

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)

18.03.02 Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической
технологии, нефтехимии и биотехнологии

(код и наименование направления подготовки, специальности)

Рациональное природопользование, рециклинг и утилизация отходов

(направленность (профиль)/специализация)

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА (БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА)

на тему: «Модернизация технологической схемы окисления циклогексана на примере ПАО «КуйбышевАзот»»

Студент

М.В. Филиппова

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

Ю.Н Шевченко

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

Тольятти 2020

Аннотация

Бакалаврскую работу выполнила: Филиппова Марина Васильевна.

Тема работы: Модернизация технологической схемы окисления циклогексана на примере ПАО «КуйбышевАзот»

Руководитель: Шевченко Юлия Николаевна

Бакалаврская работа выполнена на 52 страницах, 5 рисунков, 4 таблицы, использовано 26 литературных источников.

В данной выпускной работе предложена оптимизация процесса окисления циклогексана до циклогексанона.

Цель работы – оптимизация процесса технологической схемы окисления циклогексана с позиции энергоресурсосбережения.

В теоретической части были рассмотрены основные виды получения сырья и готового продукта, их свойства, способы промышленного получения, и современное состояние патентной литературы.

В технологической части представлена предлагаемая технологическая схема, приведены расчеты материального и теплового балансов, подобрана аппаратная часть.

В заключении приведены основные выводы о проделанной работе.

Бакалаврская работа выполнена в текстовом редакторе Microsoft Word и представлена на электронном носителе.

Содержание

Введение	3
1 Литературный обзор	4
1.1 Способы получения циклогексанона	4
1.2 Катализаторы процесса окисления циклогексана в циклогексанон	12
1.2.1 Низкотемпературные катализаторы	13
1.3 Технология окисления циклогексана ОАО «КуйбышевАзот»	15
2 Технологический раздел	28
2.1 Выбор технологии окисления циклогексана	28
2.2 Материальный баланс реактора окисления циклогексана	29
2.3 Тепловой баланс реактора	34
2.4 Выбор и описание технологической схемы окисления циклогексана	39
2.5 Выбор конструкции реактора	44
2.6 Расчет основных размеров реактора	46
Заключение	48
Список используемых источников	49

Введение

Циклогексанон является одним из основных продуктов химических предприятий. По прогнозам, мировой рынок капролактама достигнет 15,74 млрд. долл. к 2022 году [25]. Растущая потребность в смолах и волокнах из нейлона 6 из-за расширения электротехнической промышленности Китая, привела к значительному увеличению спроса на этот продукт за последние несколько лет. Ожидается, что рост автомобильной промышленности, особенно в странах с развивающейся экономикой - Китае, Бразилии и Индии, в сочетании с ростом располагаемого дохода потребителей увеличит спрос на инженерные пластмассы. Развитие текстильной промышленности также, как ожидается, приведет к высокому спросу на продукцию в течение прогнозируемых лет. Нейлон 6 применяется во многих областях, включая производство промышленных нитей, напольных покрытий, инженерных пластмасс и пленок. Ожидается, что рост в этих сегментах конечного использования увеличит спрос на продукцию. Крупнейшим производителем капролактама в России является нефтехимическое предприятие ПАО «КуйбышевАзот».

Целью бакалаврской работы является оптимизация процесса технологической схемы окисления циклогексана с позиции энергоресурсосбережения.

В соответствии с заданной целью были поставлены следующие **задачи**:

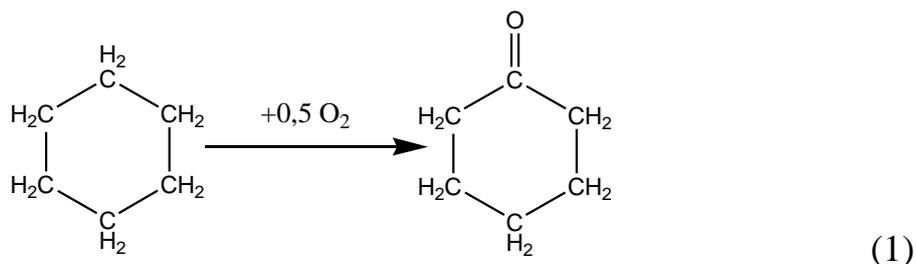
1. Проанализировать существующие процессы получения циклогексанона, в т.ч. основные реакции, катализаторы, применяемые в синтезе.
2. Рассмотреть действующую установку получения циклогексанона установки синтеза капролактама ПАО «КуйбышевАзот».
3. Предложить способ модернизации процесса синтеза.
4. Произвести технологические расчеты предлагаемого процесса.
5. Выбрать основное технологическое оборудование.

1 Литературный обзор

1.1 Способы получения циклогексанона

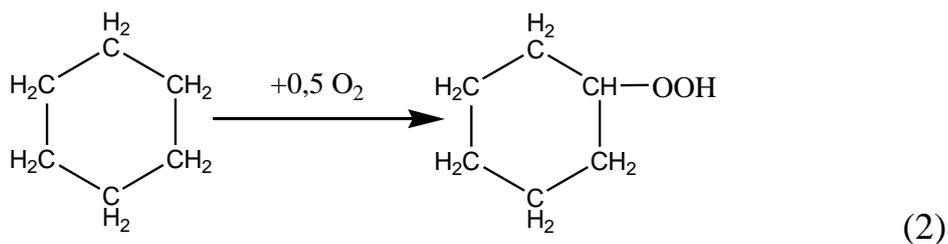
Существует несколько способов получения циклогексанона:

- окислением циклогексана



Циклогексан возможно получить из нефти, где он содержится, ректификацией, экстрактивной перегонкой легких нефтяных фракций, фракционной кристаллизацией и др [1]. С выходом около 99,9% циклогексан получают путем гидрирования бензола как в присутствии катализатора, так и без в жидкой фазе либо в паровой ($t=200-275$ °С, $P=2,5-3$ МПа) [2]. Превосходство этого метода объясняется трудностями выделения из нефтяного сырья чистого циклогексана.

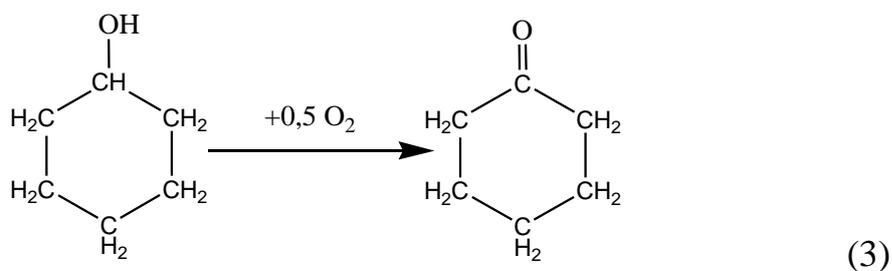
На первой стадии окисления получают гидроперекись циклогексила:



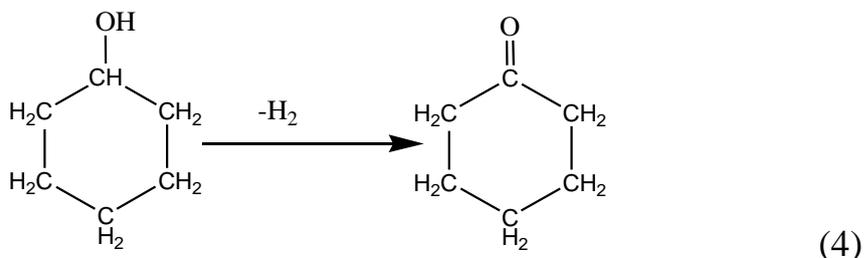
Окисление циклогексана в присутствии катализатора проводят при повышенном давлении и температуре воздухом или техническим кислородом в жидкой фазе. В качестве катализатора применяют поливалентные металлы [3].

