

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»

Институт химии и энергетики

(наименование института полностью)

Кафедра «Химическая технология и ресурсосбережение»

(наименование)

18.03.01 Химическая технология

(код и наименование направления подготовки, специальности)

Химическая технология органических и неорганических веществ

(направленность (профиль) / специализация)

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА (БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА)

На тему: «Модернизация технологического процесса дегидрирования
циклогексанола»

Студент

А.В. Мерзликина

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

к.х.н., П.А. Глухов

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

Консультант

И.Ю. Усатова

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

Тольятти 2020

Аннотация

Выпускная квалификационная работа на тему «Модернизация технологического процесса дегидрирования циклогексанола» выполнена на 56 страницах. Работа содержит 11 таблиц, 7 рисунков, использовано 36 литературных источника.

В данной выпускной квалификационной работе предложен способ модернизации технологического процесса дегидрирования циклогексанола путем внедрения медьсодержащего катализатора. Данная модернизация позволит увеличить выход продукта и увеличить срок службы катализатора.

Цель работы – увеличение производительности стадии дегидрирования циклогексанола.

Задачи работы:

1. Анализ научно-технической литературы, объектов интеллектуальной собственности.
2. Выявление основных параметров, приводящих к увеличению производительности процесса дегидрирования
3. Выбор направления модернизации, выполнение необходимых расчетов.
4. Анализ возможности применения предлагаемого решения на действующем производстве.

В теоретической части рассмотрены особенности проведения процесса дегидрирования циклогексанола, применяемые катализаторы и условия процесса. Выполнен патентный поиск. В технологической части проведен анализ существующей технологической схемы и предложен способ модернизации. В расчетной части выполнен материальный и тепловой баланс базового и проектного варианта.

Выпускная квалификационная работа выполнена в текстовом редакторе MicrosoftWord и представлена на электронном носителе.

Abstract

The final qualifying work on the topic “Modernization of the cyclohexanol dehydrogenation process” was completed on 56 pages. The work contains 11 tables, 7 figures, 36 literary sources are used.

In this final qualifying work, a method for modernizing the cyclohexanol dehydrogenation process by introducing a copper-containing catalyst is proposed. This modernization will increase the yield of the product and increase the life of the catalyst.

The purpose of the work is to increase the productivity of the dehydrogenation stage of cyclohexanol.

Tasks of work:

1. Analysis of scientific and technical literature, intellectual property.
2. Identification of the main parameters leading to an increase in the productivity of the dehydrogenation process
3. Choosing the direction of modernization, performing the necessary calculations.
4. Analysis of the possibility of applying the proposed solution in existing production.

In the theoretical part, the features of the cyclohexanol dehydrogenation process, the catalysts used and the process conditions are considered. Patent search completed. In the technological part, an analysis of the existing technological scheme is carried out and a modernization method is proposed. In the calculation part, the material and heat balance of the base and design options is made.

The final qualification work was done in a Microsoft Word text editor and presented on electronic media.

Содержание

Введение.....	5
1 Теоретическая часть.....	6
1.1 Общие закономерности дегидрирования циклогексанола	6
1.2 Механизм дегидрирования циклогексанола	7
1.3 Катализаторы дегидрирования циклогексанола	8
1.4 Влияние медь-содержащих катализаторов на процесс дегидрирования циклогексанола.....	17
1.5 Патентный обзор	21
1.6 Характеристика сырья и готовой продукции	24
1.7 Выбор направления модернизации	25
2. Технологическая часть	27
2.1 Описание технологической схемы процесса дегидрирования циклогексанола.....	27
3 Расчетная часть.....	38
3.1 Материальный баланс.....	38
3.2 Теловой баланс	45
3.3 Проверочный расчёт реактора	52
Заключение	53
Список используемых источников.....	54

Введение

Наряду с развитием различных направлений химии, физики и биохимии растет и интерес к изучению новых способов модернизации процессов дегидрирования. Процессы дегидрирования позволяют получить ненасыщенные соединения, представляющие большую ценность в качестве мономеров для производства синтетического каучука и пластических масс. Широкое распространение получил процесс дегидрирования циклогексанола с получением циклогексанона. В свою очередь циклогексанон используется как продукт для органического синтеза, а также в качестве растворителя. Кроме того, циклогексанон, производство которого разрабатывается в данном проекте нашел свое применение в получении капролактама.

Основную роль в дегидрировании циклогексанола играет катализатор. Основываясь на данных, полученных из различных источников литературы, можно сделать вывод, что использование различных катализаторов в процессе дегидрирования имеет ряд положительных и отрицательных аспектов.

В связи с этим изучение влияния различных катализаторов на процессы дегидрирования циклогексанола представляет собой важную и актуальную задачу.

1 Теоретическая часть

1.1 Общие закономерности дегидрирования циклогексанола

Технологический процесс дегидрирования циклогексанола является составной частью производства капролактама, применяемого для получения одного из распространенных полимеров – полиамида-6 [1].

Циклогексанол в качестве полупродукта присутствует в бензольной и фенольной схеме получения капролактама [1].

Процесс дегидрирования заключается в отщеплении молекулы водорода от органического соединения и в общем случае служит для получения непредельных органических соединений. Термин «непредельный» как правило воспринимается применительно к кратным углерод – углеродным связям, но в случае дегидрирования циклогексанола образуется непредельная связь углерод – кислород с образованием кетогруппы из гидроксильной группы, как это показано на рисунке 1 [2].

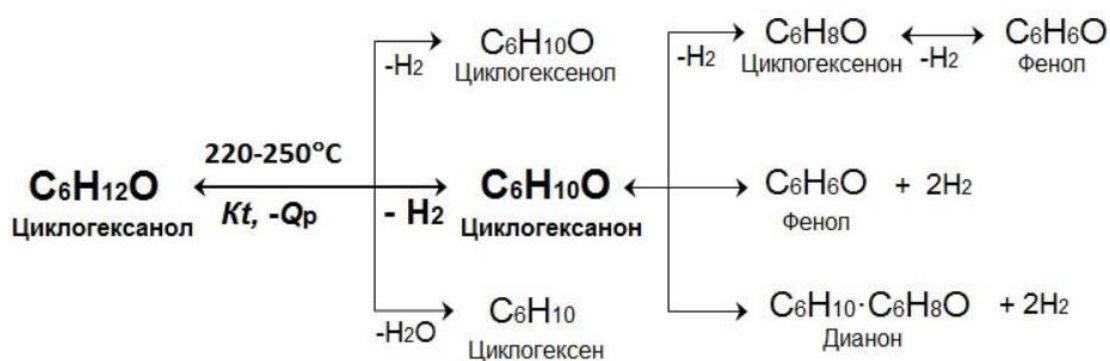


Рисунок 1 – Образование кетогруппы из гидроксильной

При дегидрировании циклогексанола образуется значительно меньше побочных продуктов, чем при окислении циклогексана до циклогексанола и циклогексанона. Поэтому стадия дегидрирования является важной для

снижения количества побочных продуктов и отходов производства при получении капролактама.

Далее в тексте наряду с общепринятыми названиями «циклогексанол» и «циклогексанон» для упрощения будем применять технические наименования «анол» и «анон» соответственно.

Образующиеся побочные продукты циклогексен, циклогексенол, циклогексенон, фенол могут отрицательно влиять на качество получаемого в дальнейшем капролактама. Их количество зависит в том числе от типа применяемого катализатора.

1.2 Механизм дегидрирования циклогексанола

Реакция дегидрирования циклогексанола с точки зрения термодинамики является обратимой, эндотермической (с поглощением теплоты). Уравнение реакции показано на рисунке 2 [3, 4].

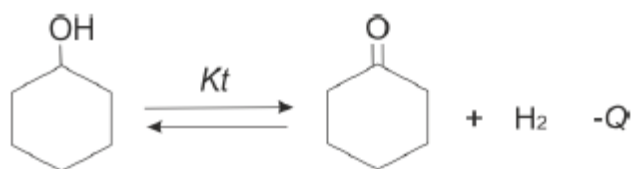


Рисунок 2 – Образование циклогексанона дегидрированием циклогексанола

Равновесная степень превращения циклогексанола значительно зависит от температуры процесса, так, при 250 °С она составляет 55-60%, а при температуре 350 °С около 100% [5].

Механизм протекания дегидрирования многостадийный и может быть представлен стадиями, изображенными на рисунке 3.

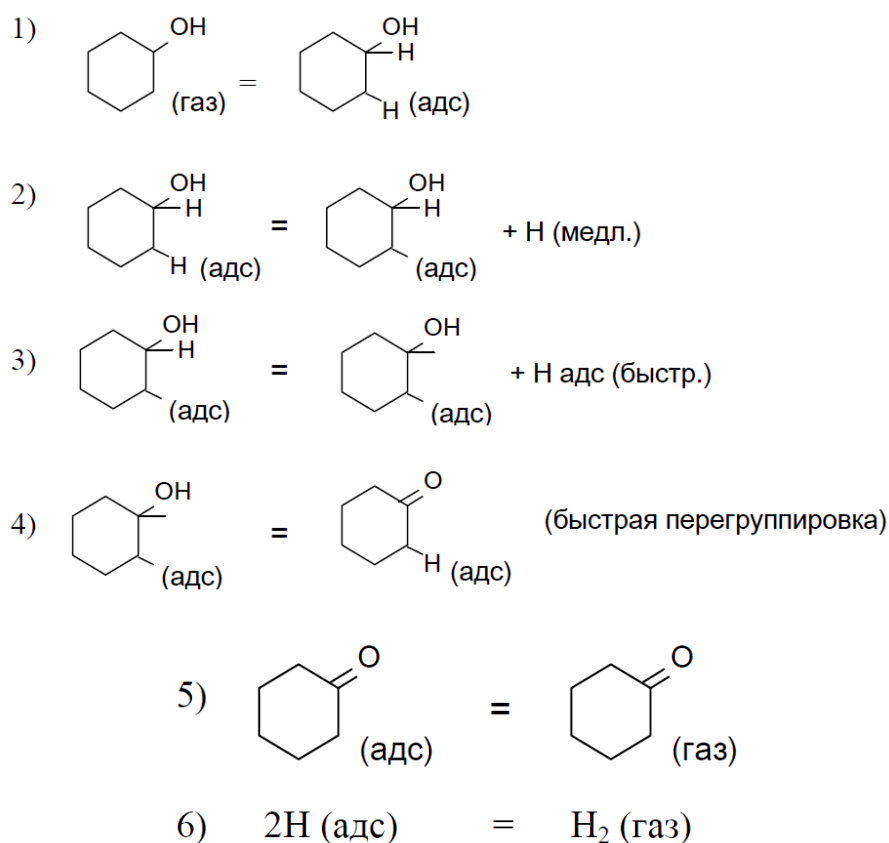


Рисунок 3 -Механизм протекания реакции дегидрирования

Наличие в представленном механизме одной медленной стадии позволяет описывать реакцию дегидрирования циклогексанола в циклогексанон уравнением первого порядка [4].

Скорость протекания реакции, селективность и наименование побочных зависят в первую очередь о применяемого катализатора, поэтому рассмотрим их подробнее.

1.3 Катализаторы дегидрирования циклогексанола

Катализаторы дегидрирования представляют собой металлсодержащие катализаторы, часто смешанного состава. В процессах дегидрирования циклогексанола применяются цинк-хромовые, цинк-кальциевые и цинк-медные, никелевые, кобальтовые катализаторы [2, 3, 6, 7]. В промышленном

производстве циклогексанона данные катализаторы делятся на два типа катализаторов – высокотемпературный и низкотемпературный. В настоящее время наибольшее распространение находят низкотемпературные катализаторы из-за их энергоэффективности и показателям селективности и конверсии.

Никелевые катализаторы промотируют реакцию образования фенола. Никель-хромовые катализаторы позволяют проводить реакцию при температуре 180 – 200, однако требуют применения инертного разбавителя (например, водяной пар).

Среди известных промышленных катализаторов широкое распространение получили цинк и медьсодержащие (как правило оксидные) катализаторы [6].

Цинк-медные катализаторы в настоящее время показывают себя как наиболее активные и селективные (см. п.1.6).

