

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ

федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»

Институт химии и инженерной экологии

(наименование института полностью)

Кафедра «Химия, химические процессы и технологии»

(наименование кафедры)

18.03.01 Химическая технология

(код и наименование направления подготовки, специальности)

Химическая технология органических веществ

(направленность (профиль)/специализация)

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

на тему «Модернизация установки окисления циклогексана на ПАО
«КуйбышевАзот»»

Студент

Е.Р. Гальвас

(И.О.Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

доцент, к.т.н., И.В. Цветкова

(И.О.Фамилия)

(личная подпись)

Допустить к защите

Заведующий кафедрой д.х.н., профессор Г.И. Остапенко

(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

(личная подпись)

«__» _____ 2019 г.

Тольятти 2019

АННОТАЦИЯ

Выпускная квалификационная работа 42 с., 5 рисунков, 20 таблиц, использовано 20 источника, 5 л. графического материала.

ОКИСЛЕНИЕ ЦИКЛОГЕКСАНА, ЦИКЛОГЕКСАНОН, ЦИКЛОГЕКСАНОЛ, КИСЛОТЫ, АБСОРБЕР, ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА, ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ

Цель работы: модернизация технологической схемы окисления циклогексана производства капролактама ПАО «Куйбышевазот».

Графическая часть работы выполнена на 6 листах и включает в себя технологическую схему окисления циклогексана, процесса абсорбционной очистки газов, абсорбер, таблицы материального и теплового балансов и химизм процесса.

Пояснительная записка включает в себя три раздела.

В теоретической части рассмотрены физико-химические основы процесса окисления циклогексана, химизм и механизм, а также требования к качеству сырья и продуктов процесса.

В технологической части проведен анализ существующей технологии окисления циклогексана. Описана возможность модернизации процесса.

В расчетной части приведены расчеты материального и теплового балансов процесса окисления циклогексана, а также материальный баланс абсорбционной очистки газов от кислых примесей.

Выпускная квалификационная работа выполнена в текстовом редакторе Microsoft Word 7.0 и представлена на электронном носителе.

Содержание

Введение	4
1 ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	5
1.1 Физико-химические основы процесса	
1.2 Характеристика сырья и продуктов процесса	7
2 ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	16
2.1 Описание технологической схемы процесса	16
2.2 Аналитический контроль процесса	23
2.3 Безопасность и экологичность проекта	23
3.3 Возможность модернизации процесса	25
3 РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ	26
3.1 Материальный баланс процесса	26
3.2 Энергетический баланс процесса	32
3.3 Материальный баланс абсорбера	36
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	40
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	41

Введение

На сегодняшний день наиболее востребованными в химической промышленности являются полимерные материалы. С каждым годом синтезируется все больше новых полимерных соединений с различными свойствами.

На ПАО «КуйбышевАзот» капролактамы получают через циклогексанон. Получение циклогексанона осуществляется окислением циклогексана кислородом воздуха до циклогексанона и циклогексанола, с последующей ректификацией продуктов окисления циклогексана и дегидрирования с получением циклогексанона и циклогексанола, который дегидрируется в циклогексанон.

Проектная мощность по циклогексанону ректификату составляет 120000 тонн при 8000 часов работы в год. В 2009 году мощность по циклогексанону составляла 157000 тонн.

Циклогексанон, являясь крупнотоннажным продуктом органического и нефтехимического синтеза, широко применяется в производстве полиамидных пластмасс, синтетических волокон, биологически активных препаратов. В связи с этим масштабы его производства ежегодно возрастают.

Целью работы является модернизация технологической схемы окисления циклогексана.

Задачи:

- Изучение физико-химических основ процесса (в т. ч. механизм, кинетику процесса);
- Привести описание технологической схемы процесса;
- Проанализировать возможности модернизации и выбрать оптимальный вариант;
- Произвести расчеты для оценки эффективности предлагаемого способа модернизации.

1 ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ ЧАСТЬ

Первой реализованной в промышленности технологией окисления циклогексана стала технология, разработанная фирмой Du Pont. Особенностью данной технологии является извлечение с целью возвращения в процесс непрореагировавшего исходного углеводорода и отправка оставшихся кислородсодержащих продуктов окисления на стадию доокисления. Данный этап технологии предусматривает использование для окисления реакционной массы азотной кислоты. При этом образуется адипиновая кислота, которая в дальнейшем используется для получения АГ-соли (Гексаметилендиаминадипат) и нейлона. Описываемая технология позволяет добиться конверсии, равной 15-20%. [1]

Еще одним вариантом осуществления рассматриваемого процесса в промышленности является реализация процесса окисления циклогексана с использованием одноступенчатого реактора барботажного типа (рис. 1.2.).

Реактор представляет собой вертикально располагающийся цилиндрический аппарат, оснащенный змеевиками, предназначенными для циркулирования в них теплоносителя – парового конденсата, необходимого для снятия избыточного тепла реакции. Процесс окисления циклогексана по описываемой технологии осуществляется при температуре, не превышающей 150°C, и давлении не более 2МПа. Катализатор процесса представлен солью кобальта – нафтенатом или стеаратом. Процесс окисления протекает около 30 мин. При этом количество подаваемого в реактор воздуха составляет около 50 м³ на 1 м³ исходного углеводорода.

Преимуществом одноступенчатого осуществления процесса окисления циклогексана в барботажном реакторе является легкость управления процессом путем регулировки требуемых параметров, в т.ч. конверсии процесса.

Данная схема постоянно модернизируется с целью усовершенствования процесса и снижения капитальных и энергозатрат. Одна из таких модернизаций стала возможной благодаря снижению давления процесса до давления, близкого к парциальному давлению исходного углеводорода.

Избыточное тепло процесса отводится из зоны реакции за счет испарения части подаваемого в реактор циклогексана. Тепло испарения циклогексана также может быть использовано с целью нагрева исходных компонентов процесса окисления. [2]

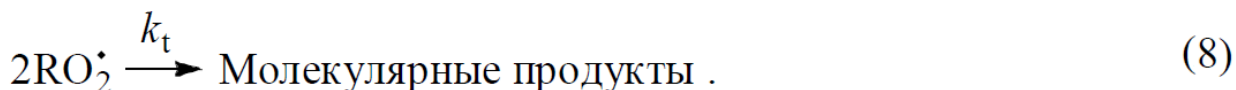
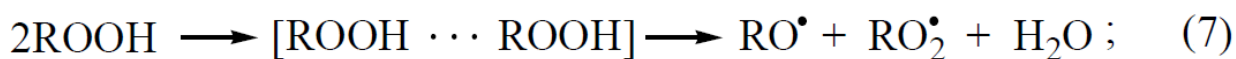
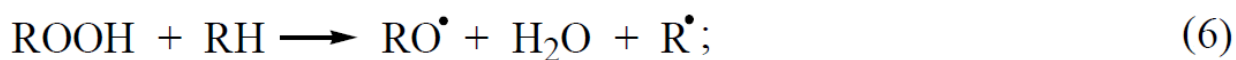
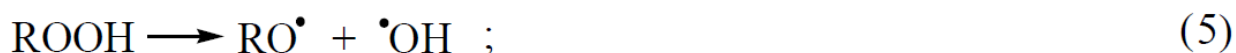
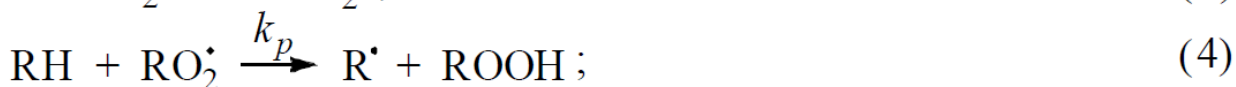
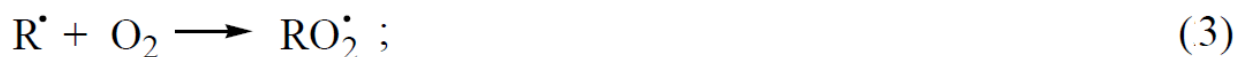
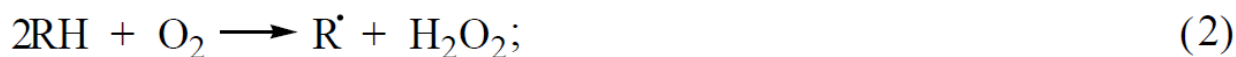
Описываемая технология окисления осуществляется в каскаде реакторов. Преимуществом такого оформления технологического процесса заключается в снижении числа побочных продуктов, увеличении выхода целевых продуктов, а также улучшенные показатели по расходу исходного углеводорода.