- окислением циклогексанола.

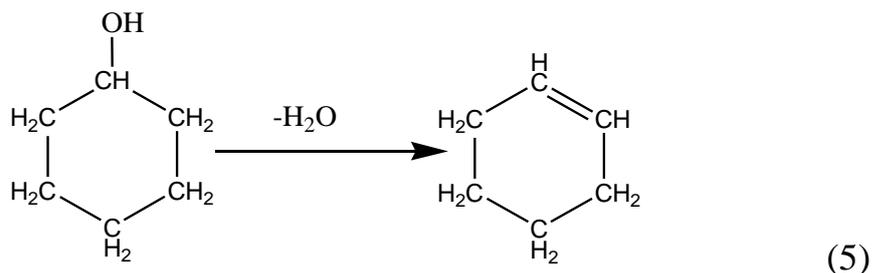
Путем окислительного дегидрирования



Дегидрированием

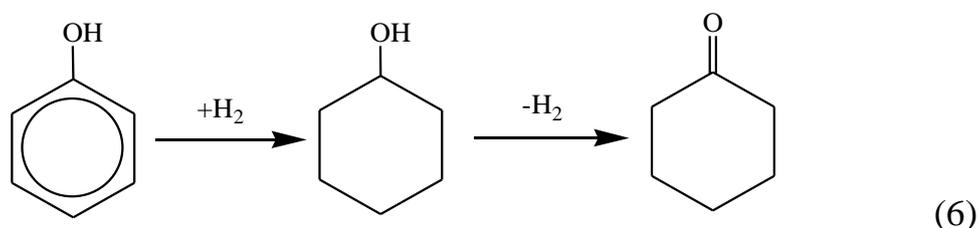


Метод получения циклогексанона дегидрированием циклогексанола используют в промышленности при температуре 450-460°C в присутствии катализатора (в качестве катализатора используют оцинкованное железо). В итоге побочной реакции образуется циклогексен.

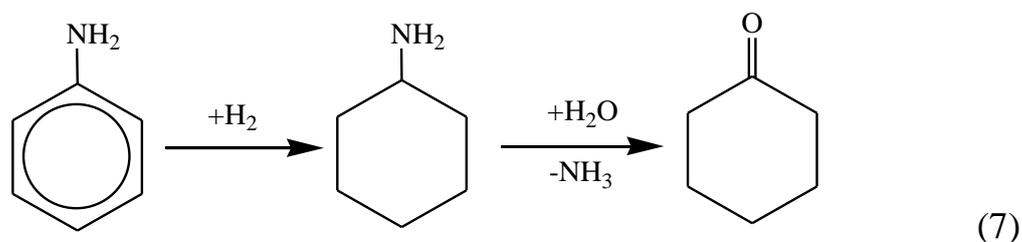


Также циклогексанол частично расщепляется с выделением водорода, углерода и образованием воды.

На основе этого способа разработан первый метод, осуществленный в промышленности, синтеза циклогексанона из фенола [4].



Получение из анилина с промежуточным образованием циклогексиламина [5]



Таким образом, наиболее предпочтительным методом образования циклогексанона, является окисление циклогексана. Это объясняется меньшим количеством стадий производства и дополнительных реагентов.

В производстве циклогексанон получают путем жидкофазного окисления циклогексана кислородом воздуха при температуре 145-180°C и давлении 8-12 атм [23]. В качестве катализатора используются соли кобальта [6]. Выход циклогексанона при этом меньше 50%.

Через реакционную зону, разделенную с помощью перфорированных пластин на несколько камер, циклогексан и кислород воздуха пропускаются противотоком. Сплошная газовая фаза в реакционной зоне не создается благодаря вводу кислорода через сопловые отверстия. Данный процесс ведут при температуре 120-180°C, давлении - 5-30 бар. Решения, описанные в работе, позволяют снизить содержание побочных продуктов и увеличить производительность реактора. Недостатком является необходимость промывки водно-щелочным раствором всей реакционной массы.

В патенте США описан процесс получения циклогексанона некаталитическим способом путем добавления в реакционную смесь борной кислоты, подавляющей побочные реакции. Недостатком является то, что для поддержания селективности по циклогексанону в районе 90% конверсия циклогексана должна быть 3-5%, что требует дополнительных затрат на выделение продуктов и рециркуляцию циклогексана.

Существует схема получения смеси циклогексанола и циклогексанона, включающая следующие стадии: окисление циклогексана; промывка водой продуктов реакции; разделение фаз; промывка органической фазы водно-щелочным раствором (водная фаза: органическая фаза = (1-0,10):100); разделение фаз; смешение органической фазы с катализатором, промывка

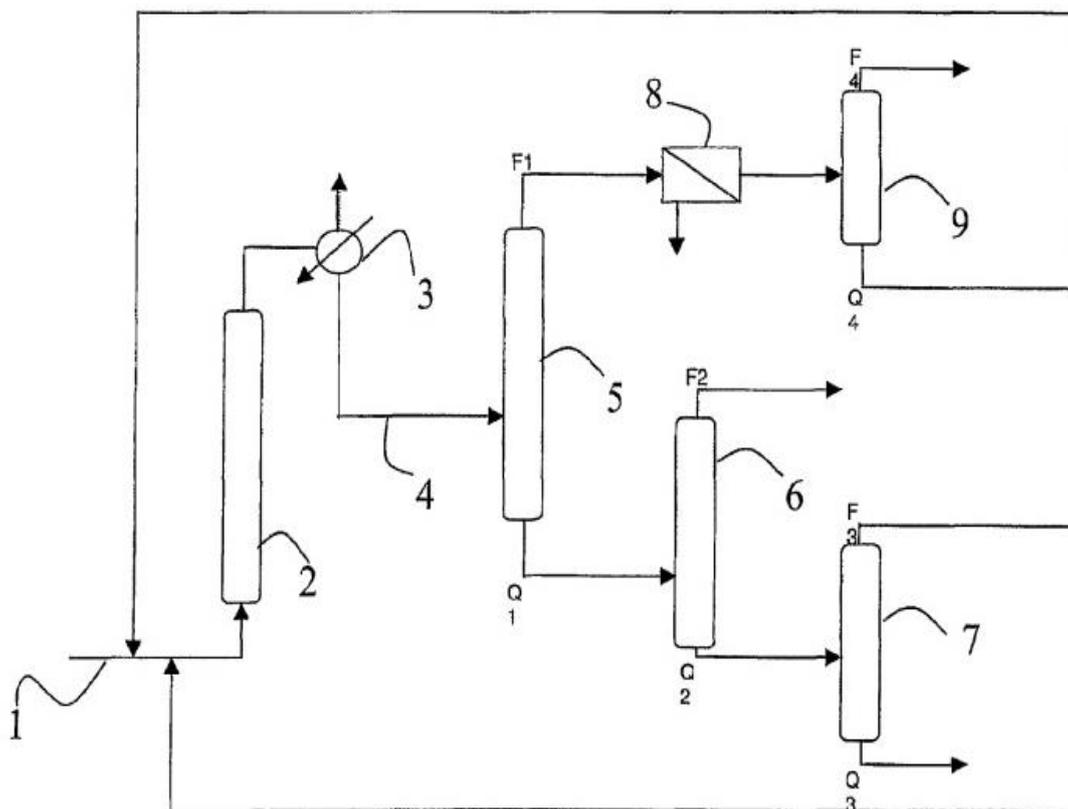
органической фазы водой для удаления остатков катализатора. Схема не предусматривает выделение циклогексанона и циклогексанола из водной фазы и возврата их в процесс; многостадийная; требует выделения катализатора из реакционной смеси и возврат в цикл [26]. Однако такой способ обеспечивает практически полное превращение циклогексилгидропероксида в циклогексанол и циклогексанон.