Авторы работы (8) провели подробное исследование кинетики и механизма дегидрирования на цинк-медных катализаторах. В этом исследовании были использованы два катализатора: катализатор Cu-Mg, с содержанием меди 52%, и катализатор Cu – Zn – Al с содержанием меди 15%.

В этой работе показано, что два типа центров, Cu^0 и Cu^+ , являются активными центрами в реакции дегидрирования циклогексанола в циклогексанон. Было установлено, что одновалентная медь значительно более активна, чем ее нулевой валентный аналог. Кроме того, было показано, что катализаторы Cu^+ являются высокоселективными по отношению к циклогексанону в отличие от фенола, который является одним из основных побочных продуктов в процессе дегидрирования. Между тем, было обнаружено, что катализаторы CuO имеют относительно низкую селективность по отношению к кетону, особенно при высоких температурах и желательных высоких концентрациях циклогексанола, из-за высокой скорости образования фенола. В частности, причина более низкой активности и селективности по CuO или более высокой активности и

селективности одновалентной меди не была выяснена. Чтобы решить эти проблемы, были исследованы механизмы адсорбции и последующего дегидрирования циклогексанола на катализаторах с использованием исключительно Cu^0 или исключительно участки Cu^+ .

Далее рассмотрим данные механизмы адсорбции.

а) Адсорбция циклогексанола и фенола на MgO

Катализатор Cu-Mg был использован для изучения циклогексанола, адсорбция циклогексанона и фенола на Cu^+ - и Cu^0 - активные сайты. ИК-спектр циклогексанола, адсорбированного на MgO при 25°C (рис. 4, а) показал ряд пиков, которые в основном такие же, как и у чистого циклогексанола [9, 10]. Появление полос поглощения, которые существуют в ИК-спектр чистого циклогексанола в ИК-спектре циклогексанола, адсорбированного на MgO , включая широкий Пик поглощения при 3550 см^{-1} , отнесенный к растяжению Режим гидроксильных групп указывает на то, что один из видов адсорбции является недиссоциативным.

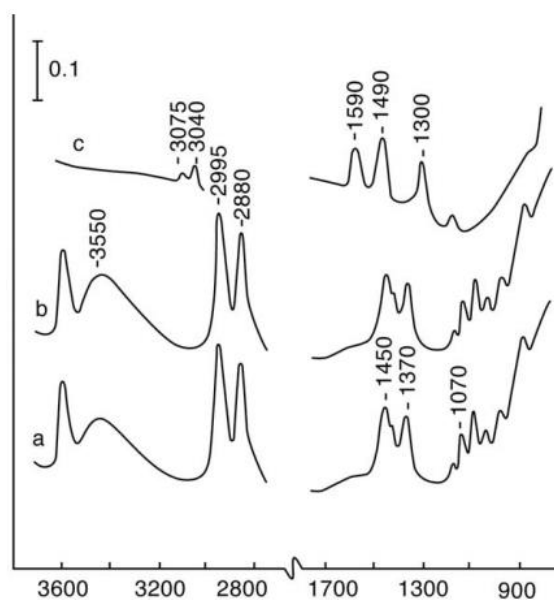


Рисунок 4 – ИК-спектра адсорбированного циклогексанола (а) и фенола (б) при 25°C на поверхности MgO

Показанный на рисунке 4 ИК-спектр показывает полосу поглощения при 3750 см^{-1} которая, согласно [11], должна быть отнесена к режиму растяжения поверхностные гидроксильные группы на MgO. Интенсивность и форма полосы поглощения при 3750 см^{-1} до и после адсорбции циклогексанола на MgO (спектр чистого MgO не показан) были одинаковыми. Это указывало на то, что эти OH группы не участвуют в адсорбции циклогексанола на поверхность MgO (рис. 4, а и б). Таким образом, на основании данных ИК был сделан вывод, что в результате адсорбции, циклогексанол существует на поверхности MgO как молекулярный циклогексанол и как алкоголятная форма.

Повышение температуры до $250 \text{ }^\circ\text{C}$ привело к появлению небольшого пика при 1620 см^{-1} и увеличению интенсивность поглощения при 3550 см^{-1} (рис. 4, б). Это ожидаемый эффект адсорбции воды, образующейся в реакции дегидратации спирта. Адсорбция циклогексанола на поверхность MgO и последующее повышение температуры не генерируют циклогексанон или фенол, показывая, что MgO не активен в этих реакциях при данных условия.

б) Адсорбция циклогексанола на поверхности одновалентной меди

Катализатор Cu – Mg с содержанием меди 52% был использован для изучения адсорбции циклогексанола на сайтах Cu^+ . Cu-Mg катализатор восстанавливали CO при $100 \text{ }^\circ\text{C}$ с последующей откачкой CO при $250 \text{ }^\circ\text{C}$ с образованием частично окисленного участка меди на поверхности. Это указывает на то, что медь на поверхности катализатора Cu-Mg действительно была восстановлена вышеупомянутой обработкой в Cu^+ [11, 12, 13]. На рисунке 5 показано, что последующая адсорбция циклогексанола на этот катализатор при $25 \text{ }^\circ\text{C}$ привел к появлению серии пики, характерные для чистого циклогексанола (пики при $890, 970, 1025, 1070, 1360, 1450, 2880$ и 2995 см^{-1})[9, 10].

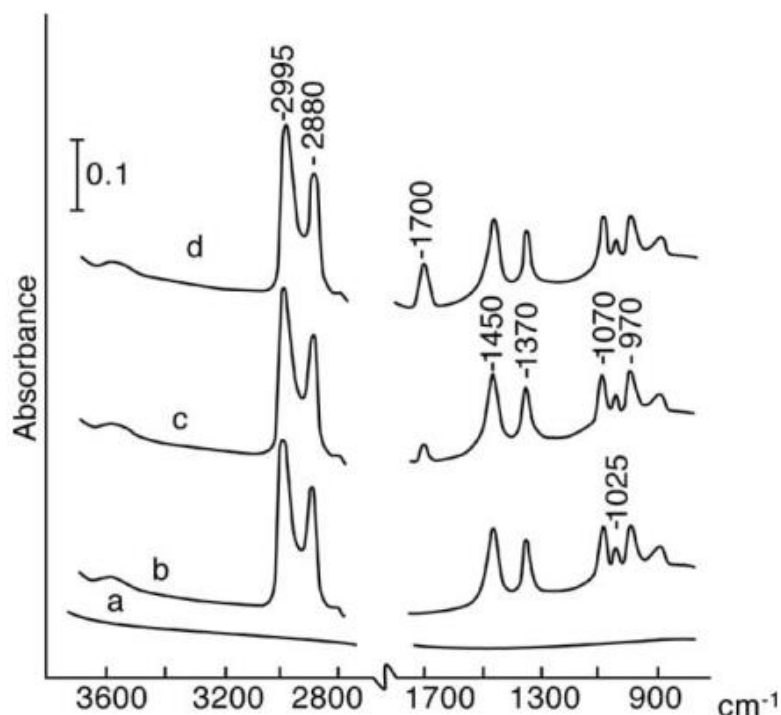


Рисунок 5 – ИК спектр циклогексанола на поверхности одновалентной меди. (Cu–Mg катализаторс 52% меди)

В отличие от типичного спектра спирта [9], этот спектр показал слабый и узкий пик около 3550 см^{-1} . (Рис. 5, б и в). Обычно пик растяжения O – H при $3500\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ имеет максимальную интенсивность, сравнимую с других основных пиков алкоголя [9, 10]. Есть два возможные сценарии, которые могут объяснить появление этого пик низкой интенсивности при 3550 см^{-1} . Во-первых, реакция дегидрирования начинается с молекулярной адсорбции циклогексанол на Cu^+ и продолжается с взаимодействием гидроксильного водорода и образованием сильно связанного алкоголята. В этом случае ИК-спектр будет включать вклады как от циклогексанола, так и от алкогольта. Тем не менее, молекулярная адсорбция циклогексанола, вероятно, будет слабая и, следовательно, интенсивность характеристики O – H. Пик растяжения при 3550 см^{-1} (рис. 5, б и в) в составном спектре будет относительно небольшим. Появление пика также можно объяснить, предполагая диссоциативность адсорбция циклогексанола на Cu^+ с образованием алкогольта циклогексанола. Циклогексанолалкоголятные

аллильные водороды взаимодействуют с соседним атомом кислорода $\text{Cu}^+ - \text{ZnO}$ решетки. Эта ситуация проиллюстрирована на рисунке 6.

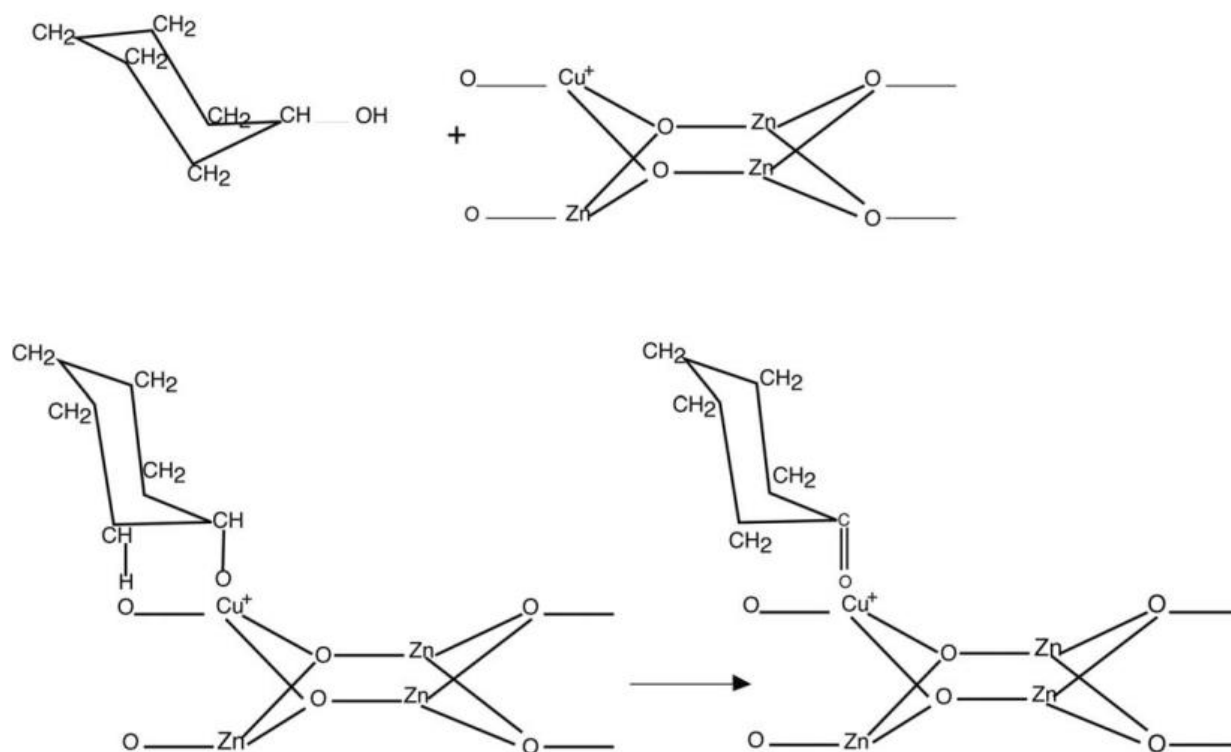


Рисунок 6 – Схема адсорбции циклогексанола на поверхности катализатора с медью (I)

Растяжение из этих изолированных групп O-H затем может появиться пик при 3550 см^{-1} . Следует отметить, что это тип взаимодействия может происходить в обоих предложенных сценариях. Аналогичное предположение в случае адсорбции спирта имеет сделано в работе [14].

в) Адсорбция циклогексанола и циклогексанона на Cu^0

До адсорбции циклогексанола, катализатор $\text{Cu} - \text{Mg}$ был восстановлен водородсодержащим газом при 250°C до формирования металлического состояния меди на его поверхности. Степень окисления меди после восстановления катализатора была оценена методом ИК-спектроскопии адсорбированного CO. ИК-спектр адсорбированный CO показал только один пик при 2080 см^{-1} , который исчез после удаления катализатора при 25°C .