1.1 Физико-химические основы процесса

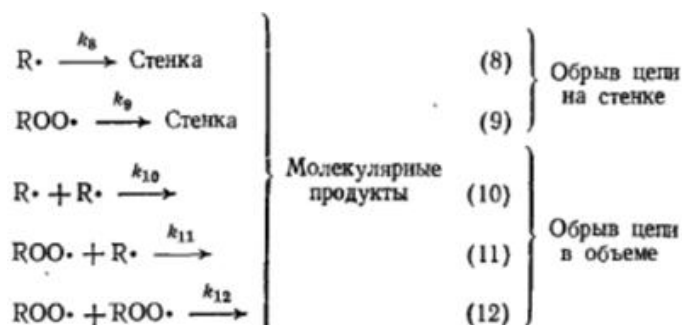
Механизм окисления циклогексана, как и любого другого углеводорода, цепной. В результате окисления все образующиеся радикалы образуют кислородсодержащие соединения.

Процесс окисления представляет собой четыре последовательных этапа. Первый этап – зарождение цепи – характеризуется образованием первых радикалов, которые на втором этапе – продолжение цепи – становятся пероксидными радикалами ($\text{ROO}\cdot$) или промежуточной перекисью (ROOH). Следующей стадией процесса является вырожденное разветвление, когда свободные радикалы образуются в процессе распада перекисной группы. Последняя стадия процесса – обрыв цепи – представляет собой стадию превращения радикалов в молекулы продуктов окисления. [3]

Общий вид механизма окисления циклогексана:



Образование молекулярных продуктов процесса можно писать следующими реакциями:



Свободные радикалы в начале процесса окисления образуются при взаимодействии жидкого циклогексана с растворенным в нем кислородом по реакциям 1 и 2. Вторая реакция является более вероятной с энергетической точки зрения.

В результате протекания реакций 3 и 4 образуется гидроперекись, которая, распадаясь на радикалы, является инициатором цепной реакции.

Согласно уравнениям 1-12 кинетические зависимости можно представить в следующем виде:

$$-\frac{d RH}{d\tau} = k_1 RH O_2 + k_4 [RH][ROO \cdot]$$

$$-\frac{d RH}{d\tau} = k_1 RH O_2 + k_3 O_2 [R \cdot]$$

$$\frac{d[ROOH]}{d\tau} = k_4 [RH][ROO \cdot]$$

Скорость реакции окисления можно выразить следующим уравнением:

$$w = \frac{k_1 k_4 RH [O_2] \overline{w_i}}{k_2 \overline{k_{10}} [RH] + k_3 \overline{k_{12}} [O_2]}$$

Схема образования продуктов в процессе окисления циклогексана приведена на рис. 1.1. [4]

В результате процесса окисления в продуктах идентифицируется около 95% кислородсодержащих соединений. При этом содержание гидроперекиси, циклогексанона и циклогексанола находится на уровне 87,4%.

Константы скоростей соотносятся следующим образом:

$$k_1:k_2 = 3,7; k_3:k_1 = 24; k_3:k_4 = 1,4; k_4:k_2 = 66$$

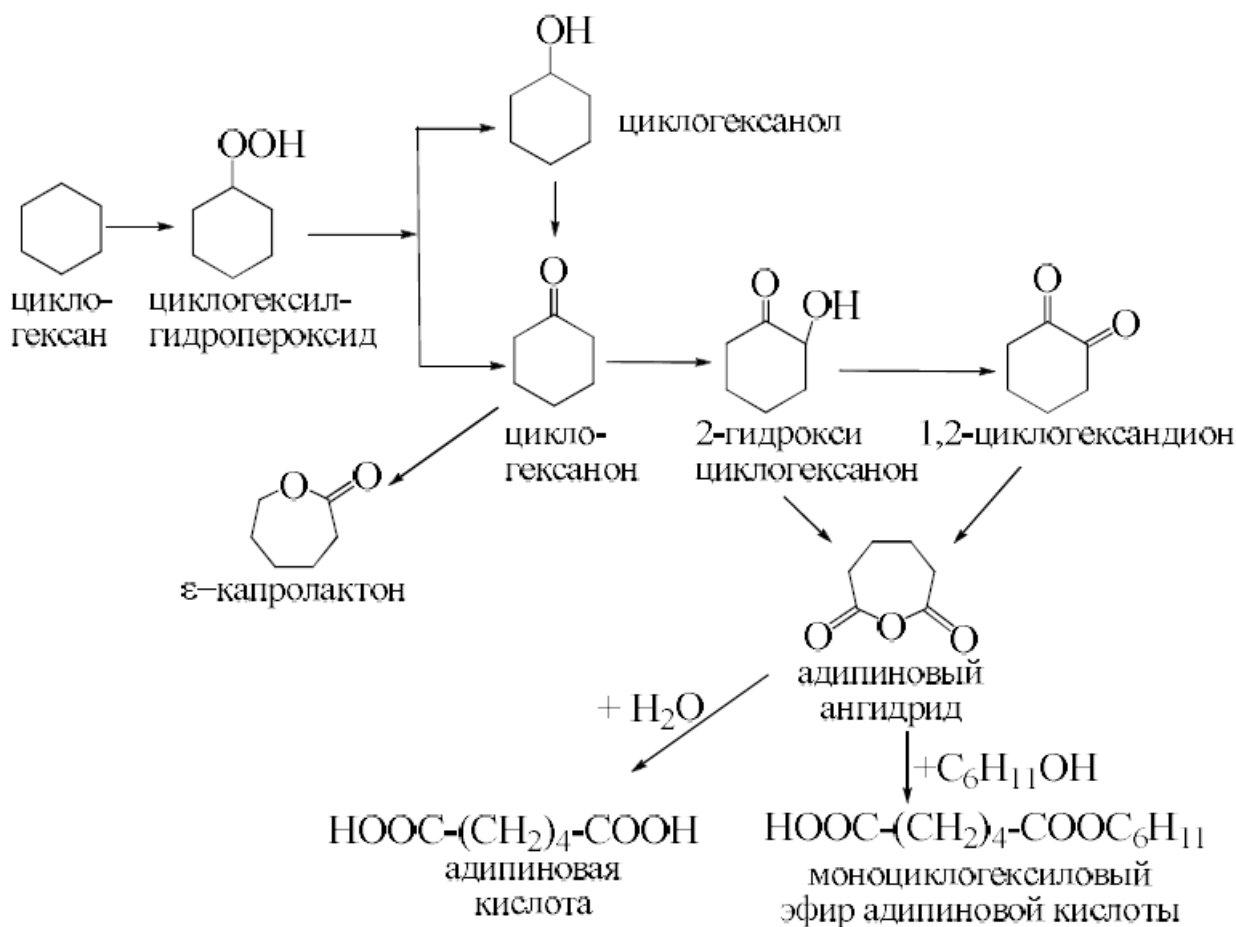
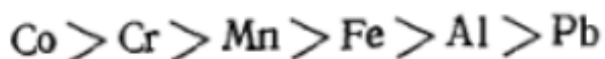


Рисунок 1.1 – Схема окисления циклогексана

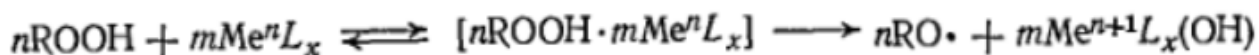
Катализаторы процесса:

Катализаторы процесса окисления обычно представляют собой органические соли металлов переменной валентности.