Имеется способ окисления жидкого циклогексана на нескольких последовательных стадиях [27]. Кислород подается на каждую стадию со скоростью, соответствующей скорости расхода кислорода. Реакционная зона разделяется на камеры с помощью изогнутых вниз пластинок, под которыми и происходит подача газа. Недостаток такого метода – неравномерный поток реакционной смеси.

Также рассматривается непрерывное окисление углеводородов в жидкой фазе путем подачи кислорода непосредственно в реакционную зону, разделенную на несколько камер [28]. В качестве аппарата окисления предлагается использовать барботажную колонну.

Одна из технологических схем получения циклогексанона приведена на рисунке 1.

На первой стадии получается окисление циклогексана кислородом в гидропероксид циклогексила без катализатора, затем реакционную смесь промывают водой, далее в присутствии катализатора получается разложение на циклогексанол и циклогексанон [15,16]. Следующей стадией происходит извлечение непрореагировавшего циклогексана из смеси циклогексанол/циклогексанон и в присутствии катализатора на основе оксидов магния, меди, цинка происходит дегидрогенизация циклогексанола.



1-входное сырье, 2-реактор, 3-теплообменник, 4-линия, 5,6,7,9-ректификационные колонны, 8-декантатор.

Рисунок 1 - Технологическая схема получения циклогексанона

Далее полученную смесь перегоняют и получают головной погон (F_1) в котором содержатся соединения с $t_{кип}$ ниже $t_{кип}$ циклогексанона и хвостовой погон (Q_1), который перегоняют для получения головного погона (F_1), образованного циклогексаном и хвостовой погон (Q_2).

На схеме 1 для того чтобы получить головной погон (F_4) с соединениями с более низкой температурой кипения и новый хвостовой погон (Q_4) перегоняют фракцию (F_1). Фракция (Q_4) состоит в основном из циклогексанона, поэтому его возвращают на стадию дегидрогенизации в смесь циклогексанол/циклогексанон.

Фракция (F_2) – циклогексанон со степенью чистоты 99,8%. Фракция (Q_2) подается в ректификационную колонну 7, в которой происходит отделение тяжелых продуктов Q_3 ($t_{кип} > t_{кип}$ циклогексанона) и фракцию F_3 ,

состоящей из циклогексанола и циклогексанона. Погон F_3 возвращают в реактор дегидрогенизации 2.

Фракция F_1 с ректификационной колонны 5 подается на декантатор 8, в котором происходит отделение водной фазы, а затем в ректификационную колонну 9. А погон Q_4 , в составе которого циклогексанов также направляется в реактор 2.

Фракцию F_4 обрабатывают как отходы, так как там содержатся продукты с низкой температурой кипения.

Недостатком этого способа получения циклогексанона, является многостадийность процесса и сложность деления на фракции, которые должны соответствовать индивидуальным требованиям.

Следующая функциональная схема получения циклогексанона приведена на рисунке 2.

Этот способ существенно отличается от других тем, что отмывку водно-кислого слоя проводят в смеси со свежим или обратным циклогексаном, при температуре не выше $70\text{ }^{\circ}\text{C}$. Содержание циклогексанона и циклогексанола в смеси обратного циклогексана не более $0,8\text{ мас.}\%$ в сумме [10].

Также циклогексанон можно получить каталитическим дегидрированием или окислительным дегидрированием (окисление кислородом воздуха) циклогексанола [24].

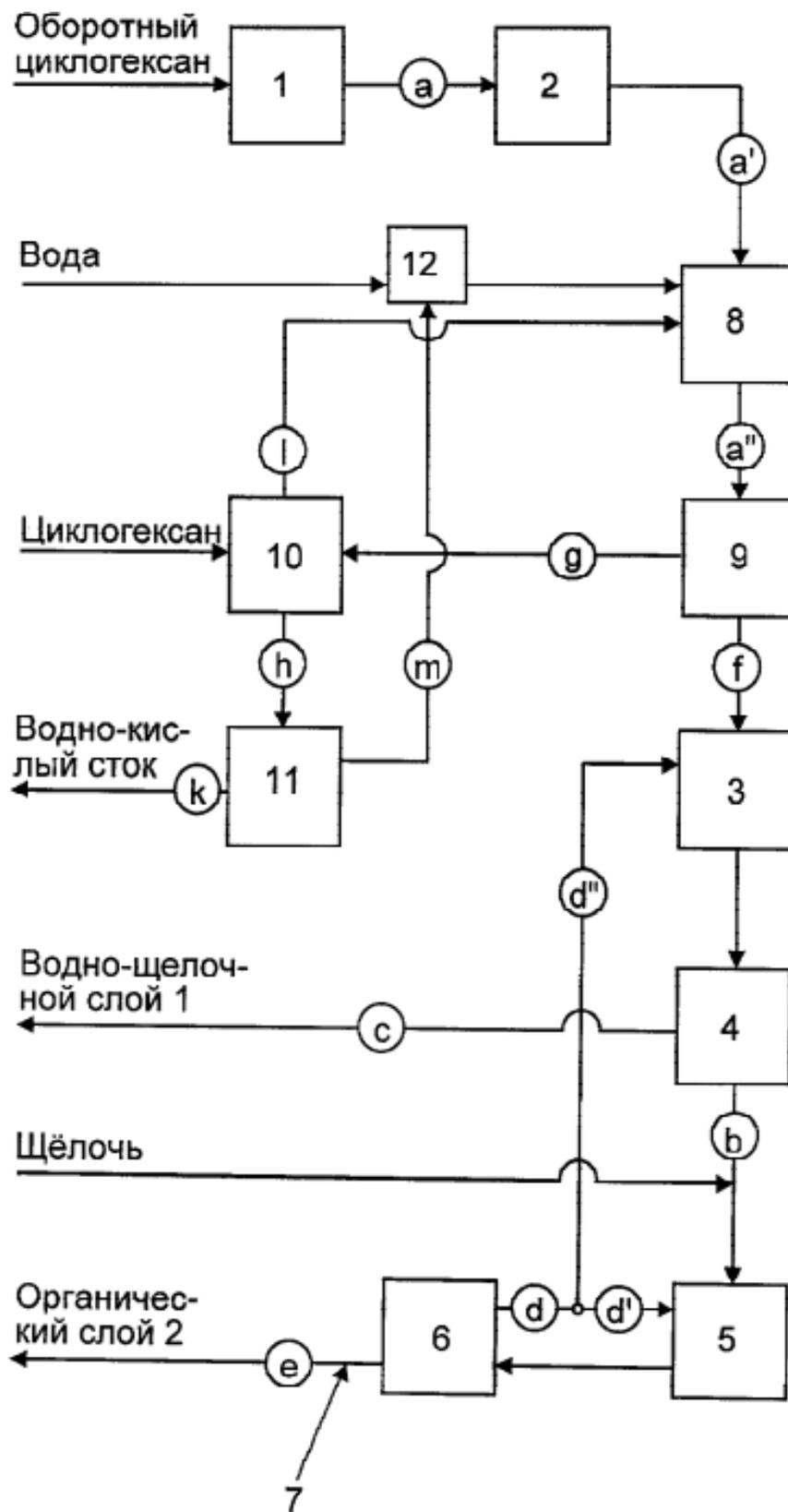
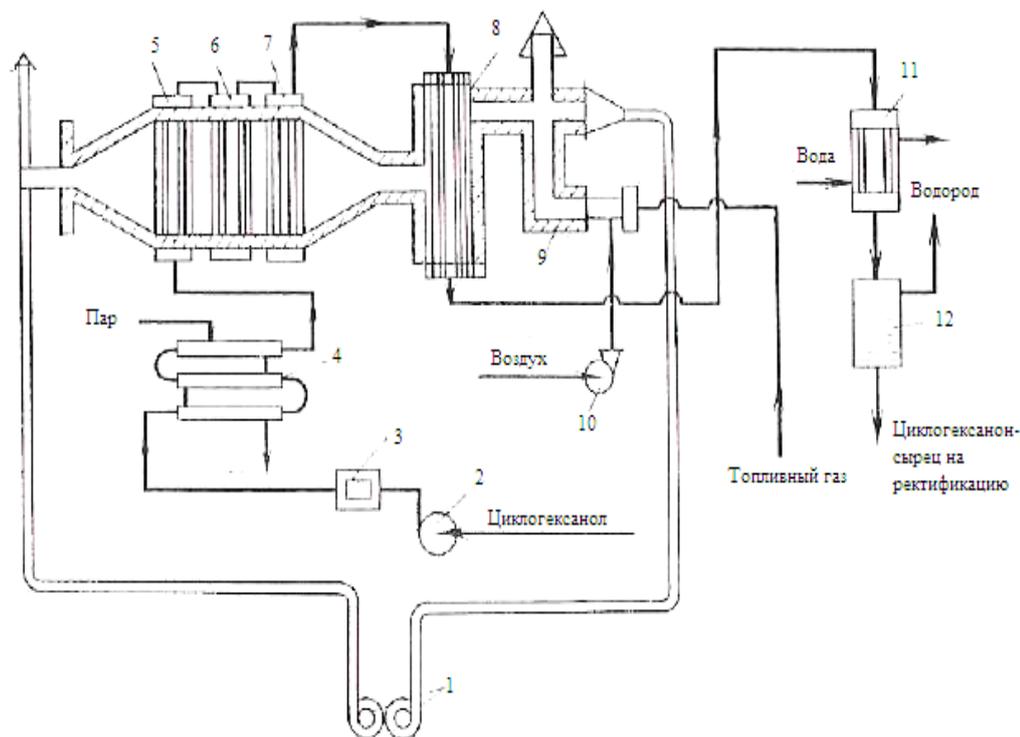