Положение пика и стабильность Cu–комплекса с CO подтвердил, что на поверхность Cu-Mg-катализатора после его восстановления водородом [11, 12, 13]. ИК-спектр восстановленного Cu–Mg катализатор после выдержки циклогексанола при 25 ° C не отображаются полосы поглощения (рис. 5, б). После адсорбции циклогексанола на катализаторе Cu – Mg при 50 ° C ИК спектр отображается в волновых числах в диапазоне от 1000 и 1800 см⁻¹ три полосы при 1300, 1490 и 1590 см⁻¹ (Рис. 5, в), которые близко соответствуют спектру фенолатоподобные виды [15]. Согласно [9, 10], пик при 1300 см⁻¹ можно объяснить растяжение C – O связь в феноляте. Полосы в 1490 и 1590 см⁻¹ можно отнести к симметричному и асимметричному растяжению углерод-углеродных связей в ароматическом кольце.

Кроме того, этот спектр (рис. 5, в) имеет сильные пики при 2880 и 2995 см⁻¹, которые близко соответствуют пикам в спектре чистого циклогексанола [9] и циклогексанола адсорбируется на MgO (рис. 4, а и б). Эти полосы можно отнести к растяжению связей C – H в циклогексане кольцо [9, 10], что свидетельствует о наличии циклогексана кольца в видах, образовавшихся после адсорбции циклогексанола на Cu⁰.

Удивительно, но спектр циклогексанола, адсорбированного на Cu⁰ не имел пика при 1070–1100 см⁻¹, который присутствует в спектрах чистого циклогексанола или алкоголята, и является отнесены к модам растяжения связи C – O циклогексанола [9, 10], это отображено на рисунке 7. Возможная причина отсутствия этого пика может быть ориентация адсорбированного циклогексанола относительно поверхности поверхности меди. Согласно к «правилу выбора поверхности металла» Пирса и Шеппарда [16], только те колебания с колеблющимся диполем момент, перпендикулярный поверхности металла, будет инфракрасным активный. Поскольку кластеры меди большие (примерно 12 нм в диаметре, [12]) относительно размера молекулы циклогексанола, их можно считать примерно плоскими в настоящем контексте. Таким образом, мы считаем, что есть C–O связь в

видах циклогексанола, адсорбированных на Cu^0 , но это инфракрасный неактивен просто потому, что он параллелен поверхности кластера.

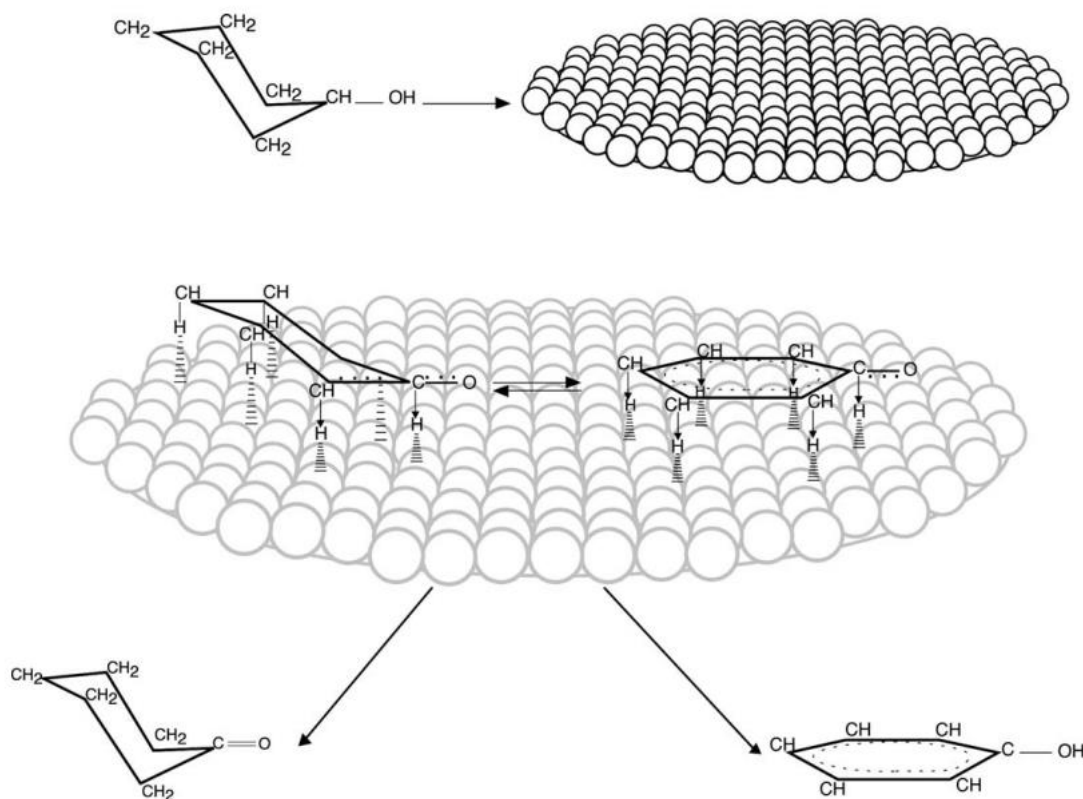


Рисунок 7 – Схема адсорбции циклогексанола на поверхности не валентной меди

В исследованиях адсорбции кетонов на оксидах [17-20] образование соединений енольного типа обычно сопровождается появлением двух дополнительных пиков поглощения в диапазоне 1350–1450 и 1510–1570 cm^{-1} в ИК-спектре адсорбированных частиц. ИК-спектр адсорбированного Циклогексанол на нуль-валентных участках меди не имел полос поглощения, которые обычно существуют в ИК-спектре енолоподобных частиц.

ИК-спектр также показал пики назначены ароматические и циклоалкановые соединения, ведущие к выводу, что адсорбция циклогексанола на Cu^0 при 50 ° С сопровождается одновременным образованием сильно адсорбированного фенолятоподобного и

циклогексанола алкоголятоподобные вещества, ни один из которых не содержит гидроксил группа.

Последующий нагрев адсорбированного циклогексанола на поверхности Cu-Mg катализатора от 50 до 150 °С в ИК-спектре без изменений (спектры при 100 и 150 °С не показаны). Пик поглощения при 1690 см⁻¹ наблюдался только тогда, когда температура катализатора достигала 200 °С. Повышение температуры до 250 °С усилилось пик при 1690 см⁻¹. Это поглощение полоса была связана с растяжением νC=O в циклогексаноне [9, 10], который был получен из адсорбированного циклогексанола. Следует отметить, что в случае алкоголята циклогексанола Cu⁺ пик при 1700 см⁻¹ наблюдался после откачки катализатора при температуре, равной ниже 25 °С. Это наблюдение также подтверждает вывод о том, что Cu⁺ -активные сайты гораздо активнее, чем поверхность CuO [12].

Катализатор марки К-СО производится ООО «НИАП-КАТАЛИЗАТОР» и изначально рассчитан на конверсию оксида углерода с водяным паром в производстве аммиака. Основными действующими активными компонентами являются оксид меди (около 41% масс.) и оксид цинка (около 28% масс.). Внешний вид катализатора изображен на рисунке 8.



Рисунок 8 – Внешний вид цинк-медного катализатора марки К-СО

Для применения в процессе дегидрирования циклогексанола для данного катализатора разработана низкотемпературная технология восстановления, улучшающая показатели катализатора. К-СО является распространённым катализатором и находит промышленное применение на многих производствах.

1.4 Влияние медьсодержащих катализаторов на процесс дегидрирования циклогексанола

Авторами работы [27] исследована эффективность применения меди по сравнению с другими активными элементами, применяемыми в катализаторах дегидрирования. На рисунке 9 показаны данные активности, то есть превращения циклогексанола в циклогексанон в зависимости от времени в потоке на катализаторах, приготовленных различными способами. На катализаторе Cu/MgO-СМ (приготовленном из растворов нитратов меди и магния с применением K_2CO_3) активность медленно возрастает со временем в потоке и после 240 минут конверсия циклогексанола остается стабильной на уровне 64,3%. Сообщается, что при $240^\circ C$ равновесная конверсия прямого дегидрирования циклогексанола составляет 68,89% [28].

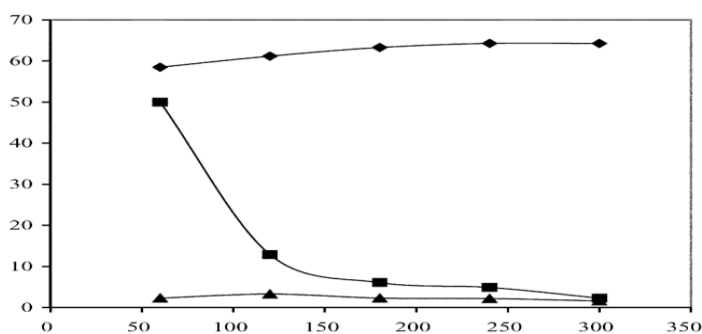


Рисунок 9– Зависимость конверсии от времени синтеза исследованных катализаторов \blacklozenge Cu/MgO-СМ, \blacksquare Cu/MgO-ИМ и \blacktriangle Cu/MgO-SSW при дегидрировании циклогексанола

Селективность по отношению к циклогексанону на Cu/MgO-СМ составляет 100%. На катализаторе Cu / MgO-IM (полученным из раствора нитрата меди, нанесенного на оксид магния и прошедшим специальную термообработку) первоначально конверсия циклогексанола достигала 50,0%, но постепенно со временем она снизилась до 2,3%. Однако селективность по отношению к циклогексанону снова составляет 100%. Катализатор Cu/MgO-SSW (полученный смешением окислов меди и магния с последующей термообработкой) проявляет очень плохую активность. Начальная конверсия циклогексанола составляет 2,3%, которая остается постоянной в течение всего цикла.

Большое количество частиц Cu₀ на поверхности в катализаторе Cu / MgO-СМ может взаимодействовать с дефектными участками MgO, что помогло получить превосходную активность для превращения циклогексанола. Сообщается, что различные виды дефектов, таких как ступеньки, перегибы, ребра и т.д., Примеси и вакансии на поверхности опор, могут взаимодействовать с металлическими частицами [29, 30]. Имеются сообщения с экспериментальным подтверждением того, что рост металлических кластеров и пленок инициируется в местах дефектов, в частности, на поверхностных вакансиях. Сообщалось об адсорбции миль Cu [31–34] и Pd [35] на носителе MgO с открытыми (0 0 1) плоскостями. Предполагается, что дефектные участки MgO являются более реакционноспособными, и адсорбционные свойства частиц металла, взаимодействующих с этими сайтами, могут качественно отличаться от свойств обычных участков поверхности.

Исследование адсорбции атомов Cu, Ni, Ag и Pd на F_s и F_s +, сайтах вакансий кислорода, а также регулярных O₂ -центрах поверхности MgO (0 0 1) с помощью функционально-градиентных расчетов плотности с использованием кластерных моделей, встроенных в матрицу модельные потенциалы и точечные заряды указывают на то, что адсорбция сильнее на сайтах F_s, чем на обычных сайтах O₂, на 1–2,4 эВ [36]. На F_s + сайте MgO

один валентный электрон атома Cu и Ag связывается с неспаренным электроном вакансии, образуя ковалентную связь [36]. Известно, что MgO имеет дефектные сайты, и эти дефектные сайты или кислородные вакансии на границе раздела Cu - MgO могут быть ответственны за селективное дегидрирование циклогексанола в циклогексанон.

В настоящем исследовании [27], даже несмотря на то, что метод соосаждения давал относительно меньшие частицы Cu по сравнению с теми, которые были получены методами пропитки и смачивания твердое-твердое тело, размер частиц Cu не так мал. Дефектные участки в межфазной области Cu и MgO и подходящий размер частиц Cu, по-видимому, являются ключевыми факторами, определяющими селективность по отношению к циклогексанону.