Активность металлов в катализе окисления углеводородов изменяется следующим образом:



Чаще всего на производстве применяются соли нафтенаты, лауринат, стеараты кобальта или марганца. Взаимодействие гидроперекиси циклогексила с катализатором можно описать следующим уравнением:



Скорость распада гидроперекиси выражается следующим образом:

$$w_{\text{ROOH}} = \frac{K_k [\text{ROOH}]^n [\text{Me}^{n+1}\text{L}_x]^m}{1 + K [\text{ROOH}]^n}$$

где K – константа образования комплекса;

K_k – константа распада комплекса.

Параметры процесса:

Основными факторами, влияющими на протекание процесса, являются температура и время реакции. Значения данных параметров подбираются таким образом, чтобы выход целевых продуктов (гидроперекиси, циклогексанола, циклогексанона) был максимальным при минимальном превращении исходных веществ в карбоновые кислоты.

Зависимость расхода кислорода от температуры процесса приведена на рис. 1.2.

В интервале температур от 373 до 473К скорость процесса окисления расчет практически в два раза каждые 10 К. Вместе с этим увеличивается число и скорость побочных реакций процесса – изомеризации, конденсации и деструкции промежуточных продуктов с получением смол и органических кислот.

В промышленности процесс осуществляют двумя путями:

- низкотемпературный – в интервале от 300-333 К;
- высокотемпературный – 333-473К.

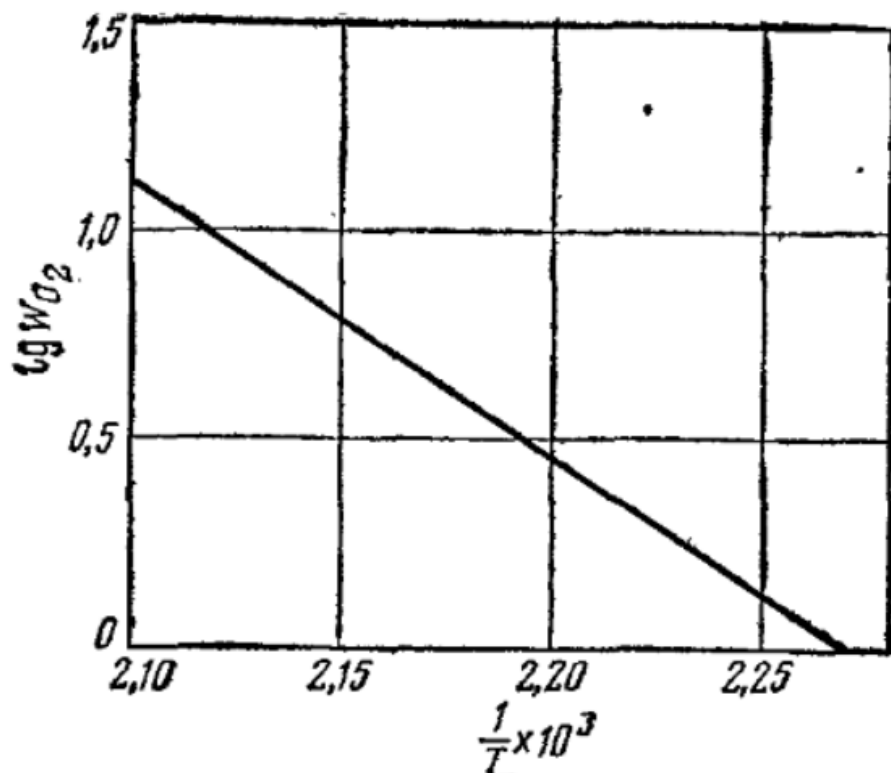


Рисунок 1.2 – Скорость расхода кислорода на окисление циклогексана от температуры процесса

Трехчасовой низкотемпературный процесс окисления с использованием малых количеств катализатора характеризуется постепенным увеличением концентрации циклогексанола и циклогексанона в продуктах реакции. В связи длительной продолжительностью процесса в реакционной смеси также образуется большое количество побочных продуктов. Увеличение температуры процесса при данных условиях (выше 310 К) нецелесообразно из-за малой селективности процесса.

Изменение давления процесса в диапазоне от 0,9 до 5 МПа не оказывает влияние на количественный и качественный выход продукта. Значение показателя давления процесса подбирается в зависимости от значения давления паров над раствором азеотропной смеси циклогексан-вода при данной температуре.

Время окисления в промышленности составляет не более двух часов. Зависимость продолжительности процесса окисления от состава получаемой на выходе из реактора смеси представлена в табл. 1.1.

Таблица 1.1 – Влияние продолжительности процесса окисления на выход продуктов

Продолжительность процесса, ч . . .	1	2	3	6
Содержание в оксидате, %				
циклогексанона	1,4	3,0	2,5	1,0
циклогексанола	0,7	1,3	2,1	1,4
дикарбоновые кислоты (в пере- счете на адипиновую)	1,2	1,6	2,5	3,8

Использование в качестве катализатора процесса окисления солей кобальта приводит к распаду перекисных соединений и образованию стабильных целевых продуктов. Количество такого катализатора в реакционной смеси составляет не более 1 ч. кобальта к 1000000 ч. исходного углеводорода.

Вода в составе циклогексана влияет на конверсию исходного углеводорода, снижая ее, а также увеличивает выход спирта по сравнению с кетоном.

Подача воздуха в реакционную зону осуществляется из максимального соотношения воздух:реакционный раствор, равного 40 м³/ч:1 м³ соответственно. Увеличение данного соотношения нецелесообразно, т.к. практически не влияет на скорость процесса, но является причиной уноса большего числа продуктов из зоны реакции вместе с отходящими газами.

Скорость подачи циклогексана поддерживается около 0,75 м³/ч на 1м³ реакционного объема, т.к. увеличение этого значения приводит к снижению производительности реактора, а снижение – увеличение кислот и эфиров в продуктах реакции.

Увеличение температуры процесса ускоряет окисление циклогексана, при этом увеличивая выход целевых продуктов – циклогексанона и циклогексанола. На рис. 1.3 приведена зависимость выхода данных продуктов окисления от параметров процесса.



Рисунок 1.3 – Зависимость выхода спирта и кетона от температуры процесса окисления

1.2 Характеристика сырья и продуктов процесса

Исходный циклогексан должен отвечать требованиям, представленным в табл. 2.

Таблица 2 – Требования к качеству циклогексана:

Наименование сырья	Показатель	Значение
Циклогексан	1. Внешний вид	Бесцветная прозрачная жидкость
	2. Суммарная массовая доля примесей, определяемых хроматографически, %, не более	I-й сорт 0,2
	в том числе:	
	Бензола %, не более	,01
	Метициклогексана %, не более	0,1
	Метилциклопентана %, не более	0,04
	Н - гептана %, не более	0,05

Циклогексанон технический по физико-химическим показателям должен соответствовать требованиям ГОСТ 24615-81 Циклогексанон технический, указанным в таблице 3 [13].