Рисунок 2 -Функциональная схема получения циклогексанона и циклогексанола

Дегидрирование циклогексанола до циклогексанона протекает в паровой фазе при температуре процесса не ниже 220°C и атмосферном давлении в присутствии катализатора. В качестве катализаторов используются смешанные медномагниевые, цинкхромовые или промотированные медноцинкхромалюминиевые катализаторы.

Также помимо дегидрирования протекает дегидратация, получение циклогексена из циклогексанола, кроме того происходит распад циклогексанола с получением воды, углерода и водорода. Схема такого процесса приведена на рисунке 3.

Циклогексанон, поступающий через насос 2 под давлением азота 0,01-0,015 МПа, проходит через фильтр 3 в подогреватель «труба в трубе» 4, где сырье доводят до температуры 100-110 °С. Потом сырье поступает в испорительно-подогревательную систему, которая состоит из трубчатых аппаратов 5,6 и 7, для того чтобы испарить циклогексанол и перегреть его пары до 430-450 °С. После в контактный аппарат 8, который заполнен смешанным цинк железный катализатором, подаются перегретые пары циклогексанола. Использование цинк железного катализатора (содержание железа 8-11%) помогает получить очень высокую степень конверсии (82-93%). Условия процесса: температура 410-420 °С и 0,5 ч⁻¹ объемная скорость подачи циклогексанола.



1 - ротационная газодувка, 2 - насос, 3 - фильтр, 4 - подогреватель, 5, 6 - испарители, 7 - перегреватель, 8 - контактный аппарат, 9 - тонка, 10 - воздуходувка, 11 - конденсатор, 12 - сепаратор.

Рисунок 3 - Процесс получения циклогексанона дегидрированием циклогексанола

1.2 Катализаторы процесса окисления циклогексана в циклогексанон

Мы знаем применение в качестве катализатора окисления циклогексана в циклогексанон и циклогексанол нафтената кобальта [1]. Данный катализатор обеспечивает селективность реакции по циклогексанолу и циклогексанону до 90% при конверсии циклогексана 10%. Недостатками данного катализатора является низкая конверсия и плохая растворимость его в углеводороде.

Возможно применение в качестве катализатора смесь нафтената хрома (88-94%) и уксусной кислоты (6-12%). Конверсия с таким катализатором не превышает 5 % мол. при селективности до 85%.

В ряде патентов описывается возможность применения в качестве катализатора смесь солянокислого оксима циклогексанона с

циклогексаном в соотношении (9,5 – 17,5):(82,5-90,5) % вес. соответственно. Конверсия циклогексана достигает 13-14% при селективности до 91,5%.

В исследовании [5] описывается использование в качестве катализатора смесь соли перфторированной сульфокислоты и нафтената кобальта в соотношении (2,0-21,8):(78,2-98,0) соответственно. Использование такого катализатора позволяет достигнуть значения конверсии циклогексана в 13,5% при селективности 92%.

Известна возможность окисления насыщенных углеводородов третбутилгидропероксидом, катализируемого комплексами марганца (IV) [5]. Для каталитического разложения гидропероксида до кислорода требуется добавление небольших количеств уксусной кислоты. Недостатком данного способа является низкая селективность процесса. В качестве продуктов реакции получается смесь алкилгидропероксида, кетона и спирта.

В работе [6] описывается возможность применения в качестве катализатора окисления циклогексана трет-бутилпероксидом ионов церия, введенных в цеолит. Конверсия циклогексана составляет 10% при селективности по циклогексанолу 1%.

1.2.1 Низкотемпературные катализаторы

В статье [7] описывается применение в качестве катализатора окисления циклооктана пероксосульфатом калия следующий состав: 4,4% масс. железа; 11,8% тетра (н-бутил-4-N-пиридиный) порфирина; остальное глина, промотированная гидроксидом титана. Окисление ведется при комнатной температуре в течение 3-х часов с выходом циклооктанола 12% и циклооктанона 18%, конверсией циклооктана 30%. Недостатком данного катализатора является относительно низкая стабильность при действии окислителя.

Также приводится описывается использование для окисления циклогексана катализатор состава: 10-20% масс. ферроцианид меди, 16,5–18,5% полигексаметиленгуанидин, остальное алюмосиликат. Окисление

производится перекисью водорода. Селективность процесса достигает 98% при конверсии циклогексана 44%.