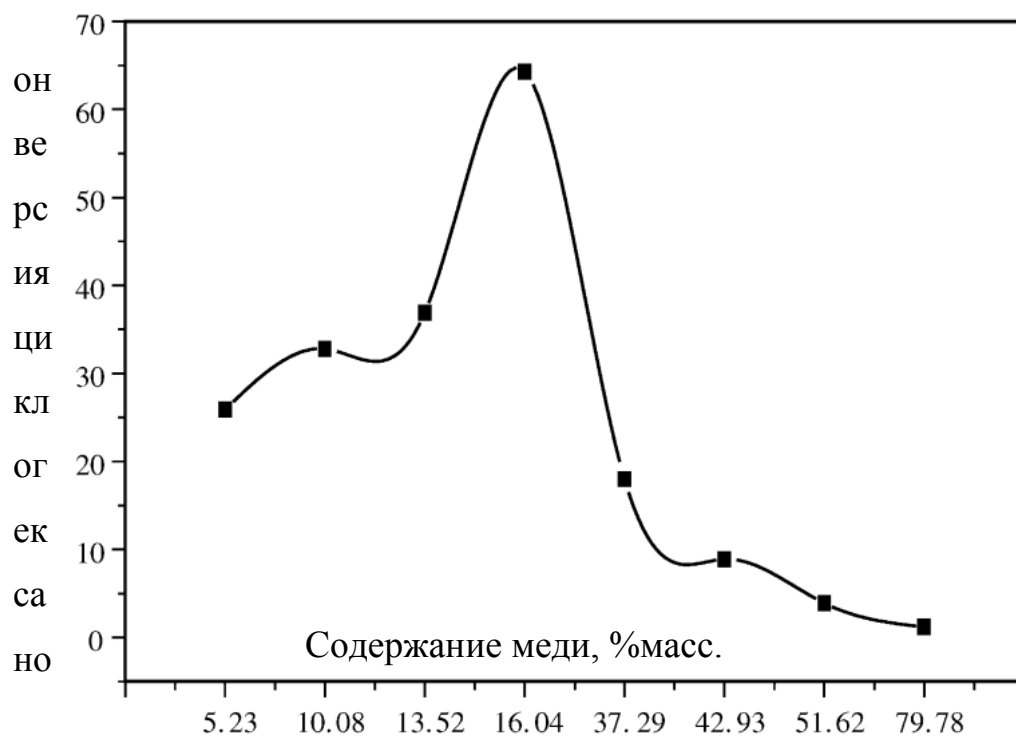


Рисунок 10 –Эффект влияния содержания меди на конверсию циклогексанола

Рисунок 10 показывает влияние загрузки меди на конверсию циклогексанола по соосажденным катализаторам. При загрузке Cu конверсия

циклогексанола постепенно увеличивается, достигая максимума 64,3% при загрузке Cu 16,04%, и после этого конверсия циклогексанола снижается при дальнейшем увеличении загрузки Cu. Высокая активность катализатора с 16,04% -ной загрузкой Cu обусловлена большим количеством более мелких кристаллитов Cu на поверхности, о чем свидетельствуют данные хемосорбции N₂O и данные XRD.

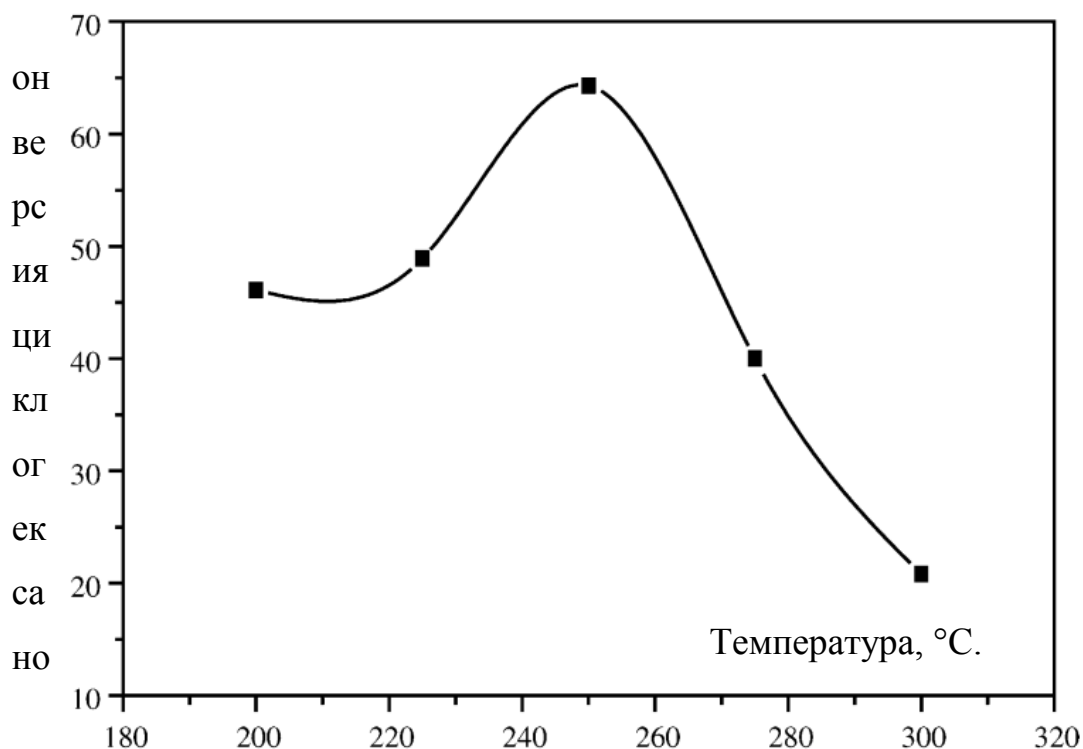


Рисунок 11 – Влияние температуры реакции на конверсию циклогексанола над катализатором Cu/ MgO-СМ

Рисунок 11 показывает влияние температуры реакции на превращение циклогексанола над Cu₄. Из этой фигуры ясно, что температура реакции 250 °C является оптимальной для получения хорошей конверсии циклогексанола. Стоит отметить, что при температуре реакции 200 °C конверсия циклогексанола в циклогексанон совпадает с конверсией термодинамического равновесного превращения [28].

Продемонстрировано преимущество метода соосаждения в получении катализатора Cu / MgO с максимальным количеством частиц металла Cu. Катализатор Cu / MgO-СМ с 16,04 мас.% Cu дает конверсию циклогексанола 64,3% с селективностью по циклогексанону 100% при температуре реакции 250 °С.

Таким образом, применительно к медьсодержащим катализаторам дегидрирования циклогексанола важным аспектом является способ из приготовления (синтеза), который влияет на структуру катализаторной решетки и может как увеличить, так и значительно снизить технологические показатели (конверсия, селективность и т.д.)

1.5 Патентный обзор

Источники информации патентного обзора [22-26].

Таблица 1 – Обзор патентной информации

Название, номер, дата патента	Авторы	Краткое описание
Катализатор для дегидрирования циклогексанола в циклогексанон и способ его приготовления. RU (11) 2 447 937; 27.08.2010	Резниченко Ирина Дмитриевна (RU), Садивский Сергей Ярославович (RU), Целютина Марина Ивановна (RU), Посохова Ольга Михайловна (RU), Андреева Татьяна Ивановна (RU), Ардамаков Сергей Витальевич (RU), Хусаенов Ильдар Фаезрахимович (RU)	Описан катализатор дегидрирования циклогексанола в циклогексанон, содержащий, мас. %: карбонат кальция 16,4-37,0, графит 1,0-3,0 и оксид цинка - остальное. Описан также способ приготовления катализатора указанного выше состава, включающий приготовление реакционной смеси, содержащей источники оксидов цинка и карбоната кальция, формование, сушку, прокаливание, при этом вначале готовят смесь, содержащую, мас. %: карбонат кальция 12,4-29,8, карбоксиметилцеллюлозу или метилцеллюлозу 0,1-1,0 и основной карбонат цинка - остальное, а графит добавляют в количествах, обеспечивающих получение катализатора указанного выше состава.

Продолжение таблицы 1

1	2	3
<p>Катализатор для дегидрирования циклогексанола в циклогексанон. RU (11) 2 546 122; 10.10.2013</p>	<p>Ванчури́н Виктор Илларио́нович (RU), Джума́мухамедов Данияр Шара́фиевич (RU), Павло́в Ю́рий Леони́дович (RU), Мара́чук Леони́д Ива́нович (BY), Дзе́ржинский Рю́рик Влади́мирович (RU), Кара́кин Вале́рий Анато́льевич (RU), Федо́тов Анато́лий Вале́нтинович (RU)</p>	<p>Изобретение относится к катализатору для дегидрирования циклогексанола в циклогексанон, который содержит оксид меди и оксид натрия на оксидном твердом носителе из диоксида кремния и оксида алюминия. Достижимый технический результат заключается в том, что содержание оксида меди в катализаторе составляет 21,5-25,0 мас.%, оксида натрия 1-4 мас.%, в качестве диоксида кремния используют белую сажу и в качестве оксида алюминия - бемит в массовом соотношении белая сажа:бемит (2,5-3.5):1. Катализатор позволяет увеличить период безостановочной работы, уменьшить энергозатраты на циркуляцию непрореагировавшего циклогексанола и снизить нагрузку на ректификацию.</p>
<p>Катализатор для дегидрирования циклогексанола, способ получения катализатора и его применение. RU (11) 99 101 934; 0.12.2000</p>	<p>Даниель Хайнеке (DE), Рупрехт Майснер (DE), Михаель Хессе (DE), Роберт Мэркль (DE)</p>	<p>Катализатор, состоящий из α-окиси алюминия, используемой в качестве материала носителя, и меди, используемой в качестве активного компонента, отличающийся тем, что поверхность окиси алюминия по BET (измеренная по ДИН 66131) составляет не менее 30 м²/г.</p>
<p>Способ приготовления катализатора для дегидрирования циклогексанола в циклогексанон; RU (11) 2 574 730; 10.02.2016</p>	<p>Ванчури́н Виктор Илларио́нович (RU), Костю́ченко Вячесла́в Вале́риянович (RU), Джума́мухамедов Данияр Шара́фиевич (RU), Ково́ва Зо́я Влади́мировна (RU), Мара́чук Леони́д Ива́нович (BY), Павло́в Ю́рий Леони́дович (RU)</p>	<p>Изобретение относится к способу приготовления катализатора для дегидрирования циклогексанола в циклогексанон. Данный способ включает нанесение активного компонента - меди из водного раствора аммиачно-карбонатного комплекса на оксидный твердый носитель, термическую обработку и гранулирование. При этом нанесение активного компонента осуществляют на оксидный твердый носитель, состоящий из смеси белой сажи и бемита в массовом отношении (2,5-3,5):1, и гранулирование катализаторной пасты проводят методом экструзии. Предлагаемый способ позволяет получать катализаторы с повышенной термостабильностью при сохранении высоких показателей селективности и активности.</p>

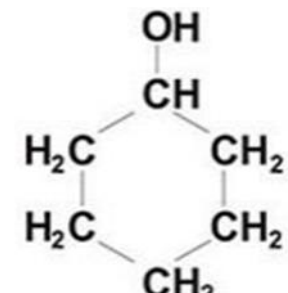
Продолжение таблицы 1

1	2	3
<p>Способ приготовления медьсодержащего катализатора для дегидрирования циклогексанола в циклогексанон; RU (11) 2 612 216; 03.03.2017</p>	<p>Ванчури́н Виктор Илларио́нович (RU), Дульнев Алексей Викторович (RU), Павлов Юрий Леонидович (RU), Карякин Валерий Анатольевич (RU), Таракановский Игорь Викторович (UA), Караченко Ольга Ивановна (BY), Сериков Владимир Юрьевич (RU), Хатьков Виталий Юрьевич (RU), Садовников Андрей Александрович (RU)</p>	<p>Изобретение относится к способу приготовления медьсодержащего катализатора для дегидрирования циклогексанола в циклогексанон, включающему нанесение предшественника активного компонента из суспензии, состоящей из водного раствора аммиачно-карбонатного комплекса меди с распределенным в нем порошком твердого оксидного носителя - смеси белой сажи и бемита, термическую обработку и гранулирование катализаторной шихты. Нанесение предшественника активного компонента осуществляют в переходном гидродинамическом режиме, соответствующем значениям центробежного критерия Рейнольдса 2500-10000. Массовое отношение оксида меди к основному гидрооксиду меди в составе предшественника активного компонента составляет 0,37-2,70, при этом преобладающий диаметр пор составляет 16-24 нм. Технический результат - усовершенствование способа приготовления медьсодержащего катализатора для дегидрирования циклогексанола в циклогексанон, приводящего к получению катализатора с повышенной устойчивостью к коксоотложению при сохранении высоких показателей селективности, активности и термостабильности.</p>

1.6 Характеристика сырья и готовой продукции

Технический циклогексанол, получаемый гидрированием фенола на никельсодержащем катализаторе имеет химическую формулу и характеристики, указанные в таблице 2 [10].