Таблица 3 – Характеристика циклогексанона

Наименование показателя	Норма
Массовая доля циклогексанона, %, не менее	99,8
Массовая доля примесей, %, не более	0,1
Массовая доля воды, %, не более	0,1

Циклогексанол технический по физико-химическим показателям должен соответствовать требованиям ТУ-2423-030-00205311-05 Циклогексанол технический, указанным в таблице 4 [14].

Таблица 4 - Характеристика циклогексанола

Наименование показателей	Норма	
	Высший сорт	Первый сорт
Плотность при 25 °С, г/см ³	0,945±0,020	0,945±0,020
Массовая доля циклогексанола,%, не менее	95,0	85,0
Массовая доля примесей, %, не более, в том числе:	5,0	10,0
циклогексанона, % не более	4,0	9,0
Массовая доля воды, %, не более	0,1	0,5

2 ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

2.1 Описание технологической схемы процесса

Осушенный циклогексан из куба колонны поз. С-5402 насосом поз. Р-5405_{А,В} подается через подогреватель поз. Е-5402 в реактор окисления поз. R-5411. После подогревателя поз. Е-5402 установлен клапан регулятора поз. LIC-5405 для автоматического поддержания уровня в С-5402.

Во время пуска реактора окисления R-5411, для инициирования реакции окисления, при необходимости, осуществляется подача смеси анон/анол в систему окисления. Для достижения этой цели относительно небольшое количество смеси анон/анол подается насосом Р-5501_{А,В} в линию нагнетания насоса Р-5405А/В и смешивается с потоком циклогексана в реактор окисления R-5411.

Насосы позиции Р-5405_{А,В} снабжены автоматическими блокировками: (см. главу «Описание ПАЗ»).

Количество подаваемого циклогексана в реактор окисления поз. R-5411 измеряется прибором FI-5402 и составляет не более 700 т/ч. Схемой предусмотрена предварительная сигнализация по минимальному расходу, а также активация блокировки I-5411Б по минимальному расходу (127 т/ч) (с задержкой по таймеру 5 сек.) со срабатыванием «Общая защитная группа 2 воздух» (см. главу «Описание ПАЗ»).

Для предотвращения принудительной остановки насоса Р-5405_{А,В} и обеспечения минимального расхода предусмотрена система возврата FIC-FCV-5406, с нагнетания насоса обратно в куб С-5402.

В подогревателе поз. Е-5402 циклогексан нагревается до $T=+160...165$ °С за счет тепла конденсации пара $P=18$ кгс/см². Температура поддерживается постоянной регулятором TIC-5480 и клапаном, расположенным на линии пара в подогреватель поз. Е-5402. Расход

количества пара указывается расходчиком FI-5426 и при нормальной эксплуатации составляет н/б 11,2 т/час. Во время пусковых процедур допускается поднятие температуры циклогексана после E-5402 до +180⁰С, при этом расход пара может быть увеличен до 43 т/ч.

Конденсат пара из испарителя поз. E-5402 через конденсатоотводчик поступает в испарительную емкость конденсата поз. S-5001.

Жидкофазное окисление циклогексана кислородом воздуха осуществляется последовательно в 6-ти реакторах поз. R-5411-R-5416, расположенных каскадно, представляющие собой вертикальные цилиндрические аппараты диаметром 4200 мм. Каждый реактор снабжен индивидуальным подводом сжатого воздуха. Объем каждого реактора 94,2 м³; объем, занимаемый жидкой фазой в каждом реакторе, около 77 м³. Аппарат изготовлен из легированной стали.

Реакционная смесь поступает последовательно из одного реактора в другой самотеком по линиям перетоков. Переливные линии снабжены сильфонными компенсаторами для защиты оборудования от термических расширений и внутреннего давления системы. Уровня жидкой фазы в реакторах окисления поддерживаются постоянными с помощью переливных карманов, расположенных у штуцеров выхода реакционной смеси из реакторов.

Оптимальное время пребывания циклогексана в реакторах окисления – 30 минут (с учетом газонаполнения 15-20%).

Воздух технологический, используемый для окисления циклогексана, поступает из отделения компрессии от компрессора технологического воздуха поз. K-5401 (корп.821) с давлением 13,5-14 кгс/см², которое автоматически поддерживается с помощью регулятора PIC-5481.

Схемой предусмотрена предварительная сигнализация по предминимальному давлению в общем коллекторе технологического воздуха, а также блокировка по минимальному давлению I-5411A (10 кгс/см²

) с активацией «Общая защитная группа 2 воздух» (см. главу «Описание ПАЗ»).

Воздух технологический подается параллельно во все 6 реакторов окисления.

В 1-ый реактор позиции R-5411 воздух подается в количестве 1.3-2,2 т/ч и поддерживается автоматически регулятором поз. FIC-5431, клапан которого установлен на линии подачи воздуха в R-5411. В R-5412 воздух подается в количестве 1.7-2,8 т/ч и поддерживается автоматически регулятором поз. FIC-5432, клапан которого установлен на линии подачи воздуха в R-5412. В R-5413 воздух подается в количестве 2.3-3,9 т/ч и поддерживается автоматически регулятором поз. FIC-5433, клапан которого установлен на линии подачи воздуха в R-5413. В R-5414 воздух подается в количестве 3.2-5,3 т/ч и поддерживается автоматически регулятором поз. FIC-5434, клапан которого установлен на линии подачи воздуха в R-5414. В R-5415 воздух подается в количестве 4.3-7,2 т/ч и поддерживается автоматически регулятором поз. FIC-5435, клапан которого установлен на линии подачи воздуха в R-5415. В R-5416 воздух подается в количестве 5.5-9,2 т/ч и поддерживается автоматически регулятором поз. FIC-5436, клапан которого установлен на линии подачи воздуха в R-5416.

Для обеспечения лучшего контакта воздуха с циклогексаном распределение его по сечению в каждом реакторе производится через кольцевые трубопроводы (барботеры) с отверстиями диаметром 2 мм. Для правильного распределения воздуха требуется определенное количество минимального потока воздуха. В случае уменьшения потока воздуха ниже этого минимального значения (25% от нормального потока), активизируются датчики ПАЗ FSL-5431-5436 (блокировки I-5416/18/20/22/24/26 В), в результате чего подача воздуха в реактора R-5411-5416 прекратится.

Воздух барботирует через слой циклогексана снизу вверх, отдавая по пути содержащийся в нем O_2 . Количество O_2 , подаваемого в каждый реактор,

должно быть выше того количества, которое могло бы вступить в химическую реакцию, это необходимо для того, что бы не допустить образования режима “кислородного голодания”, так как он является нежелательным с точки зрения эффективного использования сырьевого материала. Данный режим можно обнаружить по резкому росту содержания окислов углерода в отходящих газах. Работа при более высоком содержании O_2 не даст никакого преимущества, так как не вступивший в реакцию O_2 просто пойдет на выброс вместе с отходящими газами. При нормальном режиме работы процентное содержание O_2 в отходящих газах должно составлять 1-2% об.