В работе [9] в качестве катализатора получения циклогексанона используется следующий состав: 13,5% масс. нитрата хрома, 0,8-2,9% полиэтиленгликоля, остальное оксид цинка. При комнатной температуре и окислении циклогексана в течение 4- часов конверсия его составила 28%, выход циклогексанона – 25,8%, циклогексанола – 2,2%. Селективность по циклогексанону 92%.

Литература [10,11] предлагает использовать для окисления циклогексана в циклогексанон катализатор состава: 0,9-10% масс. гексацианоферрат кобальта; 3-7,1% полиэтиленгликоль; силиктный или карбонатный шунгит остальное. Применение такого катализатора может обеспечить конверсию циклогексана до 45,6% с выходом циклогексанона 34,8%, циклогексанола – 10,8% при окислении в течение 4-х часов при температуре 40°C. Селективность по циклогексанону – 76,3%.

Также предлагается катализатор состава: медь - 1,27-6,70 % масс.; полимер - полигалактуронан - 60,4-63,9%; носитель - γ -оксид алюминия – остальное.

Окисление органических соединений пероксидом водорода с применением солей меди и железа, осуществляется с участием гидропероксокомплексов металлов или гидроксильных радикалов по механизму Габера—Вейса. Увеличение активности предложенной системы может быть достигнуто за счет подбора лигандов. В качестве катализаторов окисления углеводов перспективными могут быть комплексы металлов с азотсодержащими лигандами различных типов. В работе [12] исследовано применение комплексов меди и железа с азотсодержащими лигандами в качестве катализаторов процесса окисления циклогексана пероксидом водорода в мягких условиях в присутствии ацетонитрила. С ростом содержания ацетонитрила увеличивается конверсия циклогексана и селективность по целевым продуктам. Когда низкая температура реакция

протекает относительно селективно первые 5-10 мин вплоть до конверсии 13-14%. После наблюдается рост количества продуктов глубокого окисления с резким падением селективности.

1.3 Технология окисления циклогексана ОАО «КуйбышевАзот»

Технологическая схема окисления циклогексана до смеси циклогексанола и циклогексанона, реализуемая на предприятии представлена на рисунке 4 [17,18].

Свежий циклогексан с базисного склада цеха № 23 и оборотный циклогексан из емкости контура орошения горячего циклогексана позиция V 5701 поступают в сборную емкость циклогексана позиция V 5702 объемом 239 м³. Сюда же отделяется сконденсированный, охлажденный циклогексан после конденсаторов позиция E 5705A/B и холодильника позиция E 5706 от колонны дистилляции позиция C 5703, колонны регенерации тепла циклогексана позиция C 5705 и бачка насоса окисления позиция V 5408.

С целью сокращения времени пусковых процедур, схемой предусмотрена возможность увеличения подачи циклогексана из базисного склада ц. 23 с помощью регулирующего клапана позиция HCV-5752.

Уровень в сборнике позиция V 5702 поддерживается автоматически с помощью регулирующего клапана позиция LCV-5764, установленным на трубопроводе подачи свежего циклогексана с базисного склада.

В сборнике позиция V 5702 происходит отделение небольшого количества воды, содержащейся в циклогексане. Отделившийся водный слой выводится из сборника позиция V 5702 насосом позиция P 5704A/B в колонну отгонки сточных вод позиция C 5603.

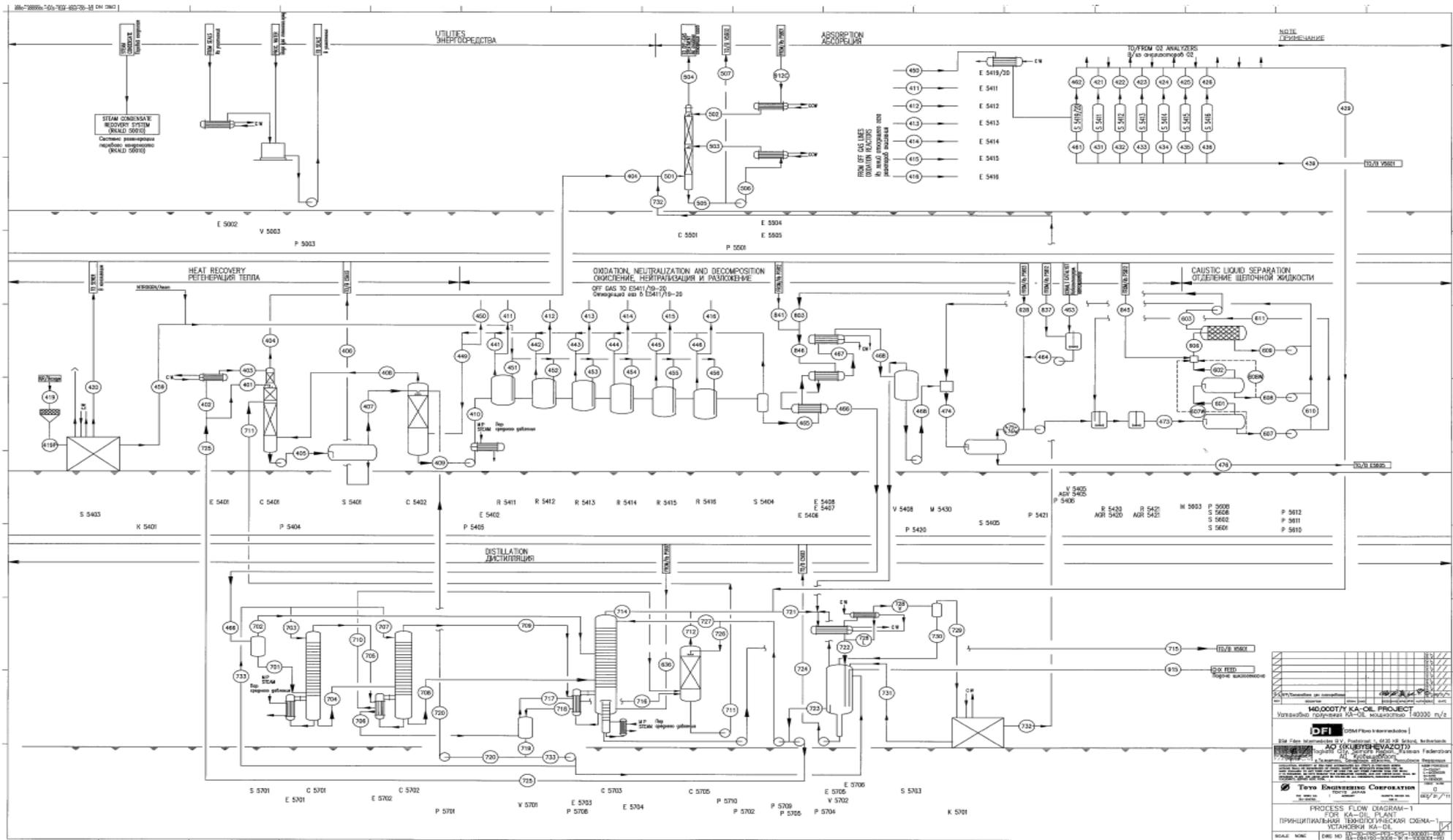


Рисунок 4 - Технологическая схема окисления циклогексана

Для предотвращения образования взрывоопасных концентраций паров циклогексана, сборник позиция V 5702 соединен по газовой фазе с коллектором отходящих газов на всас компрессора позиция К 5701. Во избежание потерь циклогексана на линии газовой фазы установлены конденсаторы позиция E 5705A/B и холодильник позиция E 5706, охлаждаемые оборотной водой.

