а именно для АХП по БК, а для процесса на основе АЦФФ - на СП, включающий 800т/г БК и 200 т/г МК. Результаты проведенного изучения представлены в таблице 3 и рисунках 3 ,4.

Таблица 3 – Сравнительные технико-экономические показатели производства кислот

№ п.	Технико-экономические показатели	Про-ект	ОАО «АХП»
1	Годовой выпуск СП: т. млн. руб.	1000 82	1000 90000
2	Годовой выпуск МК: т. млн. руб.	200 10,00	- -
3	Годовой выпуск БК: т млн. руб.	800 72,00	- 90000
4	Уд. кап. вл., тыс. руб.	31,44	67,85
5	Полн. себестоимость ед. продукта. тыс. руб.	20,3	37,0
6	Оптовая цена БК, руб./т.	90000	90000
7	Оптовая цена МК, руб./т.	55000	-
8	Оптовая цена СП, руб./т	82000	-
9	Год. прибыль млн. руб.	69,7	53,0
10	Срок окупаемости кап. вложений, лет	0,45	1,3
11	Рентабельность прод. %	343,3	143,2
12	Фондоотдача, руб./руб.	3,2	0,5
13	Экон. эффект, млн. руб.	69,69	39,0

Для этого процесса было выполнено специально проведенное изучение по проверке влияния на ТЭП величины капитальных затрат и стоимости сырья. Расчетным путем были определены минимальные значения величины стоимости сырья в пределах 4500-7000 руб./т. (сезонная величина) и капитальных затрат – 31,44 млн. руб. На рис. 3,4 представлены результаты проведенного изучения.

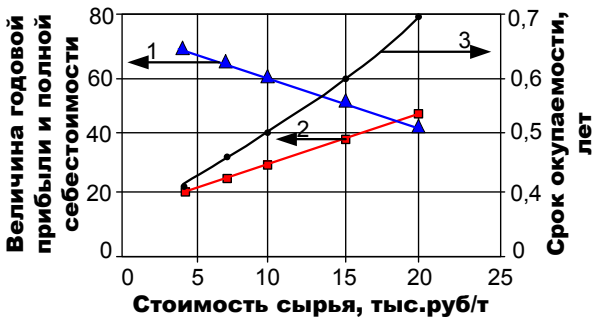

Рис. 3 – Влияние стоимости сырья на величину годовой суммы прибыли (1), полной себестоимости единицы совокупного продукта (2) и срок окупаемости капитальных затрат (3) при условии годового выпуска совокупного продукта 1000 т/г., удельных капитальных вложений – 31,44 т. руб./т, рыночной цены на БК – 90 тыс. руб./т., МК – 50 тыс. руб./т., (СП-82 тыс. руб./т.)

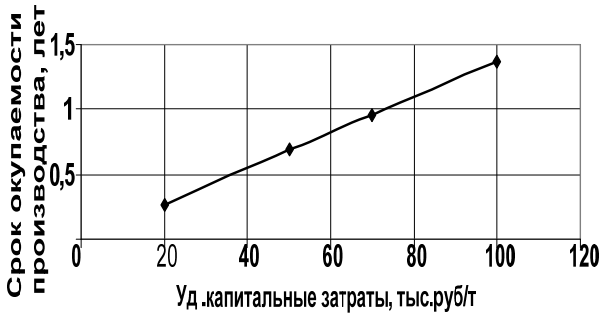

Рис. 4 – Влияние величины удельных капитальных затрат на величину срока их окупаемости при условии годовой выпуска совокупного продукта 1000 т/г, рыночной цене на БК – 90 тыс.руб./т, МК – 50 тыс. руб./т (СП-82 тыс. руб./т)

Результаты проведенного анализа позволяют сделать вывод о том, что в случае внедрения технологии, использующей в качестве сырья АЦФФ, создаются условия продолжения исследовательской работы по дальнейшему повышению эффективности производства, путем подбора для использования более дешевого сырьевого технологического потока и по повышению выхода товарной МК и БК.

Выводы

Из вышеприведенных результатов сравнения технико-экономических показателей производств получения кислот можно сделать вывод, что процесс получения совокупного продукта в виде двух карбоновых кислот должен представлять интерес для реализации в промышленность.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований Грант Г21-94-12.

Литература

1. Электронный портал ОАО «Алтайхимпром». Краткая информация по проекту. Создание производства бензойной кислоты [Электронный ресурс]: база данных. — Режим доступа: http:// althim.narod.ru/rus/benzpersp.html.
2. Кирпичников П.А., Береснев В.В., Попова Л.М. Альбом технологических схем основных производств промышленности синтетического каучука. Уч. для ВУЗов: Издательство: Химия, 1986.
3. Получение бензойной кислоты окислением ацетофенона. /Галиев Р.Г., Шакиров Ф.Х., Милько С.Б., Петухов А.А., Дигуров Н.Г., Беляев С.П. //Рос. Хим. Ж, 1998, т. XLII, наукоемкие химические технологии, №6, с.34-37.
4. Таймасов И.Р., Шайхутдинов Р.З., Калимуллин Р.И., Петухов А.А., Кирпичников А.П. Вестник КНИТУ, 15, 23, 61-63 (2012).
5. Петухов А.А. Таймасов И. Р., Шайхутдинов Р.З. Окисление ацетофенона в присутствии бензойной кислоты.// Вестник КНИТУ, 16, 7, 89-91 (2013).
6. Новые нефтехимические процессы и перспективы развития нефтехимии. По материалам VII мирового нефтяного конгресса в Мексике. Под ред. д.т.н. И.В.Калечица, М., Химия, 1970, С.226-228.
7. Электронный портал ProPartner [Электронный ресурс]: база данных. — Режим доступа: http://www.propartner.ru.

© И. Р. Таймасов - асп. каф. химической технологии синтетического каучука КНИТУ, ildar.taimasov@yandex.ru; **А. А. Петухов –** д-р техн. наук, проф. той же кафедры, petukhov-aa@yandex.ru; **Л. А. Зенитова –** д-р техн. наук, проф. той же кафедры, zenit@kstu.ru; **Р. З. Шайхутдинов –** канд. техн. наук, доц. той же кафедры, radio-nic@yandex.ru.