Общая концентрация окиси углерода и двуокиси углерода в отходящих газах реакторов окисления измеряется анализатором АТ-5430. Концентрация $CO + CO_2$ показывает информацию о характере проведения реакции окисления. Слишком высокая концентрация $CO + CO_2$ показывает, что поток воздуха, подаваемый в реактора окисления, является слишком низким или температура в реакторах слишком высокая. В этом случае, газоанализаторы по O_2 АИ-5431...5436 будут показывать низкую концентрацию O_2 (<1%). Нормальное значение для концентрации $CO + CO_2$ составляет 1-2 % об.

Реакция окисления циклогексана протекает с большим выделением тепла (>140ккал/моль). Тепло реакции отводится испаряющимся циклогексаном и используется в теплообменных колоннах поз. С-5401 и С-5402 для нагрева исходного циклогексана, подаваемого в реактора окисления. То, что система реакций поддерживается в стабильном равновесии, т.н. в автотермальной работе, имеет дополнительное преимущество. Например, если температура окислителя начнет повышаться из-за какого-то незначительного вмешательства, тогда (предположим, что условия остаются теми же) давление от испарения циклогексана, испаренного от такого же притока инертных компонентов (воздуха), начнет

увеличиваться, повышая, таким образом, количество тепла, отводимого из системы, и противодействуя первоначальному вмешательству.

Учитывая принципы, которые необходимо принимать во внимание во время работы системы окисления, эти моменты являются очень важными для достижения безопасной и экономически оптимизированной системы.

Оптимальная температура окисления циклогексана в реакторах окисления в пределах $+165..170^{\circ}\text{C}$, в связи с этим рабочее давление процесса окисления поддерживается в пределах $10.6-11,0 \text{ кгс/см}^2$. С помощью регулятора давления поз. PIC-5501, клапан которого установлен на линии вывода сбросных реакционных газов из абсорбционной колонны поз. C-5501 на установку очистки сбросных газов корп. 828 или факел корп. 827. Предохранительный клапан PSV-5428A/B (15 кгс/см^2), установленный на общем коллекторе отходящих газов реакторов окисления, защищает реактора от слишком высоких давлений и в случае начала пожара.

При объемной доле в реакционных газах O_2 более 8% об. в перерасчете на азотно-воздушную смесь образуется взрывоопасная концентрация паров циклогексана с O_2 , поэтому для обеспечения безопасных условий процесса предусмотрены следующие мероприятия:

- пуск реакторов окисления производить на азотно-воздушной смеси с объемной долей O_2 6-8 % об;

- по мере зажигания реакции, объемную долю O_2 в азоте постепенно повышают до 21% об., т.е. реакторы окисления подключаются на работу с сжатым воздухом;

- перед подачей в реактора окисления какого-либо газа (азота или воздуха), необходимо убедиться в том, что в системе реакторного узла нет оставшейся воды. Это делается путем слива воды с реакторов через дренажи до начала разогрева системы;

- на выходе газовой среды из каждого реактора предусматривается автоматический анализ на содержание O_2 (AI 5431-5436) с сигнализацией предмаксимального значения его объемной доли 3,5% об.

- производится автоматический анализ газовой фазы в общем коллекторе

на выходе газовой фазы из реакторов окисления на содержание O_2 с сигнализацией предмаксимального значения 3,5% об (AI 5450,75);

- производится автоматический анализ газовой фазы в общем коллекторе

на выходе газовой фазы из реакторов окисления на содержание $CO + CO_2$ с сигнализацией предмаксимального значения 3% об;

Кроме того, предусмотрена автоматическая блокировка I-5410 «Общая защитная группа 1 СН» (CPG1CH), в результате активации которой срабатывает «Общая защитная группа 2 воздух» (см. главу «Описание ПАЗ») и открывается клапан HCV-5427 для продувки главного коллектора отходящих газов реакторов азотом при:

1) повышении объемной доли O_2 до 5% об. в общем коллекторе реакционных газов на выходе из R- 5411-5416 (ASH-5450);

2) повышении объемной доли O_2 до 5% об. в общем коллекторе реакционных газов на выходе из R- 5411-5416 (ASH-5475₁).

Продувка системы высокого давления осуществляется путем открытия клапана по азоту HCV-5427, расположенного в начале коллектора отходящих газов реакторов окисления.

Автоматическая подача азота в реактора окисления поз. R -5411-5416 предотвращает образование взрывоопасных смесей циклогексана с кислородом воздуха.

Аварийный азот, используемый для продувки системы, с давлением не менее 18 кгс/см^2 , принимается из ресивера поз. V-5251A/B отделения компрессии к.821.

Расход азота на продувку указывается FI-5427, а общее количество продувочного азота проверяется и контролируется FQSH-5427 и FQC-5427.

Переключатель поз. ASH -5427 сигнализирует на ЦПУ, что дозировано необходимое количество азота для продувки в количестве 15750 нм³/ч.

Когда в систему было дозировано необходимое количество азота и анализаторы АТ-5450, АТ-5475 показывают процент кислорода ниже 5 % об., то клапан HCV-5427 будет возвращен под контроль регулятора PIC-5427.

В периоды плановых пусков и остановок, с целью сохранения объемов аварийного азота в ресиверах поз. V-5251A/B, в реактора поз. R-5411-5416 требуется подача азота технического. Используемый для этой цели азот технический с давлением не менее 18 кгс/см² поступает из отделения компрессии от компрессора поз. К-5251 (корп. 821).

При падении давления в общем коллекторе азота высокого давления до 18.0 кгс/см² (PSL-5476 или PSL-5480), схемой предусмотрена автоматическая блокировка I-5411B, при активации которой происходит срабатывание «Общая защитная группа 2 воздух» и закрытие всех клапанов на подаче азота в систему.

Примечание: при активации блокировки «Общая защитная группа 2 воздух» программой ПЛК предусмотрена продувка реакторов окисления азотом. В данном случае, программа ПЛК будет ждать восстановления давления в коллекторе аварийного азота с последующей продувкой.

Схемой предусмотрена подача азота через PIC-HCV-5427 в систему окисления вручную.

2.2 Аналитический контроль процесса

Таблица 4– Аналитический контроль

Наименование стадии, процесса, место отбора проб	Контролируемый параметр	Единица измерения	Норма	Методика (метод) измерений
1 Трубопровод подачи питания в реактор R-1	Наличие влаги		отсутствие	визуально
2 Трубопровод отходящих газов от реактора окисления R-2	Объемная доля: 1) O ₂ 2) CO+CO ₂	%	1) н/б 3,5 2) н/б 3,0	1) 2) МИ 1322-18.2 хроматографический
3 Органический слой в реакторе R-1-2	Массовая доля: 1) циклогексанон + циклогексанол 2) гидроперекись 3) кислота 4) эфиры	%	1) н/б 1,2 2) н/б 3,5 3) н/б 0,3 4) н/б 0,3	1) МИ 1322-05.2 хроматографический 2) МИ 1322-07.1 титриметрический 3) МИ 1322-05.1 титриметрический 4) МИ 1322-08.1 титриметрический
4 Органический слой в реакторе R-2	Массовая доля: 1) циклогексанон + циклогексанол 2) гидроперекись 3) кислота 4) эфиры	%	1) 0,8...1,2 2) 3,0...3,5 3) н/б 0,3 4) н/б 0,3	1) МИ 1322-05.2 хроматографический 1) МИ 1322-07.1 титриметрический 3) МИ 1322-05.1 титриметрический 4) МИ 1322-08.1 титриметрический

2.3 Безопасность и экологичность проекта

Характеристика пожароопасных и токсичных свойств сырья, полупродуктов, готовой продукции и отходов производства представлена в табл. 5.