Отходящий поток циклогексана из сборника позиция V 5702 разделяется на два технологических потока.

Один поток циклогексана посредством насосов позиция P 5705A/B, через конденсатор позиция E 5401, охлаждаемый оборотной водой, подается на орошение в верхнюю часть скруббера позиция C 5401.

Другая часть циклогексана из сборника позиция V 5702 посредством насосов позиция P5709A/B подается на орошение в верхние части колонны дистилляции циклогексана позиция C 5703 и колонны регенерации тепла циклогексана позиция C 5705.

Скруббер для охлаждения позиция C 5401 представляет собой вертикальный цилиндрический аппарат с переменным диаметром 2000/3000 мм, общей высотой 27020 мм, заполненный 3-мя пакетами насадок фирмы «Кох-Глитч». Предназначения Скруббер для конденсации паров воды, циклогексанона, циклогексанола, циклогексана из реакционных газов и подогрева исходного циклогексана за счет тепла конденсации, а также для дополнительного обезвоживания циклогексана в нижней части скруббера.

Температура в верхней части скруббера позиция C 5401 составляет не более 45°C. Данный поток поступает на орошение средней части колонны посредством насосов позиция P 5705A/B, минуя конденсатор позиция E 5401.

Температура циклогексана в кубе скруббера позиция C 5401 составляет 98÷100°C.

В среднюю часть скруббера позиция C 5401 (на 3-ю насадку) насосом позиция P 5710A/B подается циклогексан из куба колонны регенерации тепла

позиция С 5705 для дополнительного извлечения органических веществ из отходящих газов стадии дистилляции.

В скруббере позиция С 5401 осуществляется дополнительная осушка циклогексана за счет контакта на пакетах насадки с ненасыщенными парами воды и реакционными газами, поступающими из верхней части теплообменной колонны позиция С 5402.

Колонна позиция С 5401 соединена по газовой фазе с коллектором отходящих газов оборудования реакционного узла, поэтому давление в скруббере охлаждения зависит от режима работы системы окисления.

Реакционные газы, состоящие из азота, насыщенного циклогексаном с массовой долей примесей не более 8 %, из верхней части скруббера позиция С 5401 поступают в нижнюю часть абсорбера позиция С 5501 для дополнительного извлечения циклогексана из отходящих газов.

Частично осушенный циклогексан из скруббера позиция С 5401 посредством насоса позиция Р 5404А/В подается в сепаратор позиция S 5401 для удаления оставшейся воды из циклогексана.

Сепаратор позиция S 5401 предназначен для удаления влаги со следами органических кислот из циклогексана.

Сепаратор позиция S 5401 работает в режиме полного гидравлического заполнения без газовой фазы. Циклогексан с содержанием воды не более 0,15 % (масс.) из сепаратора позиция S 5401 поступает в верхнюю часть колонны позиция С 5402.

Колонна прямого теплообмена позиция С 5402 представляет собой вертикальный цилиндрический аппарат диаметром 4500 мм и общей высотой 19052 мм, снабженный внутренними устройствами фирмы «Кох-Глитч». Колонна предназначена для подогрева исходного циклогексана за счет тепла конденсации.

Для поддержания температурного режима в верхнюю часть колонны позиция С 5402 из сборника позиция V 5701 посредством насоса позиция Р 5701А/В подается циклогексан с примесями циклогексанона и

циклогексанола. Отходящие газы от реакторов окисления температурой 165...170 °С поступают в нижнюю часть колонны теплообмена позиция С 5402 под внутренние устройства. Жидкий циклогексан, проходящий через внутренние устройства колонны, контактирует с поднимающимися отходящими газами. Большая часть паров циклогексана, присутствующих в отходящих газах, при передаче тепла конденсируется, увеличивая температуру циклогексана. В колонне прямого теплообмена позиция С 5402 происходит процесс передачи тепла от отходящих газов из реакторов окисления и конденсация паров циклогексана, тем самым отводится внутреннее тепло реакции окисления циклогексана.

Колонна позиция С 5402 соединена по газовой фазе с коллектором отходящих газов оборудования реакционного узла, поэтому давление в колонне прямого теплообмена зависит от режима работы системы окисления.

Для предотвращения конденсации водяных паров, присутствующих в отходящих газах из реакторов окисления, температура газов на выходе из колонны позиция С 5402 поддерживается в пределах 115...125 °С. В случае понижения температуры до 115 °С схемой предусмотрена возможность перенаправить часть потока от сепаратора позиция S 5401 в куб колонны позиция С 5402.

Осушенный циклогексан с температурой 126...155 °С из куба колонны позиция С 5402 посредством насоса позиция Р 5405А/В подается в реактор окисления позиция R 5411 через подогреватель позиция Е 5402, в котором греющим агентом является пар с давлением 1,8 МПа. Температура циклогексана на выходе из подогревателя поддерживается в пределах 160...165 °С.

Конденсат пара из подогревателя циклогексана позиция Е 5402 отводится в емкость позиция S 5001 для охлаждения.

Во время пуска реактора позиция R 5411, для инициирования реакции окисления, схемой предусмотрена подача смеси анон/анол в систему окисления. Небольшое количество смеси анон/анол посредством насоса

позиция Р 5501А/В подается в линию нагнетания насоса позиция Р 5405А/В, где смешивается с потоком циклогексана, поступающим в реактор окисления позиция R 5411.

Количество поступающего циклогексана в реактор окисления позиция R 5411 регулируется расходчиком позиция FT-5402 с коррекцией по температуре.

Жидкофазное окисление циклогексана кислородом воздуха происходит последовательно в 6-ти реакторах позиция R 5411 ÷ R 5416, расположенных каскадно, представляющих собой вертикальные цилиндрические аппараты диаметром 4200 мм. Объем каждого реактора составляет 94,2 м³; объем, занимаемый жидкой фазой в каждом реакторе, около 77 м³. Аппараты изготовлены из легированной стали.

Реакционная смесь поступает поочередно из одного реактора в другой самотеком по линиям перетоков.

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

Реакция окисления циклогексана протекает с увеличенным выделением тепла (>140 ккал/моль). Тепло реакции отводится испаряющимся циклогексаном и используется в теплообменных колоннах позиция С 5401 и позиция С 5402 для нагрева исходного циклогексана, подаваемого в реакторы окисления. Отвод тепла реакций испарением циклогексана поддерживает систему в стабильном равновесии.

Нормальная температура окисления циклогексана в реакторах составляет 165...170 °С. В связи с этим рабочее давление процесса окисления поддерживается в пределах 1,06...1,10 МПа по датчику давления позиция PIS-5501 с помощью регулирующего клапана позиция PCV-5501, который установлен на линии сбросных реакционных газов из абсорбционной колонны позиция С 5501 на установку каталитической очистки сбросных газов корп. 828 или на факельную установку корп. 827.

Для защиты системы от превышения давления на линии отходящих газов из реакторов окисления предусмотрен предохранительный клапан со сбросом избыточного давления на факельную установку корп. 827.

Каждый реактор снабжен индивидуальным подводом сжатого воздуха.