Таблица 2 - Характеристики циклогексанола

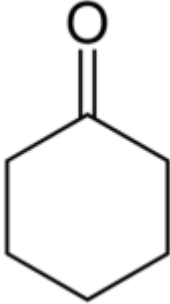
Показатель	Значение
Плотность (t=25 °С)	947 кг/м ³
Молекулярная масса	100,16 г/моль
Структурная формула	 <chem>OC1CCCCC1</chem>
Ткип.	162,3 °С
Тпл.	26 °С
Твсп.	65 °С

Циклогексанон, получаемый дегидрированием циклогексанола, представляет собой горючую, бесцветную, маслянистую жидкость с ацетономытным запахом. Характеристики циклогексанона представлены в таблице 3 [1].

Таблица 3 - Характеристики циклогексанона

Показатель	Значение
Плотность (t=20 °С)	945,5 кг/м ³
Молекулярная масса	98,14 г/моль

Продолжение таблицы 3

1	2
Структурная формула	
T _{кип}	153,8 °С
T _{пл}	41,1 °С
T _{самовоспламенения}	495 °С

1.7 Выбор направления модернизации

В производстве капролактама ПАО «КуйбышевАзот» [21] применяются цинк – хромовые или цинк-кальциевые катализаторы при температуре 330...420 °С в зависимости от используемого катализатора при избыточном давлении по реакции. Это позволяет достигать конверсии циклогексанола 75% и селективности 94%. В качестве направления модернизации технологии предлагается замена катализатора на цинк-медный [21], обеспечивающий конверсию 80% при чуть меньшей селективности 92%.

Сравнение действующего (базовый вариант) и предлагаемого (проектный) катализатора приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Сравнение характеристик выбранных катализаторов

Показатель	Базовый вариант	Проектный вариант
Номер патента	RU 2 447 937	RU 2 612 216
Тип катализатора	Цинк-кальциевый	Цинк-медный
Конверсия циклогексанола, %	75	80
Селективность по отношению к циклогексанону, %	94	92

Продолжение таблицы 4

1	2	3
Дополнительные параметры катализатора	Увеличение срока службы катализатора, повышение выхода циклогексанона, степени конверсии, селективности и уменьшение количества непрореагировавшего (остаточного) циклогексанола	повышенная устойчивость к коксоотложению при сохранении высоких показателей селективности, активности и термостабильности

Выводы по 1-му разделу

Несмотря на некоторую потерю в селективности предлагаемый катализатор позволяет повысить выработку циклогексанона за счёт увеличения конверсии. Дополнительно повышенная устойчивость к коксоотложению позволяет реже проводить регенерацию катализатора, что позволяет увеличить производительность. Термостабильность катализатора увеличивает его срок эксплуатации.

2. Технологическая часть

2.1 Описание технологической схемы процесса дегидрирования циклогексанола

В работе рассматривается процесс дегидрирования циклогексанона, реализуемого на ПАО «КуйбышевАзот», г. Тольятти[21]. Технологическая схема изображена в Приложении А.

Жидкий циклогексанол – ректификат поступает в отделение дегидрирования из емкости поз. Е-502/1-3 отделения подготовки сырья и отпуска полуфабрикатов и продукции по обогреваемому трубопроводу с температурой около 50 0С. Имеется возможность подачи циклогексанола из отделения подготовки сырья цеха окисления циклогексана.

Циклогексанол – ректификат поступает в трубное пространство теплообменника поз. Т-607, где нагревается до температуры 90 °С за счет тепла паров реакционной смеси, выходящей из теплообменника поз. Т-608.

Из теплообменника поз. Т-607 циклогексанол – ректификат направляется в трубное пространство испарителя поз. Т-601, в межтрубное пространство которого подается пар 1,55 МПа (15,5 кгс/см²). Здесь за счет тепла конденсации пара происходит испарение циклогексанола – ректификата и нагрев его паров до температуры не менее 180 °С. Пары циклогексанола из испарителя поз. Т-601 поступают в сепаратор поз. С-602 для отделения капель циклогексанола. Уровень в испарителе поз. Т-601 и сепараторе поз. С-602 поддерживается постоянным регулятором LIRCAh 611 изменением количества пара, подаваемого в испаритель.

Из сепаратора поз. С-602 пары циклогексанола – ректификата направляются в трубное пространство теплообменника поз. Т-608, где за счет тепла паров реакционной смеси, выходящих из реактора дегидрирования поз. Р-606, перегреваются до температуры н/б 320 °С.

При использовании цинк-хромового катализатора для понижения в реакторе дегидрирования парциального давления паров циклогексанола, и уменьшения вероятности образования циклогексена, перед теплообменником поз. Т-608 производится впрыск пара в количестве не более 100 кг на 1 тонну циклогексанола (реакция дегидрирования идет с увеличением объема).

При использовании цинк- кальциевого катализатора – впрыск водяного пара не производится.

Далее пары циклогексанола – ректификата поступают в трубное пространство реактора дегидрирования поз. Р-606, в котором протекает эндотермическая реакция превращения циклогексанола в циклогексанон в присутствии цинк - хромового или цинк-кальциевого катализатора.

Подвод тепла в зону реакции осуществляется горячими дымовыми газами, образующимися в результате сжигания топливного газа в камере сжигания поз. Х-605. Камера сжигания представляет собой вертикальный цилиндрический аппарат, футерованный огнеупорный кирпичом.

К горелкам камеры сжигания подводится природный газ и воздух нагнетаемый от воздуходувки поз. В-603/1,2. Предусмотрена подача воздуха от воздуходувок в узел очистки сбросных газов корпуса 930. В камере сжигания поддерживается температура н/б 1500 0С за счет определенного соотношения между топливным газом и воздухом, которое достигается с помощью регулятора соотношения FIRC 611. Количество воздуха регулируется в зависимости от расхода топливного газа FIRC 606 в соотношении газ: воздух =1:21,7. Природный газ поступает в отделение дегидрирования из заводской сети с давлением 0,5 ...0,7 МПа (5...7 кгс/см²) затем дросселируется до давления 0,12...0,15 МПа (1,2...1,5 кгс/см²), после чего направляется к горелкам камеры сжигания поз. Х-605. Горячие дымовые газы в верхней части камеры сжигания смешиваются с циркуляционными дымовыми газами, подаваемыми циркуляционной газодувкой поз. В-604. Температура дымовых газов на выходе из камеры сжигания 430...500 °С и после реакторов дегидрирования – 280...450 °С

Стабилизация температурного перепада (Δt) между зоной реакции и циркуляционными дымовыми газами осуществляется за счет прямоточного движения продуктов дегидрирования и теплоносителя в реактор поз. P-606.

Избыток газов сбрасывается в атмосферу через клапан регулятора давления PIRCA 605.

Температура в реакционной зоне реактора дегидрирования поддерживается автоматически регулятором FIRC 606, изменением количества природного газа, подаваемого в камеру сжигания в зависимости от температуры циркуляционных дымовых газов после реактора дегидрирования.

Реакционная парогазовая смесь из реактора дегидрирования поз. P-606 с температурой 240...420 °C поступает в межтрубное пространство теплообменника поз. T-608, где охлаждается до 210 °C, отдавая свое тепло на перегрев циклогексанола – ректификата. Затем реакционная смесь охлаждается в межтрубном пространстве теплообменника поз. T-607, в трубное пространство которого подается жидкий циклогексанол – ректификат из отделения подготовки сырья и отпуска полуфабрикатов и продукции.

Окончательное охлаждение до температуры н/б 40 °C и конденсация продуктов дегидрирования происходит в конденсаторе поз. T-609, в трубное пространство которого подается обратная вода.

В межтрубном пространстве конденсатора поз. T-609 разделяются жидкая и газовая фазы. Жидкая фаза (циклогексанон, циклогексанол, циклогексен и др.) направляются в коллектор, куда поступают сконденсировавшиеся продукты дегидрирования со всех агрегатов.

Из коллектора продукты дегидрирования через гидрозатвор поз. X-612 сливаются в сборник поз. E-613, откуда насосом поз. H-614/1,2 откачиваются в отделение подготовки сырья. Уровень в сборнике поз. E-613 поддерживается автоматически с помощью клапана регулятора LIRCSIA 602, установленного на линии нагнетания насоса поз. H-614.

Газовая фаза (реакционный водород и несконденсировавшиеся пары реакционной смеси) из конденсатора поз. Т-609 поступает в трубное пространство аммиачного испарителя поз. Т-610, где происходит глубокая конденсация паров циклогексанола и циклогексанона за счет испарения жидкого аммиака в межтрубном пространстве испарителя. Температура испарения аммиака в аммиачном испарителе поддерживается регулятором давления PIRCA 606; клапан которого установлен на линии выдачи газообразного аммиака. Уровень жидкого аммиака в испарителе поддерживается автоматически клапаном регулятора LIRCA 612, установленного на линии подачи в испаритель жидкого аммиака.

Газожидкостная смесь из испарителя поз. Т-610 направляется в сепаратор поз. С-611, где жидкая фаза отделяется от реакционного водорода, после чего сливается через гидрозатвор поз. Х-612 в сборник поз. Е-613.

Реакционный водород из сепаратора поз. С-611 подается в отделение компрессии для дальнейшего использования его в отделении гидрирования бензола. В случае, когда реакционный водород не используется в отделении гидрирования, схемой предусмотрена возможность сброса его после аммиачного испарителя поз. Т-610 в атмосферу через свечу, при этом в реакционном водороде суммарное содержание циклогексанона и циклогексанола должно быть н/б 0,2 % объемных, а также использование его для восстановления катализатора в реакторе поз. Р-606.

Сборник поз. Е-613 и гидрозатвор поз. Х-612, содержащие органические продукты, находятся под азотной «подушкой». Азот давлением 0,4...0,6 МПа (4...6 кгс/см²) поступает в отделение дегидрирования из сети завода. Часть азота используется при регенерации катализатора, другая часть распределяется на два потока. Азот первого потока дросселируется ручным вентилем до давления 0,04...0,06 МПа (0,4...0,6 кгс/см²) и направляется в трубопроводы сервисной разводки азота для продувок. Азот второго потока дросселируется клапаном регулятора PIRCA1 674 до давления 0,0045...0,005 МПа (0,045...0,05 кгс/см²) и далее – через гидрозатвор поз. Х-619

используется в сети азотного дыхания для создания азотных «подушек» в аппаратах отделения дегидрирования (поз. X-612, E-615, E-617, E-613).

В процессе работы реактора дегидрирования происходит выделение продуктов осмола, в результате чего снижается активность катализатора.

Регенерация цинк-хромового катализатора производится 1 раз в 2-3 месяца, когда степень конверсии циклогексанола снижается ниже 60 %.

Регенерация цинк-хромового катализатора происходит в две стадии:

1. Прожиг катализатора азотовоздушной смесью.
2. Восстановление водородом.

Цинк-кальциевый катализатор рассчитан на работу в течение 3-4 лет без регенерации.

Перед подачей азото – воздушной смеси прекращается подача циклогексанола – ректификата на агрегат, аппараты и трубопроводы освобождаются от жидких продуктов в дренажную емкость, после чего агрегат продувается азотом до отсутствия горючих.

Прожиг катализатора осуществляется при температуре н/б 410 0С и объемной доле кислорода в азотовоздушной смеси н/б 8 %.