Циклогексан способен вызывать раздражение, сонливость, головокружение, желудочно-кишечные жалобы, рвоту, тошноту и наркоз. Опасен при вдыхании. Горюч. Образует с воздухом взрывоопасные смеси. [13-15]

Циклогексанон – воспламеняющаяся жидкость. При попадании в глаза вызывает серьезное повреждение; на кожу – раздражение. Может причинить вред при вдыхании.

Циклогексанол токсичен при вдыхании и проглатывании. При попадании на кожу может вызывать раздражение. Особо токсичен для флоры и фауны. Пары циклогексанола способны образовывать взрывоопасную смесь с воздухом. [19-23]

Таблица 5– Характеристика пожароопасных и токсичных свойств сырья, полупродуктов, готовой продукции

Наименование сырья, полупродуктов, продукции(вещества% масс.), отходов производства	Класс опасности	Возможно ли воспламенение или взрыв при воздействии		Температура °С			Пределы воспламенения				ПДК или ОБУ В в воздухе рабочей зоны, мг/м ³	Токсичность
		Воды (да, нет)	Кислорода (да, нет)	Самовоспламенения	Воспламенения	Вспышки	Концентрационные, (% об.)		Температурные, °С			
							Нижний	Верхний	Нижний	Верхний		
1. Циклогексан	4	нет	да	260	-18- +20	-18	1,2	10,6	-18	+20	80	токс.
2. Циклогексанон	3	нет	да	495	31	40	1,3	9,0	31	57	30	токс.
3. Циклогексанол	3	нет	да	440	58	67	1,52	11,1	58	99	Не уст.	токс.

3.3 Возможность модернизации процесса

Технологическая схема процесса предусматривает наличие сборника V-5408, необходимого для удаления инертных газов из органического слоя, поступающего из реакторного узла. Отходящие газы после этого сборника направляются в теплообменник E-5705.

Отходящие газы емкости V-5408 содержат в своем составе (до 0,02%) кислых примесей. Такого малого количества кислот достаточно для порчи технологического оборудования.

Ввиду вышесказанного предлагаем установить абсорбер тонкой очистки отходящего потока газа деминерализованной водой после емкости V-5408.

Ожидаемым результатом очистки будет сохранение длительного срока службы.

3 РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

3.1 Материальный баланс процесса

Схема материальных потоков процесса представлена на рис.3.1.



G1 – суммарный поток свежего и возвратного циклогексана; G2 – воздух на окисление; G3 – реакционные газы, G4 – оксидат

Рисунок 3.1 – Схема материальных потоков стадии окисления циклогексана

Исходные данные к расчету:

1. Производительность установки 350 тыс. т/г.
2. Составы потоков G1, G3 и G4 представлены в табл. 6 [5];
3. Состав воздуха представлен в табл. 7;
4. Массовое соотношение G1:G2 = 20:1;
5. Соотношение G3:G4 = 0,45.

Часовая производительность установки по оксидату:

$$G_4 = \frac{\Pi \cdot 1000}{n \cdot 24},$$

где Π – производительность установки, т/год;

n – количество дней работы установки, дн/год.

$$G_4 = \frac{350000 \cdot 1000}{330 \cdot 24} = 44191,92 \text{ кг/ч}$$

Таблица 6 – Состав G1, G3, G4

Компонент	Содержание, % масс.		
	G1	G3	G4
Циклогексан	99,701	96,199	95,104
ЦГГП	0,146	0,141	3,177
Анон	0,052	0,050	0,313
Анол	0,098	0,095	0,716
Легкие соед.			0,001
Тяжелые соед			0,009
Кислота	0,003	0,003	0,242
Эфир			0,255
O ₂		0,080	0,003
N ₂		3,359	0,112
CO		0,040	0,001
CO ₂		0,033	0,002
Вода			0,063

Таблица 7- Состав потока G2

Компонент	Содержание, % масс.
O ₂	23,141
N ₂	76,809
CO ₂	0,050

Массовый расход компонента в составе потока G4 рассчитывается по формуле:

$$G_i^4 = \frac{G_4 \cdot W_i}{100\%},$$

где W_i – содержание компонента в потоке G4, % масс.

Мольный расход компонента:

$$g_i^4 = \frac{G_i^4}{M_i},$$

где M_i – молярная масса компонента, кмоль/ч.

Результаты расчета компонентов оксидата приведены в табл. 8.

Таблица 8– Результаты расчета расходов компонентов оксидата

Компонент	G_i , кг/ч	M_i , кг/кмоль	g_i , кмоль/ч	% масс.
Циклогексан	42028,284	84	500,337	95,104
ЦГГП	1403,977	116	12,103	3,177
Анон	138,321	98	1,411	0,313
Анол	316,414	100	3,164	0,716
Легкие соед.	0,442			0,001
Тяжелые соед	3,977			0,009
Кислота	106,944			0,242
Эфир	112,689			0,255
O ₂	1,326	32	0,041	0,003
N ₂	49,495	28	1,768	0,112
CO	0,442	28	0,016	0,001
CO ₂	0,884	44	0,020	0,002
Вода	27,841	18	1,547	0,063
Итого:	44191,92		520,407	100

Из соотношения $G_3:G_4$ найдем расход реакционного газа:

$$G_3 = 0,45 \cdot G_4$$

$$G_3 = 0,45 \cdot 44191,92 = 19886,364 \text{ кг/ч}$$

Расчет расходов компонентов потока С3 представлен в табл. 9.

Таблица 9 – Результаты расчета реакционного газа

Компонент	G_i , кг/ч	M_i , кг/кмоль	g_i , кмоль/ч	% мас.
Циклогексан	19130,483	84	227,744	96,199
ЦГГП	28,040	116	0,242	0,141
Анон	9,943	98	0,101	0,050
Анол	18,892	100	0,189	0,095
Кислота	0,597			0,003
O_2	15,909	32	0,497	0,080
N_2	667,983	28	23,857	3,359
СО	7,955	28	0,284	0,040
CO_2	6,563	44	0,149	0,033
Итого:	19886,364		253,063	100

Согласно основному уравнению материального баланса:

$$G_1 + G_2 = G_3 + G_4$$

Тогда:

$$20x + x = 44191,92 + 19886,364$$

$$x = 3051,347 \text{ кг/ч} - G_2$$

$$G_1 = 20 \cdot 3051,347 = 61026,937 \text{ кг/ч}$$

Расчет компонентов потока G_2 представлен в табл. 10.

Расчет компонентов потока G1 – в табл. 11.

Таблица 10 – Состав потока G3

Компонент	G _i , кг/ч	M _i , кг/кмоль	g _i , кмоль/ч	% мас.
O ₂	706,112	32	22,066	23,141
N ₂	2343,709	28	83,704	76,809
CO ₂	1,526	44	0,035	0,05
Итого:	3051,347		105,805	100

Таблица 11 – Состав потока G1

Компонент	G _i , кг/ч	M _i , кг/кмоль	g _i , кмоль/ч	% мас.
Циклогексан	60844,47	84	724,34	99,701
ЦГГП	89,10	116	0,77	0,146
Анон	31,73	98	0,32	0,052
Анол	59,81	100	0,60	0,098
Кислота	1,83			0,003
Итого:	61026,937		726,03	100