Воздух технологический, используемый для окисления циклогексана, поступает из отделения компрессии (корп. 821) от компрессора технологического воздуха позиция К 5401 с давлением не менее 1,2 МПа.

Воздух технологический подается параллельно во все 6 реакторов окисления.

В первый реактор позиция R 5411 воздух подается в количестве $1,3 \div 2,2$ т/. В реактор позиция R 5412 воздух подается в количестве $1,7 \div 2,8$ т/ч. В реактор позиция R 5413 воздух подается в количестве $2,3 \div 3,9$ т/ч. В реактор позиция R 5414 воздух подается в количестве $3,2 \div 5,3$ т/ч. В реактор позиция R 5415 воздух подается в количестве $4,3 \div 7,2$ т/ч. В реактор позиция R 5416 воздух подается в количестве $5,5 \div 9,2$ т/ч.

Перед пуском установки необходимо убедиться в отсутствии влаги в системе реакторного узла. Для удаления влаги предусмотрен дренажный клапан, установленный в самой нижней точке реактора окисления. Если вода останется в нижней части реактора окисления, то она вступает в контакт с горячим циклогексаном и начинает спонтанно испаряться, создавая скачкообразный рост давления, что ведет к потенциальной угрозе безопасности системы. Для предотвращения аварийной ситуации схемой предусмотрен замер расхода и плотности продукта.

Для обеспечения лучшего контакта с циклогексаном распределение воздуха осуществляется по расположенным в нижней части реакторов кольцевым трубопроводам (барботерам) с отверстиями диаметром 2 мм. Для правильного распределения воздуха в каждом реакторе определено минимальное количество потока. В случае уменьшения потока воздуха ниже минимального значения (25 % от нормального потока), активизируются

датчики ПАЗ позиция FCV-5431/5436, в результате чего подача воздуха в реакторы позиция R 5411/5416 прекратится.

Для обеспечения эффективности окисления и предотвращения образования режима «кислородного голодания», который определяется резким ростом содержания окислов углерода, необходим контроль кислорода. При нормальном режиме работы процентное содержание кислорода в отходящих газах каждого реактора окисления должно составлять $1 \div 2$ % об.

Концентрация $CO + CO_2$ показывает информацию о характере проведения реакции окисления. При более высоком показании концентрации $CO+CO_2$ эффективность окисления снижается, при более низком – повышается. Нормальное значение для концентрации $CO + CO_2$ составляет $1 \div 2$ % об.

Кроме постоянного мониторинга концентрации кислорода в отходящих газах каждого реактора окисления, есть также непрерывный мониторинг O_2 в общем коллекторе отходящих газов для проверки концентрации кислорода в общей системе реакторов окисления.

При повышении концентрации кислорода в общем коллекторе отходящих газов до 5 % об., активизируется система ПАЗ, с последующей блокировкой подачи воздуха во все реактора окисления и поступлением продувочного азота для удаления кислорода из реакторного узла. Тем самым, образование взрывоопасной смеси «воздух – циклогексан» в последующем оборудовании после реакторного узла будет предотвращено.

Продукты окисления из реактора позиция R 5416 самотеком по линии перетока поступают в сепаратор позиция S 5404. Данные аппараты работают как сообщающиеся сосуды.

Сепаратор продуктов окисления позиция S 5404 предназначен для удаления инертнов и исключения попадания газовой фазы в поток оксидата, поступающий в последующее теплообменное оборудование.

Жидкие продукты окисления из сепаратора позиция S 5404 поступают на охлаждение в межтрубное пространство теплообменников позиция E 5406A/B. Далее оксидат поступает в трубное пространство теплообменников позиция E 5407A/B/C/D/E/F, установленных последовательно, где происходит охлаждение до температуры не более 105°C. Охлаждение продуктов окисления в данных теплообменниках производится оксидатом, поступающим противотоком со стадии нейтрализации из сепаратора позиция S 5608. После продукты окисления поступают в межтрубное пространство теплообменника позиция E 5408, где происходит охлаждение обратной водой до температуры не более 50°C и направляются в сборник позиция V 5408.

Рабочие поверхности теплообменников позиция E 5406A/B могут загрязняться различными нерастворимыми примесями, поступающими с оксидатом из реакторов окисления, поэтому конструкция теплообменников позволяет производить поочередную чистку как трубного, так и межтрубного пространства без остановки установки с частичной разгрузкой.

Сборник позиция V 5408 предназначен для удаления инертных газов из органического слоя, поступающего из реакторного узла.

Жидкие продукты окисления из сборника позиция V 5408 насосом позиция P 5420A/B подаются на стадию нейтрализации.

Нейтрализация кислот, разложение гидроперекиси и частичное омыление эфиров, содержащихся в оксидате, производится методом обработки последнего водным раствором едкого натра.

Продукты окисления из сборника позиция V 5408 подаются насосом P-5420 в статический смеситель позиция M 5430, где кислоты, образовавшиеся на стадии окисления, нейтрализуются потоком гидроксида натрия из сепараторов позиция S 5601, S 5602, S 5608. Расход водного раствора NaOH не более 35 м³/ч.

Далее, для отделения воднощелочного стока (ВЩС), оксидат поступает в сепаратор нейтрализации позиция S 5405, работающий в режиме полного гидравлического заполнения без газовой фазы.

Сепаратор позиция S 5405 представляет собой горизонтальный цилиндрический сосуд, объемом 120 м³.

Органический верхний слой с расходом не более 525 т/ч подается в реактор разложения R-5420 насосом P-5421 А/В.

Образовавшаяся в результате реакции окисления, гидроперекись циклогексила, распадается на циклогексанол и циклогексанон в реакторной системе разложения, которая состоит из 2-х полностью заполненных реакторов позиция R 5420, R-5421, каждый объемом 84,5 м³.

Жидкость из окислителей в реакторах данного типа вступает в непосредственный контакт с водным раствором щелочи, в котором содержится небольшое количество соли кобальта, что обеспечивает быстрое и эффективное разложение гидроперекиси циклогексила. Замечательный контакт между органической и водной фазами в реакторах разложения с помощью механического перемешиванием, поэтому каждый реактор позиция R 5420 и R 5421 снабжен мешалкой позиция AGR 5420 и AGR 5421 соответственно.

Со стадии нейтрализации органический слой через сепаратор позиция S 5405, посредством насоса позиция P 5421А/В подается в первый реактор разложения позиция R 5420.

В линию органического слоя из сепаратора позиция S 5405 на всас насоса позиция P 5421А/В подаются растворы сульфата кобальта и водно-щелочной слой из колонны экстракции позиция С 5602, тем самым обеспечивая дополнительное перемешивание органического и водных слоев.

В процессе разложения, гидроперекиси циклогексила в качестве катализатора используется раствор сульфата кобальта CoSO_4 . Разложение гидроперекиси циклогексила производится в реакторах позиция R 5420 и R 5421.

После разложения гидроперекиси циклогексила, омыления эфиров и нейтрализации кислот, продукты окисления поступают на стадию разделения органического и неорганического водного слоя. Это разделение происходит в трех сепараторах разделения стоков позиция S 5601, S 5602, S 5608. Разделительные сепараторы работают последовательно в режиме полного гидравлического заполнения без газовой фазы. Конструкция сепараторов такова, что скорость потока жидкости остается низкой, что обеспечивает лучшее разделение продуктов окисления на органический и неорганический водный слой.