Азотовоздушная смесь подается в линию циклогексанола – ректификата перед теплообменником поз. Т-607 и далее – через испаритель поз. Т-601, сепаратор поз. С-602 и теплообменник поз. Т-608 направляется в реактор поз. Р-606. Отработанная газовая смесь из реактора дегидрирования с температурой н/б 410 0С проходит в межтрубное пространство теплообменников поз. Т-608, Т-607 и конденсатора поз. Т-609. После конденсатора газовая смесь направляется в аммиачный испаритель поз. Т-610, откуда сбрасывается через свечу на линии водорода перед сепаратором поз. С-611.

Регенерация катализатора считается законченной при объемной доле CO₂ в отработанных газах после конденсатора поз. Т-609 н/б 0,2 %.

Восстановление катализатора осуществляется подачей водорода в линию циклогексанола – ректификата перед теплообменником поз. Т-607.

процесс восстановления проводится при температуре н/б 410 0С. Подача водорода производится после прекращения подачи воздуха в агрегат и тщательной продувки его от горючих компонентов чистым азотом. Водород подается с таким расчетом, чтобы исключить повышение температуры в реакторе дегидрирования выше 410 °С.

Полное замещение азота водородом осуществляется только после прекращения роста температур по всем точкам реактора поз. Р-606.

Восстановление катализатора считается законченным при отсутствии воды на выходе из катализатора поз. Т-609.

2.2 Аналитический контроль технологического процесса

Таблица 5 – Аналитический контроль технологического процесса

Место отбора	Контролируемый параметр	Частота контроля	Норма	Метод испытания	Кто проводит
Состав циклогексанола-ректификата на входе в отделение дегидрирования	а) массовая доля циклогексанола	не менее 75 %	по требованию	Хроматографический	Лаборант ОТК
	б) массовая доля циклогексанона	не более 25%	по требованию	Хроматографический	Лаборант ОТК
	в) объемная доля кислорода при продувке	не более 2 %об	по требованию	Хроматографический	Лаборант ОТК
Состав циркуляционного газа на линии всаса газодувки поз. 8	а) концентрация циклогексанона	не более 10 мг/м ³	по требованию	Хроматографический	Лаборант ОТК
	б) концентрация циклогексанола	не более 10 мг/м ³	по требованию	Хроматографический	Лаборант ОТК
	в) объемная доля кислорода	не более 11 % об	по требованию	Хроматографический	Лаборант ОТК

Продолжение таблицы 5

1	2	3	4	5	6
Состав сброса дымовых газов от агрегатов дегидрирования при розжиге	а) объемная доля общих горючих (окись углерода, метан, водород)	не более 0,05 % об	По требованию	Хроматографический	Лаборант ОТК
	б) массовая доля суммы циклогексанона и циклогексанола	не более 1,0 мг/м ³	по требованию	Хроматографический	Лаборант ОТК
Регенерации катализатора (прожиг катализатора) состав азото -воздушной смеси	а) объемная доля кислорода	не более 8 % об	по требованию	Хроматографический	Лаборант ОТК
Состав на выходе из холодильника - конденсатора поз. 9	а) массовая доля циклогексанона	50-80 %	1 раз в смену	Хроматографический	Лаборант ОТК
	б) массовая доля циклогексанола	не более 35 %	1 раз в смену	Хроматографический	Лаборант ОТК
	в) массовая доля примесей, в т.ч.	не более 10 %	1 раз в смену		Лаборант ОТК
	г) массовая доля тяжелокипящих примесей	не более 4%		Хроматографический	

Продолжение таблицы 5

1	2	3	4	5	6
Азот при продувке от горючих и вредных веществ	а) массовая концентрация циклогексанона	не более 30 мг/м ³	по требованию	Хроматографический	Лаборант ОТК
	б) массовая концентрация: циклогексанола	не более 10 мг/м ³	по требованию	Хроматографический	Лаборант ОТК
	в) объемная доля кислорода	не более 2 %об	по требованию	Хроматографический	Лаборант ОТК
Азото -воздушная смесь при регенерации катализатора	а) объемная доля кислорода	не более 8 %об	по требованию	Хроматографический	Лаборант ОТК
	б) объемная доля углекислого газа при окончании регенерации	не более 0,2 %об	по требованию	Хроматографический	Лаборант ОТК
Содержание горючих газов в трубопроводах, аппаратах и в воздухе производственных помещений при проведении огневых работ	а) объемная доля общих горючих (окись углерода, метан, водород)	не более 0,05 % об	По требованию	Хроматографический или экспресс метод	Лаборант ОТК

Продолжение таблицы 5

1	2	3	4	5	6
Содержание горючих газов в трубопроводах, аппаратах и в воздухе производственных помещений при проведении газоопасных работ	а) объемная доля кислорода	не менее 20 и не более 21% об	По требованию	Хроматографический или экспресс метод	Лаборант ОТК
	б) массовая концентрация циклогексана	не более 80 мг/м ³	По требованию	Хроматографический или экспресс метод	Лаборант ОТК
	в) массовая концентрация циклогексанона	не более 30 мг/м ³	По требованию	Хроматографический или экспресс метод	Лаборант ОТК
	г) массовая концентрация циклогексанола	не более 10 мг/м ³	По требованию	Хроматографический или экспресс методом	Лаборант ОТК
Отдувочные газы агрегатов дегидрирования после испарителей поз. 12	а) объемная доля кислорода при продувке	не более 2 % об	по требованию	Хроматографический	Лаборант ОТК
Состав выдачи конденсата после сепаратора	а) общая жесткость	не более 5 мкг-экв/ дм ³	По требованию	Титриметрический РД 34.37.523.8-88	Лаборант ОТК
	б) общая щелочность	не более 85 мкг-экв/ дм ³	По требованию	Титриметрический РД 34.37.523.7-88	Лаборант ОТК

Продолжение таблицы 5

1	2	3	4	5	6
	в) pH	не более 8,5 ед	По требованию	Электрометрический	Лаборант ОТК
	г) удельная электропроводность	не более 8,0 мкСм/см	По требованию	Кондуктометрический	Лаборант ОТК
	д) общее содержание железа	не более 70 мкг/дм ³	По требованию	Фотоколориметрический	Лаборант ОТК
	е) перманганатная окисляемость	не более 1,0 мг О/дм ³	По требованию	Фотоколориметрический	Лаборант ОТК

Выводы по 2-му разделу

Таким образом, строго регламентированы большинство параметров процесса.

3 Расчетная часть

3.1 Материальный баланс

Расчетная часть представлена в виде материального, теплового баланса и проверочного расчета реактора для базового и проектного вариантов, отличающихся маркой применяемого катализатора.

Исходные данные для расчета представлены в таблице 6.

Таблица 6 – Исходные данные для расчета

Наименование	Характеристика	Примечание
Состав циклогеканола-ректификата, % масс.	Циклогексанол – 99,48; Циклогексанон – 0,52	
Производительность по капролактаму, тыс.т/год	60	
Соотношение циклогексанон / циклогексанол в процессе окисления циклогексана, %	50 / 50	со всех стадий перед подачей на отгонку циклогексанона-сырца
Конверсия циклогексанола, %	75%	на базовом катализаторе
Селективность дегидрирования циклогексанола	94%	на базовом катализаторе

3.1.1 Материальный баланс базового варианта

Материальный баланс базового варианта рассчитан на основе проектной производительности производства капролактама 2й очереди ПАО «КуйбышевАзот» согласно данным регламента 60 тыс.т/год [21].

1) Рассчитаем часовую производительность реактора по циклогексанолу

капролактамам получается по двум (общим) цепочкам превращения:

циклогексанон – оксим – капролактамам;

циклогексанол – циклогексанон – оксим – капролактама

Из циклогексанола получается примерно половины капролактама (по данным таблицы 6):

$$G_{\text{КПЛ}} (\text{из анола}) = 60000 \text{ т/год} / 2 = 30000 \text{ т/год}$$

Молекулярная масса капролактама – 113 кмоль/кг

Молекулярная масса циклогексанола – 100 кмоль/кг, т.е. на получение массовой единицы капролактама (1 кг или 1 т) необходимо: $100 \text{ кмоль/кг} / 113 \text{ кмоль/кг} = 0,885$ долей циклогексанола, соответственно для производства 30 000 т/год капролактама из циклогексанола необходимо: $30\ 000 \text{ т/год} * 0,885 = 26\ 550 \text{ т/год}$ циклогексанола.

Далее необходимо учесть выход циклогексана в процессе дегидрирования циклогексанола

Выход равен произведению конверсии на селективность:

$$B\% = K\% \cdot S\% / 100\% = 75 \cdot 94 / 100 = 70,5\%$$

Соответственно, необходимо увеличить производительность по циклогексанолу:

$$G'_{\text{АНОЛ}} = 26\ 550 / 70,5\% / 100\% = 36\ 241,1 \text{ т/год}$$

Часовая производительность по анолу при эффективной продолжительности работы оборудования 8000 часов в год :

$$G_{\text{АНОЛ}} = G'_{\text{АНОЛ}} / 8000 \text{ ч} = 36\ 241,1 \text{ т/год} / 8000 \text{ ч} = 4,53 \text{ т/ч} = 4530 \text{ кг/ч}$$

2) Рассчитаем состав исходной смеси, подаваемой на дегидрирование.

Исходная смесь (анол-ректификат) состоит в основном из циклогексанола и небольшой примеси циклогексанона.

Согласно таблицы 6 состав циклогексанола-ректификата:
циклогексанол – 99,48% масс., циклогексанон – 0,52% масс.

$$G_{\text{АНОН}} = G_{\text{АНОЛ}} \cdot 0,52\% / 99,48\% = 4530 \text{ кг / ч} \cdot 0,52\% / 99,48\% = 23,7 \text{ кг/ч}$$

3) Рассчитаем состав продуктов реакции дегидрирования на выходе из ректора.

Количество прореагировавшего циклогексанола:

$$G_{\text{АНОЛ(пр)}} = G_{\text{АНОЛ}} \cdot K\% / 100\% = 4530 \text{ кг / ч} \cdot 0,75 = 3397,5 \text{ кг/ч}$$

Количество непрореагировавшего циклогексанола:

$$G_{\text{АНОЛ(непр)}} = G_{\text{АНОЛ}} - G_{\text{АНОЛ(пр)}} = 4530 - 3397,5 = 1132,5 \text{ кг/ч}$$

Количество циклогексанола, пошедшего на основную реакцию – получение циклогексанона (т.е. с учетом селективности процесса):

$$G'_{\text{АНОЛ(пр)}} = G_{\text{АНОЛ(пр)}} \cdot S\% / 100\% = 3397,5 \cdot 0,94 = 3193,65 \text{ кг/ч}$$

Количество циклогексанола, пошедшего на побочные реакции с получением продукта кубовой конденсации (так называемое масло X):

$$G''_{\text{АНОЛ(пр)}} = G_{\text{АНОЛ(пр)}} - G'_{\text{АНОЛ(пр)}} = 3397,5 - 3193,65 = 203,85 \text{ кг/ч}$$

Примем, что циклогексанол в данной реакции полностью преобразовывается в масло X, а реакционная вода (около 1-2% от массы пошедшего на побочную реакцию циклогексанола) растворена в данном масле. Соответственно, количество образующегося масла X равно 203,85 кг/ч.

Количество образовавшегося по основной реакции циклогексанона:

В уравнении реакции, представленном на рисунке 12, дегидрирования на 1 моль циклогексанона расходуется 1 моль циклогексанола:

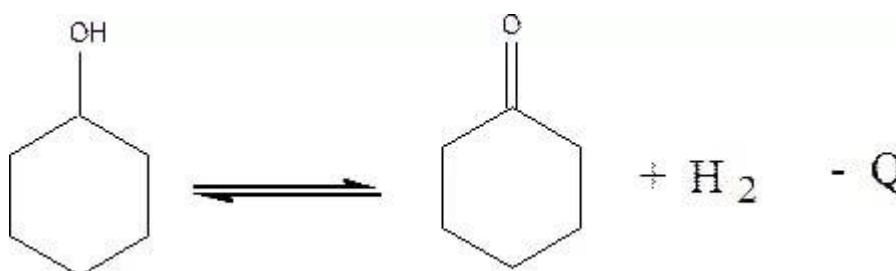


Рисунок 12 – Уравнение реакции дегидрирования

Соответственно, количество моль (в данном случае мольный расход) образующегося циклогексанона равно количеству моль прореагировавшего по основной реакции циклогексанола):

$$F'_{\text{АНОЛ(пр)}} = G'_{\text{АНОЛ(пр)}} / M_{\text{АНОЛ}} = 3193,65 \text{ кг/ч} / 100 \text{ кг/кмоль} = 31,94 \text{ кмоль/ч}$$

$$F_{\text{АНОН}} = F'_{\text{АНОЛ(пр)}} = 31,94 \text{ кмоль/ч}$$

$$G_{\text{АНОН}} = F_{\text{АНОН}} \cdot M_{\text{АНОН}} = 31,94 \text{ кмоль/ч} \cdot 98 \text{ кг/кмоль} = 3129,77 \text{ кг/ч}$$

Аналогично циклогексанону в уравнении реакции дегидрирования на 1 моль водорода расходуется 1 моль циклогексанола.