Материальный баланс процесса представлен в табл. 12

Таблица 12 - Материальный баланс процесса

Приход	кг/ч	кмоль/ч	% масс.	Расход	кг/ч	кмоль/ч	% масс.
<i>Исходный циклогексан:</i>			100	<i>Реакционный газ :</i>			100
Циклогексан	60844,47	724,34	99,701	Циклогексан	19130,483	227,744	96,199
ЦГГП	89,10	0,77	0,146	ЦГГП	28,040	0,242	0,141
Анон	31,73	0,32	0,052	Анон	9,943	0,101	0,050
Анол	59,81	0,60	0,098	Анол	18,892	0,189	0,095
Кислота	1,83		0,003	Кислота	0,597		0,003
<i>Воздух:</i>			100	O ₂	15,909	0,497	0,080
O ₂	706,112	22,066	23,141	N ₂	667,983	23,857	3,359
N ₂	2343,709	83,704	76,809	CO	7,955	0,284	0,040
CO ₂	1,526	0,035	0,050	CO ₂	6,563	0,149	0,033
				<i>Оксидат:</i>			100
				Циклогексан	42028,284	500,337	95,104
				ЦГГП	1403,977	12,103	3,177
				Анон	138,321	1,411	0,313
				Анол	316,414	3,164	0,716
				Легкие соед.	0,442		0,001
				Тяжелые	3,977		0,009
				Кислота	106,944		0,242
				Эфир	112,689		0,255
				O ₂	1,326	0,041	0,003
				N ₂	49,495	1,768	0,112
				CO	0,442	0,016	0,001
				CO ₂	0,884	0,020	0,002
				Вода	27,841	1,547	0,063
ИТОГО	64078,3	831,83		ИТОГО	64078,3	773,47	

3.2 Энергетический баланс процесса

Исходные данные к расчету:

1. Температура на входе в реакторный блок 150°C
2. Температура на выходе из реактора 160°C

Уравнение теплового баланса:

$$Q_1 + Q_2 \rightarrow Q_3 + Q_4 + Q_5$$

где Q_1 – тепло экзотермической реакции окисления, кДж/ч;

Q_2, Q_3 – физическое тепло реагентов и продуктов процесса, кДж/ч;

Q_4 – потери тепла, кДж/ч;

Q_5 – тепло от теплоносителя, кДж/ч.

$$Q_1 = q \cdot \Delta g_{\text{ц-н}}$$

где q – тепловой эффект окисления циклогексана, кДж/кмоль;

$\Delta g_{\text{ц-н}}$ – количество циклогексана, вступившего в реакцию, кмоль/ч.

$$Q_1 = 400000 \cdot 496,596 = 198638400 \text{ кДж/ч}$$

Физическое тепло компонентов реакционной смеси рассчитывается по формулам:

$$Q_{2/3} = c_i \cdot g_i \cdot T$$

где c_i – молярная теплоемкость компонента смеси при данной температуре, Дж/моль·К;

g_i – мольный расход компонента смеси, моль/ч;

T – температура вещества на входе в/на выходе из реактор(а), К.

Теплоемкости веществ при данной температуре рассчитываются по формулам:

$$C_p = a + bT + c/T^2$$

или

$$C_p = a + bT + cT^2 + dT^3$$

где a, b, c, d – коэффициенты.

Расчеты теплоемкостей компонентов сырья и продуктов приведены в табл. 12

Таблица 12 – Расчет теплоемкостей

Компонент	a	b·10 ³	c·10 ⁻⁵	C _p при T=423K	C _p при T=433K
O ₂	31,46	3,39	-3,77	30,79	30,92
N ₂	27,87	4,27		29,68	29,72
CO ₂	44,14	9,04	-8,53	43,20	43,50
CO	28,41	4,10	-0,46	29,89	29,94
H ₂ O	30	10,71	0,33	34,71	34,81

Теплоемкости остальных участников процесса возьмем из справочных данных (табл. 13).

Таблица 13 – Теплоемкость компонентов реакционной смеси (кДж/кг*К)

Компонент	C _p при T=423K	C _p при T=433K
Циклогексан	1,96	1,98
ЦГГП	2,53	
Анон	2,05	2,27
Анол	2,26	2,49

Результаты расчета физического тепла компонентов представлены в табл. 14.

Таблица 14 – Физическое тепло компонентов смеси

Компонент	кДж/кмоль(кг)*К	кмоль(кг)/ч	кДж/ч
Сырье:			
Циклогексан	1,96	60844,47	50444933,19
ЦГГП	2,53	89,10	95353,93
Анон	2,05	31,73	27514,67
Анол	2,26	59,81	57177,16
O ₂	30,79	22,066	287391,34
N ₂	29,68	83,704	1050873,59
CO ₂	29,89	0,035	442,52
Q2 ИТОГО:			51963686,39
Продукты:			
Циклогексан	1,98	61158,77	52433859,87
ЦГГП	2,53	1432,02	1568763,59
Анон	43,50	148,26	2792551,23
Анол	29,94	335,31	4346965,55
O ₂	30,92	0,538	7202,94
N ₂	29,72	25,625	329761,98
CO	43,50	0,3	5650,65
CO ₂	29,94	0,169	2190,92
Вода	34,81	1,547	23317,51
Q3 Итого:			61510264,23

Общий приход тепла:

$$Q_1 + Q_2 = 198638400 + 51963686,39 = 250602086,39 \text{ кДж/ч}$$

Потери тепла примем 5% от прихода:

$$Q_4 = 0.05 \cdot Q_1 + Q_2 = 0.05 \cdot 250602086,39 = 12530104,319 \text{ кДж/ч}$$

Количество тепла, уносимое теплоносителем:

$$Q_5 = Q_1 + Q_2 - Q_3 - Q_4$$

$$\begin{aligned} Q_5 &= 250602086,39 - 61510264,23 - 12530104,319 \\ &= 176561717,841 \text{ кДж/ч} \end{aligned}$$

Для перевода кДж/ч в кВт используется формула:

$$[\text{кВт}] = \frac{\left[\frac{\text{кДж}}{\text{ч}}\right]}{3600}$$

Тепловой баланс процесса представлен в табл. 15.

Таблица 15 – Тепловой баланс

Приход	кВт	%	Расход	кВт	%
Тепло экзотермической реакции, Q_1	55177,33	79.6	Физическое тепло продуктов, Q_3	17086,18	24,54
Физическое тепло компонентов сырья, Q_2	14434,36	20.4	Теплопотери, Q_4	3480,58	5.00
			Отводимое теплоносителем тепло, Q_5	49044,92	70,46
Итого:	69611,69	100		69611,69	100

3.3 Материальный баланс абсорбера

Схема материальных потоков аппарата представлена на рис. 3.2

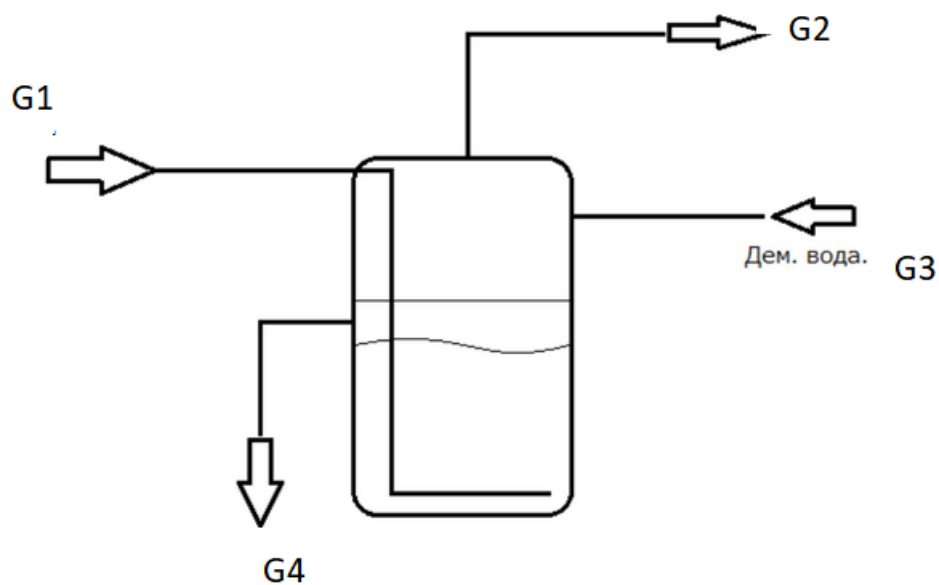


Рисунок 3.2 – Схема материальных потоков абсорбера тонкой очистки:

G1 – газ на очистку; G2 – очищенный газ; G3 – вода;

G4 – воды загрязненная

Исходные данные к расчету:

1. расход воды на очистку 3 т/ч;
2. Расход газа 0,6 т/ч;
3. Состав газа представлен в табл. 16.

Таблица 16 – Состав парогазовой фазы

Компонент	% масс.
СО	2,18
СО ₂	3,62
Н ₂ О	93,40
ЦГ	0,50
Анон	0,05
Анол	0,05
кислоты	0,20

Расчет поток G1 сведен в табл. 17.

Таблица 17 – Расчет состава газа на очистку

Компонент	% мас	кг/ч	кг/кмоль	кмоль
СО	2,18	13,2	28	0,471
СО ₂	3,62	21,9	44	0,498
Н ₂ О	93,40	564,8	18	31,380
ЦГ	0,50	3	84	0,036
Анон	0,05	0,3	98	0,003
Анол	0,05	0,3	100	0,003
кислоты	0,20	1,2		
ИТОГО:	100	600		

Остаточное содержание кислот в растворе составляет 0,001%.

Состав газа на выходе из абсорбера представлен в таб. 18. Стоит отметить, что в процессе водной очистки часть оксидов углерода также переходит в водный слой.

Состав газа на выходе представлен в табл. 18.

Таблиц 18 – Состав газа на выходе из абсорбера

Компонент	кг/ч	% мас.	кмоль	кг/кмоль
СО	3,0000	0,5204	0,1071	28
СО ₂	5,0000	0,8674	0,1136	44
Н ₂ О	564,8400	97,9875	31,3800	18
ЦГ	3,0000	0,5204	0,0357	84
Анон	0,3000	0,0520	0,0031	98
Анол	0,3000	0,0520	0,0030	100
КИСЛОТЫ	0,0010	0,0002		
	571,4410	100,0000		

Деминерализованная вода имеет следующий расход:

$$g_{H_2O} = \frac{G_{H_2O}}{M_{H_2O}}$$

$$g_{H_2O} = \frac{3000}{18} = 166,66 \text{ кмоль/ч}$$

Материальный баланс процесса представлен в табл. 20.

Таблица 20 – Материальный баланс процесса

Приход	кг/ч	кмоль/ч	% мас.	Расход	кг/ч	кмоль/ч	% мас.
- газ на очистку				- газ после очистки			
СО	13,2	0,471		СО	3	0,1071	0,5204
СО2	21,9	0,498		СО2	5	0,1136	0,8674
Н2О	564,8	31,38		Н2О	564,84	31,38	97,9875
ЦГ	3	0,036		ЦГ	3	0,0357	0,5204
Анон	0,3	0,003		Анон	0,3	0,0031	0,052
Анол	0,3	0,003		Анол	0,3	0,003	0,052
Кислоты	1,2			Кислоты	0,001	0,1071	0,0002
	600				571,74		100
- вода	3000	166,66		- воды после очистки			
				Н2О	3000	166,664	99,065
				СО	10,2	0,364	0,336
				СО2	16,9	0,384	0,55
				Кислоты	1,199		0,039
ИТОГО:	3600			ИТОГО	3600		

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Рассмотрен процесс окисления циклогексана; изучены основы процесса, механизм и кинетика;
2. Проанализирована существующая технология окисления циклогексана производства капролактама ПАО «КуйбышевАзот»;
3. Предложена возможность модернизации процесса;
4. В качестве способа модернизации технологической схемы предложена установка барботажного абсорбера после сборника органической фазы, газовая фаза которого является коррозионноактивной в отношении материалов трубопроводов;
5. Предложенный экстрактор предназначен для тонкой осушки газовой фазы от одержащихся в нем кислот.
6. Произведены технологические расчеты, подтверждающие эффективность предложенного метода.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Н.Н. Лебедев, Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. Химия, Москва, 1988. 522 с.;
- [2] Производство капролактама/ Под ред. В.И. Овчинникова, В.Р. Ручинского.-М.: Химия, 1977
- [3] Производство циклогексанона и адипиновой кислоты окислением циклогексана / М.С. Фурман, А.С. Бадриан, А.М. Голдман и др. – М. : Химия, 1967. – 240 с.
- [4] С.В. Пучков, Ю.В.Непомнящих, Е.С. Козлова, А.Л. Перкель, Проблемы повышения селективности и конверсии в промышленном процессе окисления циклогексана // Журн. Ползуновский Вестник. - 2013. №1
- [5] Технологический регламент химического цеха №22 Тольяттинского ПАО «КуйбышевАзот», 2010 г
- [6] Deno N. C., Berkheimer H. E., Evans W. Z., Peterson K. J., J. Am. Chem. Soc., 81, №10, 2344 (1959)
- [7] Van Asselt W. J., van Krevelen D. W., Rec. trav. Chim., 82, 429 (1965)
- [8] Hamblet C. H., Chance F. S. Oxidation of petroleum cyclohexane, USA. pat. 2557581, 19. VI 1951. Chem. Abstrs., 45, 9255h, 1951.
- [9] Татевский В.М., ред. Сб. «Физико-химические свойства индивидуальных углеводов». Гостоптехиздат, М., 1960, стр. 22
- [10] Чулановский В. М. Введение в молекулярный спектральный анализ. Гостехиздат, Л.—М., 1950.
- [11] Иогансен А. В. Инфракрасные спектры поглощения некоторых углеводов и характеристические полосы структурных групп углеводов.«Физико-химические свойства индивидуальных углеводов», вып. 6. Гостоптехиздат, М., 1957, стр. 481.
- [12] Березин И.В., Денисов Е.Т., Эмануэль Н.М. Окисление циклогексана. М.: Изд-во Моск. Ун-та, 1962. 9-20 с.

[13] ГОСТ 24615-81 Циклогексанон технический

[14] ТУ-2423-030-00205311-05 Циклогексанол технический

[15] ГОСТ 14198-78 Циклогексан технический

[16] Общая химическая технология : метод. указания к выполнению курсовой работы./ сост. : Т.И. Эпова, Н.Н. Пономарева. – Тольятти : ТГУ, 2007. – 47 с.

[17] Методические указания по курсовому проектированию по дисциплинам «Химия и технология органических веществ» и «Химия и технология синтетического каучука» для студентов специальности 240401 всех форм обучения / сост.: В.Е. Стацюк, И.В. Цветкова. – Тольятти: ТГУ, 2007. – 27 с.

[18] Гутник С.П., Сосонко В.Е., Гутман В.Д. /Расчеты по технологии органического синтеза: Учеб. Пособие для техникумов. – М.:Химия, 1988. – 272 с.: ил.

[19] Основные процессы и аппараты химической технологии: Пособие по проектированию / под ред. Дытнерского Ю.И. М.: Химия, 1991. 496 с.

[20] А.Г. Сарданашвили, А.И. Львова / Примеры и задачи по технологии переработки нефти и газа. – 2-е изд., пер. и доп. – М., Химия, 1980. – 256 с. ил.