Соответственно, количество моль (в данном случае мольный расход) образывающегося водорода равно количеству моль прореагировавшего по основной реакции циклогексанола.

$$F'_{\text{АНОЛ}(np)} = G'_{\text{АНОЛ}(np)} / M_{\text{АНОЛ}} = 3193,65 \text{ кг/ч} / 100 \text{ кг/кмоль} = 31,94 \text{ кмоль/ч}$$

$$F_{\text{H}_2} = F'_{\text{АНОЛ}(np)} = 31,94 \text{ кмоль/ч}$$

$$G_{\text{H}_2} = F_{\text{H}_2} \cdot M_{\text{H}_2} = 31,94 \text{ кмоль/ч} \cdot 2 \text{ кг/кмоль} = 63,87 \text{ кг/ч}$$

Количество циклогексанона с учётом начального содержания его в циклогексанол-ректификате:

$$\Sigma G_{\text{АНОН}} = 23,7 \text{ кг/ч} + 3129,77 \text{ кг/ч} = 3153,47 \text{ кг/ч}$$

- 4) Составим таблицу материального баланса базового варианта
Сведем полученные выше данные в таблицу 7.

Таблица 7 – Материальный баланс базового варианта

Приход		Расход	
Вещество	кг/ч	Вещество	кг/ч
Циклогексанол	4530,00	Циклогексанон	3153,47
Циклогексанон	23,70	Циклогексанол	1132,50
		Водород	63,87
		Масло X	203,85
Итого	4553,70	Итого	4553,69

3.1.2 Материальный баланс проектного варианта

Модернизация стадии дегидрирования заключается в применении более эффективного катализатора, обеспечивающего конверсию циклогексанола в 80% и селективностью 92%.

1) Рассчитаем состав продуктов реакции при сохранении производительности по циклогексанолу на уровне базового варианта.

Количество прореагировавшего циклогексанола:

$$G_{\text{АНОЛ}(np)} = G_{\text{АНОЛ}} \cdot K\% / 100\% = 4530 \text{ кг/ч} \cdot 0,80 = 3624 \text{ кг/ч}$$

Количество непрореагировавшего циклогексанола:

$$G_{\text{АНОЛ}(непр)} = G_{\text{АНОЛ}} - G_{\text{АНОЛ}(np)} = 4530 - 3624 = 906 \text{ кг/ч}$$

Количество циклогексанола, пошедшего на основную реакцию – получение циклогексанона (т.е. с учетом селективности процесса):

$$G'_{\text{АНОЛ}(np)} = G_{\text{АНОЛ}(np)} \cdot S\% / 100\% = 3624 \cdot 0,92 = 3334,1 \text{ кг/ч}$$

Количество циклогексанола, пошедшего на побочные реакции с получением продукта кубовой конденсации (так называемое масло X):

$$G''_{\text{АНОЛ}(np)} = G_{\text{АНОЛ}(np)} - G'_{\text{АНОЛ}(np)} = 3624 - 3334,1 = 289,9 \text{ кг/ч}$$

Примем, что циклогексанол в данной реакции полностью преобразовывается в масло X, а реакционная вода (около 1-2% от массы пошедшего на побочную реакцию циклогексанола) растворена в данном масле. Соответственно, количество образующегося масла X равно 289,9 кг/ч.

Количество образовавшегося по основной реакции циклогексанона:

В уравнении реакции дегидрирования на 1 моль циклогексанона расходуется 1 моль циклогексанола.

Соответственно, количество моль (в данном случае мольный расход) образывающегося циклогексанона равно количеству моль прореагировавшего по основной реакции циклогексанола.

$$F'_{\text{АНОЛ(пр)}} = G'_{\text{АНОЛ(пр)}} / M_{\text{АНОЛ}} = 3334,1 \text{ кг/ч} / 100 \text{ кг/кмоль} = 33,3 \text{ кмоль/ч}$$

$$F_{\text{АНОН}} = F'_{\text{АНОЛ(пр)}} = 33,3 \text{ кмоль/ч}$$

$$G_{\text{АНОН}} = F_{\text{АНОН}} \cdot M_{\text{АНОН}} = 33,3 \text{ кмоль/ч} \cdot 98 \text{ кг/кмоль} = 3267,42 \text{ кг/ч}$$

Количество образовавшегося по основной реакции водорода:

Аналогично циклогексанону в уравнении реакции дегидрирования на 1 моль водорода расходуется 1 моль циклогексанола.

Соответственно, количество моль (в данном случае мольный расход) образывающегося водорода равно количеству моль прореагировавшего по основной реакции циклогексанола.

$$F'_{\text{АНОЛ(пр)}} = G'_{\text{АНОЛ(пр)}} / M_{\text{АНОЛ}} = 3334,1 \text{ кг/ч} / 100 \text{ кг/кмоль} = 33,3 \text{ кмоль/ч}$$

$$F_{\text{H}_2} = F'_{\text{АНОЛ(пр)}} = 33,3 \text{ кмоль/ч}$$

$$G_{\text{H}_2} = F_{\text{H}_2} \cdot M_{\text{H}_2} = 33,3 \text{ кмоль/ч} \cdot 2 \text{ кг/кмоль} = 66,6 \text{ кг/ч}$$

Количество циклогексанона с учётом начального содержания его в циклогексанол-ректификате:

$$\Sigma G_{\text{АНОН}} = 23,7 \text{ кг/ч} + 3267,42 \text{ кг/ч} = 3291,12 \text{ кг/ч}$$

4) Составим таблицу материального баланса проектного варианта и рассчитаем некоторые показатели процесса.

Сведем полученные выше данные в таблицу 8.

Таблица 8 – Материальный баланс проектного варианта

Приход		Расход	
Вещество	кг/ч	Вещество	кг/ч
Циклогексанол	4530,00	Циклогексанон	3291,12
Циклогексанон	23,70	Циклогексанол	906,00
		Водород	66,60
		Масло X	289,9
Итого	4553,70	Итого	4553,62

3.2 Теловой баланс

Для расчёта теплового баланса приведем в таблице 9 справочные и практические значения некоторых физических величин.

Таблица 9 – Справочные данные

Вещество	H°_{298} , кДж/моль	S°_{298} , Дж/моль•град	Теплоемкость, Дж/моль•град			
			Коэффициенты уравнения $C_p^{\circ} = (T)$			
			a		-	
Анол	-230,1	330,5	27,32	227,86	-	-25,4
Анон	-241,81	188,72	30,00	10,771	0,33	
Масло X	-294,21		-13,26	721,9		-408,9

Продолжение таблицы 9

1	2	3	4	5	6	7
Водород	0	103,6	27,28	3,26	0,502	-

Любой тепловой баланс основывается на законе сохранения энергии, который отображен в формуле 1, согласно которому количество теплоты, поступающей в процесс, равно количеству теплоты, исходящему из процесса:

$$\Sigma Q' = \Sigma Q'', \quad (1)$$

При составлении теплового баланса стоит учесть, что к данному реактору подводится тепло, и есть потери теплоты в окружающую среду, следовательно, данный тепловой баланс стоит рассчитывать, как сумму теплот исходных веществ и подводимого тепла и сумме исходящего тепла и тепла, ушедшего в атмосферу.

Таким образом, уравнение теплового баланса отображено в формуле 2:

$$Q_{исх} + Q_m = Q_{прод} + Q_n \quad (2)$$

Расчетная часть:

1) Тепловой эффект реакции при стандартных условиях ($T = 298 \text{ K}$):

$$\Delta_r H^0 = -352,9 + 285,80 + 7,1176 + 7,1176 + 285,840 = 205,97552 \text{ кДж/кмоль}$$

Изменение энтальпии экзотермической реакции показывается с отрицательным знаком:

$$\Delta_r H^0 = - 285,840 \text{ кДж}$$

2) Физическое тепло реагентов

Физическое тепло реагентов может быть найдено по формулам (3-6)

[15]:

$$Q\Phi = n \cdot c \cdot \Delta t, \quad (3)$$

$$Q\Phi = m \cdot c \cdot \Delta t, \quad (4)$$

$$Q\Phi = v \cdot c \cdot \Delta t, \quad (5)$$

$$Q\Phi = n \cdot \Delta H, \quad (6)$$

где n – количество вещества, кмоль,

m – Масса вещества, кг; v – Объем вещества (газа),

m^3 ; c – Теплоемкость вещества при соответствующей температуре, (кДж/кмоль·град, кДж/кг·град, кДж/м³ ·град),

H – теплосодержание продуктов при данной температуре, кДж/кмоль;

t – температура реагентов (обычно °C).

Количество реагентов берется по данным материального баланса.

Температура реагентов приводится в задании или принимается на основании литературных данных.

Теплоемкости веществ берутся по справочным данным. Для расчета будем использовать формулу 7.

$$C = a + (b \cdot T) + (C'/T_2) \quad (7)$$

Общую формулу можно записать следующим образом:

$$C = -51,72 + (0,598 \cdot T) + (-0,000230/T_2), \text{ при } T=723$$

Базовый вариант (для рабочего реактора):

$$C_p(H_2O) = 30 + (10,71 \cdot T) + (0,33/T_2) = 30 + 7743,33 + 63130 \cdot 10^{-7} = 7803,96$$

кДж/кмоль·град

$$C_p(H_2) = 37 + (0,00059 \cdot T) + (-0,71/T_2) = 37 + 0,42657 + 0,136 = 37,43$$

кДж/кмоль·град

$$C_p = 51,72 + 432,354 \text{ кДж/кмоль·град}$$

$$C_p(C_6H_{11}OH) = 484,074 \text{ кДж/кмоль·град}$$

$$C_p(C_6H_{10}O) = 484,074 \text{ кДж/кмоль·град}$$

$$C_p(C_6H_{10}) = 484,074 \text{ кДж/кмоль·град}$$

Физическое тепло реагентов в кДж:

$$Q(C_6H_{11}OH) = 60 \cdot 484,074 + 4,4 \cdot 10^{-10} \cdot 400 = 29044,44 \text{ кДж};$$

$$Q(C_6H_{10}O) = 42 \cdot 484,074 + 4,4 \cdot 10^{-10} \cdot 400 = 20331,11 \text{ кДж};$$

$$Q(C_6H_{10}) = 3 \cdot 484,074 + 4,4 \cdot 10^{-10} \cdot 400 = 1452,22 \text{ кДж};$$

$$Q(H_2O) = 3 \cdot 7803,96 + 4,4 \cdot 10^{-10} \cdot 400 = 23411,88 \text{ кДж};$$

$$Q(H_2) = 42 \cdot 37,43 + 4,4 \cdot 10^{-10} \cdot 400 = 1572,06 \text{ кДж}.$$

Тепловой баланс процесса вычисляется по формуле 8:

$$Q_{исх} + Q_m = Q_{вых} + Q_{пот} \quad (8)$$

$$Q_{исх} = Q(C_6H_{11}OH) = 29044,44 \text{ кДж}$$

$$Q_{вых} = C(C_6H_{10}O) + C(C_6H_{10}) + Q(H_2O) + Q(H_2)$$

$$Q_{вых} = 20331,11 + 1452,22 + 23411,88 + 1572,06 = 46767,27 \text{ кДж}$$

$$Q_m = (Q_{исх} - Q_{вых}) / 0,9$$

При этом тепловые потери составят:

$$Q_n = Q_m / 0,1$$

$$Q_n = 1969,203 \text{ кДж}$$

$$Q_m = 19692,03 \text{ кДж}$$

Сведем полученные данные в таблицу 10

Таблица 10 – Тепловой баланс базового реактора.

Приход тепла	кДж	Расход тепла	кДж
$Q_{исх}$	29044,44	$Q_{кон}$	46767,27
$Q_{г}$	17962,32	$Q_{п}$	1969,203
Итого:	48736,47	Итого:	48736,47

Проектный вариант:

Для проектного реактора $T = 633 \text{ K}$:

Теплоемкости веществ берутся по справочным данным:

Общая формула будет иметь вид:

$$51,72 + (0,598 \cdot T) + (-0,000230/T_2)$$

$$C_p(H_2O) = 30 + (10,71 \cdot T) + (0,33/T_2) = 30 + 7,743 + 8,24 \cdot 10^{-7} = 6779,43 \\ \text{кДж/кмоль} \cdot \text{град}$$

$$C_p(H_2) = 37 + (0,00059 \cdot T) + (-0,71/T_2) = 37 + 0,42657 + 0,136 = 37,37 \\ \text{кДж/кмоль} \cdot \text{град}$$

$$C_p = 430,25 \text{ кДж/кмоль} \cdot \text{град}$$

$$C_p(C_6H_{11}OH) = 430,25 \text{ кДж/кмоль} \cdot \text{град}$$

$$C_p(C_6H_{10}O) = 430,25 \text{ кДж/кмоль} \cdot \text{град}$$

$$C_p(C_6H_{10}) = 430,25 \text{ кДж/кмоль} \cdot \text{град}$$

Физическое тепло реагентов в кДж:

$$Q(C_6H_{11}OH) = 60 \cdot 430,25 + 4,4 \cdot 10^{-10} \cdot 400 = 25815 \text{ кДж};$$

$$Q(C_6H_{10}O) = 53,7 \cdot 430,25 + 4,4 \cdot 10^{-10} \cdot 400 = 23104,43 \text{ кДж};$$

$$Q(C_6H_{10}) = 2,34 \cdot 430,25 + 4,4 \cdot 10^{-10} \cdot 400 = 1006,79 \text{ кДж};$$

$$Q(H_2O) = 2,34 \cdot 6779,43 + 4,4 \cdot 10^{-10} \cdot 400 = 15863,87 \text{ кДж};$$

$$Q(H_2) = 53,7 \cdot 37,37 + 4,4 \cdot 10 \cdot 10 \cdot 400 = 2006,8 \text{ кДж.}$$

Тепловой баланс процесса:

$$Q_{исх} = Q(C_6H_{11}OH) = 29044,44 \text{ кДж}$$

$$Q_{вых} = C(C_6H_{10}O) + C(C_6H_{10}) + Q(H_2O) + Q(H_2)$$

$$Q_{вых} = 23104,43 + 1006,79 + 15863,87 + 2006,8 = 41981,09 \text{ кДж}$$

Необходимо подвести теплоты для обогрева по формуле 9:

$$Q_m = (Q_{исх} - Q_{вых}) / 0,9 \quad (9)$$

При этом тепловые потери составят:

$$Q_{п} = Q_{т} \cdot 0,1$$

$$Q_{п} = 1796,32 \text{ кДж}$$

$$Q_{т} = 17963,41 \text{ кДж}$$

Таблица 11 – Тепловой баланс проектногореактора

Приход тепла	кДж	Расход тепла	кДж
$Q_{исх}$	25815	$Q_{кон}$	41981,09
$Q_{т}$	17962,41	$Q_{п}$	1796,32
Итого:	43777,24	Итого:	43777,41

3.3 Проверочный расчёт реактора

Проверочный расчёт реактора позволит удостовериться в том, что замена катализатора не скажется на снижении работоспособности оборудования.

Исходя из данных теплового баланса тепловая нагрузка в проектном варианте снижается из-за снижения температуры процесса с 48736,3 кДж до 43777 кДж, что позволяет снизить затраты на подогрев исходной смеси. Таким образом по тепловому балансу проектный вариант полностью подходит и в том числе приводит к экономии теплоносителя.

Увеличение содержания циклогексанона в продуктах реакции на 4,4% по сравнению с базовым вариантом не приводит к существенному изменению парциального давления компонентнов, что позволяет применять провести модернизацию без замены оборудования.

Выводы по 3-му разделу

Производительность по циклогексанону по сравнению с базовым вариантом увеличилась на 137,65 кг/ч (3291,12кг/ч – 3153,47кг/ч) или на 4,4% (137,65 кг/ч / 3153,47 кг/ч •100%).

Тепловые потери составят:

$$Q_{\text{п}}=Q_{\text{т}}\cdot 0,1$$

$$Q_{\text{п}}=1796,32 \text{ кДж}$$

$$Q_{\text{т}}=17963,41 \text{ кДж}$$

Заключение

В представленной выпускной квалификационной работе представлена модернизация процесса получения циклогексанона дегидрированием циклогексанола. Была изучена литература по процессам получения циклогексанона дегидрированием циклогексанола, свойствам этих процессов, условиями их проведения, применяемых катализаторов и механизмах протекающих химических реакций. В теоретической части рассмотрены особенности механизма действия современных каталитических систем на основе меди, выполнен патентный поиск. Исходя из литературных источников показано, что наибольшее влияние на скорость и количественные показатели реакции оказывает тип применяемого катализатора.

Предложено направление модернизации процесса, рассмотрена аппаратурно-технологическая схема производства на примере действующего производства на ПАО «КуйбышевАзот». Проведены расчеты материального, теплового баланса выбранных процессов для базового варианта с применением действующего промышленного катализатора и проектного варианта с применением катализатора, выбранного при проведении патентного обзора. Представленная работа позволяет увеличить выход полезных продуктов на уже имеющемся производстве без существенных затрат на переоборудование стадии. По результатам расчета материального баланса достигнуто увеличение производительности по циклогексанону на 4,4%. Результаты расчета теплового баланса в случае применения нового катализатора показывают возможность снижения температуры и как следствие снижение общей тепловой нагрузки на технологический процесс, что повлечет за собой экономию на теплоносителе. Замена катализатора не затрагивает аппаратурную часть, поэтому модернизация может быть осуществлена на действующем оборудовании.

Список используемых источников

1. Овчинников В.И., Ручинский В.Р. Производство капролактама. М., «Химия», 1977, 264 с.
2. Бадриан А.С., Кокоулин Ф.Г., Овчинников В.И. и др. Производство капро-лактама. под ред. Овчинников В.И., Ручинский В.Р. М.: Химия, 1977. – 262с.
3. Медведева О.Н., Бадриан А.С., Киперман С.Л. Кинетика дегидрирования циклогексанола в циклогексанон в паровой фазе на медношлаковом ката-лизаторе. // Кинетика и катализ.- 1976. -Т. 17, №6.-С. 1530 - 1536.
4. Gyung Soo Jeon, Gon Seo, Jong Shik Chung. Dehydrogenation of cyclohexanol to cyclohexanone over CuO/SiO₂ catalysts: dispersion and catalytic activity // Korean J. of Chem. Eng., - 1996. 13(4), P. 412-414.
5. Ерофеев Б. В., Скирган Е. А. Исследование равновесия дегидрирования циклогексанола с применением взвешенного слоя катализатора. //Журнал физ. химии.- 1969.-Т.43, №1.-С.139-144.
6. Лебедева О.Е. Катализаторы и носители из нетрадиционного силикатного и железосодержащего сырья: дис. ... д-ра хим. наук: 02.00.15 / Лебедева Ольга Евгеньевна. – Алматы, 2000. – 220с.
7. Rovskii V.A., O.N. Medvedeva, R.I. Bel'skaya, N.I. Kol'tsov. The Kinetics of the dehydrogenation of cyclohexanol to cyclohexanone on a modified copper – magnesium catalyst. Plenum Publishing Corporation. 1981. P. 366 – 368.
8. V.Z. Fridman, A.A. Davydov, and K. Titievsky Dehydrogenation of cyclohexanol on copper-containing catalysts II. The pathways of the cyclohexanol dehydrogenation reaction to cyclohexanone on copper-active sites in oxidation state Cu⁰ and Cu⁺ Journal of Catalysis 222 (2004) 545–557
9. G. Socrates, Infrared Characteristic Group Frequencies: Table and Charts, Wiley, New York, 1994.

- 10 C.J. Pouchert, The Aldrich Library of Infrared Spectra, Aldrich Chemical Co., Milwaukee, 1981.
11. A.A. Davydov, Infrared Spectroscopy of Adsorbed Species on the Surface of Transition Metal Oxides, Wiley, Chichester, 1990.
12. V.Z. Fridman, A.A. Davydov, J. Catal. 195 (2000) 20.
13. A. Dandekar, M.A. Vannice, J. Catal. 178 (1998) 621.
14. L. Brabec, J. Novakova, L. Kubelkova, J. Mol. Catal. 94 (1994) 117.
15. A.A. Davydov, E.M. Knyzeva, M.L. Shepotko, J. Appl. Spectrosc. (in Russian) 49 (1988) 86.
16. H.A. Pearce, N. Sheppard, Surf. Sci. 59 (1976) 205.
17. D.M. Griffiths, C.H. Rochester, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 174 (1978) 403.
18. A.A. Efremov, A.A. Davydov, React. Kinet. Catal. Lett. 18 (1982) 353.
19. V.S. Escribano, G. Busca, V. Lorinzelli, J. Phys. Chem. 94 (1990) 8939.
20. C.I. Martin, I. Martin, V. Rives, J. Catal. 145 (1994) 239.
21. Технологический регламент химического цеха №22 Тольяттинского ПАО «КуйбышевАзот», 2016 г.
22. Резниченко И. Д. Катализатор для дегидрирования циклогексанола в циклогексанон и способ его приготовления / Резниченко И. Д., Садивский С. Я., Целютина М. И., Посохова О. М., Андреева Т. И., Ардамаков С. В., Хусаенов И. Ф., 2010.
23. Ванчурин В. И. Катализатор для дегидрирования циклогексанола в циклогексанон / Ванчурин В. И., Джумамухамедов Д. Ш., Павлов Ю. Л., Марачук Л. И., Держинский Р. В., Карякин В. А., Федотов А. В., 2013
24. Хайнеке Д. Катализатор для дегидрирования циклогексанола , способ получения катализатора и его применение / Хайнеке Д., Майснер Р., Хессе М., Мэркль Р., 2000
25. Ванчурин В. И. Катализатор для дегидрирования циклогексанола в циклогексанон / Ванчурин В. И., Джумамухамедов Д. Ш., Павлов Ю. Л., Марачук Л. И., Держинский Р. В., Карякин В. А., Федотов А. В., 2016

26. Ванчурин В. И. Способ приготовления медьсодержащего катализатора для дегидрирования циклогексанола в циклогексанон / Ванчурин В. И., Дульнев А. В., Павлов Ю. Л., Карякин В. А., Таракановский И. В., Караченко О. И., Сериков В. Ю., Хатьков В. Ю., Садовников А. А., 2017.

27. B.M. Nagaraja et al. Effect of method of preparation of copper – magnesium oxide catalyst on the dehydrogenation of cyclohexanol/ Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 223 (2004) 339–345

28. H.A. Cubberley, M.B. Mueller, J. Am. Chem. Soc. 63 (1947) 1535.

29. V.E. Henrich, P.A. Cox, The Surface Science of Metal Oxides, Cambridge University Press, Cambridge, 1994.

30. C.T. Campbell, Surf. Sci. Rep. 27 (1997) 1.

31. J.W. He, P.J. Moller, Surf. Sci. 180 (1987) 411.

32. J.W. He, P.J. Moller, Surf. Sci. 178 (1986) 934.

33. J.W. He, P.J. Moller, Chem. Phys. Lett. 129 (1986) 13.

34. I.A. Lstrup, P.J. Moller, Appl. Surf. Sci. 33 (1988) 143.

35. M. Meunier, C.R. Henry, Surf. Sci. 307 (1994) 587.

36. A.V. Matveev, K.M. Neyman, I.V. Yudano, N. Rosch, Surf. Sci. 426 (1999) 123.