Водно-щелочной слой, отделившийся в кубе сепаратора позиция S 5608, насосом позиция P 5612A/B подается в линию нагнетания насоса позиция P 5610A/B и далее на стадию нейтрализации.

Органический слой из сепаратора-отделителя позиция S 5608 подается на всас дожимного насоса позиция P 5608A/B и далее через систему теплообменников позиция E 5407A/B/C/D/E/F и E 5406A/B направляется в сепаратор позиция S 5701 на стадию дистилляции для отгонки непрореагировавшего циклогексана.

Непрореагировавший циклогексан, около 94,7% от общего объема, отделяется от органического слоя на колоннах ректификации, конденсируется и возвращается в систему рекуперации тепла.

Продукты окисления из сепаратора позиция S 5701 поступают на питание 4-ой тарелки колонны дистилляции позиция C 5701. Контроль по расходу оксидата осуществляется по прибору позиция FT-5701.

Колонна дистилляции циклогексана позиция C 5701 представляет собой вертикальный цилиндрический аппарат высотой 26760 мм, с переменным диаметром 3800/4400 мм, снабженный 18-ю клапанными тарелками MINIVALVE фирмы «Кох-Глитч».

В колонне за счет собственного тепла испаряется 35÷37 % от общего количества циклогексана, а также влага и инерты, не отделившиеся в сепараторе позиция S 5701.

В смеси органических продуктов, поступающих со стадии дистилляции, содержатся циклогексан, циклогексанон, циклогексанол и большое количество других продуктов (сложные эфиры, альдегиды, кетоны и т.д.).

На стадии сапонификации (омыления) продукты окисления подвергаются обработке (омылению) концентрированным раствором щелочи, в результате которой происходит преобразование большей части альдегидов и кетонов в тяжелые компоненты при помощи реакций альдольной конденсации. Также происходит распад сложных эфиров на составляющие их спирты и кислоты.

Экстракция солей органических кислот из реакционной смеси производится в колонне насадочного типа позиция С 5602.

Колонна экстракции соли позиция С 5602 представляет собой вертикальный цилиндрический аппарат объемом 89 м³, высотой 13500 мм и диаметром D 3200 мм, снабженный пакетом насыпной насадки Raschig Rings фирмы «Кох-Глитч».

Экстракция производится технологическим конденсатом поступающим из сборника позиция V 5804 посредством насоса позиция Р 5812А/В.

Органические продукты из верхней части колонны экстракции солей поступают через теплообменник позиция Е 5820 в колонну осушки позиция С 5801.

Отработанный водно-органический слой, содержащий соли органических кислот и свободный едкий натр, выводится посредством насоса позиция Р 5603А/В и возвращается в реактор разложения позиция R 5420.

Органический слой экстракционной колонны позиция С 5602 поступает в колонну сушки позиция С 5801 для извлечения циклогексана и воды из органического слоя.

Пары циклогексана с примесями воды, циклогексанола и циклогексанона из верхней части колонны позиция С 5801 поступают в общий коллектор отходящих газов со стадий отгонки циклогексана из водно-

щелочного слоя, омыления и осушки, далее конденсируются в теплообменнике позиция Е 5601 и поступают в сепаратор позиция S 5605.

Кубовая жидкость колонны позиция С 5801(масло КА-oil) насосом позиция Р 5802А/В подается в существующую емкость позиция Е-509 отделения подготовки сырья и отпуска полуфабрикатов и продукции корп.908 цеха № 35, предварительно охлаждаясь в теплообменнике позиция Е 5803 и холодильнике позиция Е 5802. Реакционные газы с температурой не более 45 °С из скруббера позиция С 5401 поступают в нижнюю часть абсорбера позиция С 5501 для дополнительного извлечения циклогексана.

В нижнюю часть абсорбционной колонны позиция С 5501 также поступают инертные газы системы дистилляции циклогексана, прошедшие через компрессор отходящих газов позиция К 5701, за счет которого преодолевается перепад давления между системами дистилляции циклогексана и абсорбции. В качестве абсорбента используется смесь циклогексанона и циклогексанола, в которой хорошо растворяется циклогексан при пониженных температурах, которая поступает из куба колонны сушки позиция С 5801 посредством насоса позиция Р 5801А/В.

Абсорбент, перемещаясь вниз по колонне, растворяет в себе циклогексан из реакционных газов.

Кубовая жидкость из абсорбционной колонны позиция С 5501 разделяется на две технологические линии.

Первый поток посредством насоса позиция Р 5501А/В, охлаждаясь захоложенной водой до температуры не более 10 °С в холодильниках позиция Е 5501А и Е 5501В, возвращается в среднюю часть абсорбера позиция С 5501.

Другая часть поступает в емкость омыления позиция V 5602. На данной линии установлен регулирующий клапан позиция LCV-5501, с помощью которого поддерживается автоматически уровень кубовой жидкости в колонне позиция С 5501 по датчику позиция LT-5501.

2 Технологический раздел

2.1 Выбор технологии окисления циклогексана

Основным способом синтеза циклогексанола и циклогексанона является гомогенно-каталитическое жидкофазное окисление циклогексана кислородом в присутствии нафтената кобальта в жестких условиях – 160-180°C и 9-13 атм. При этом селективность процесса не превышает 80-85%, а конверсия циклогексана 4-15%.

Одним из перспективных методов окисления циклогексана является окисление его раствором пероксида водорода в мягких условиях на модифицированных полимером хромсодержащих катализаторах, нанесенных на оксид цинка (2%Cr-ПЭГ/ZnO) [14].

Приготовление такого катализатора описано в работе [14].

В качестве окислителя циклогексана используется 30% водный раствор пероксида водорода. При увеличении концентрации окислителя выше 30% наблюдается значительное ускорение реакции разложения пероксида, что приводит к вымыванию активной фазы катализатора и снижению селективности по целевому продукту.

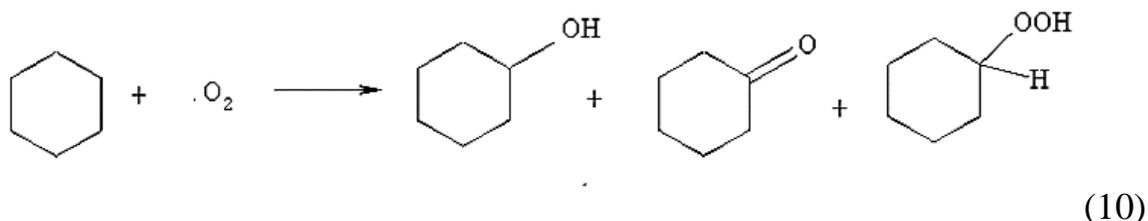
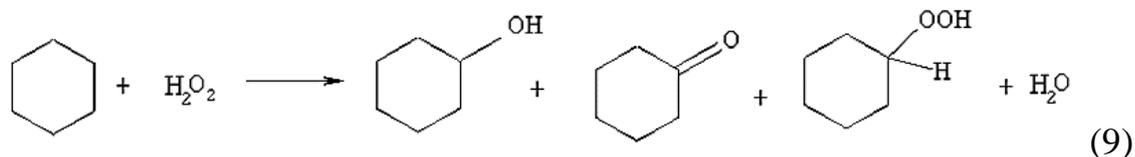
Оптимальные параметры процесса окисления [19]:

- температура 40°C;
- атмосферное давление;
- концентрация пероксида водорода в его водном растворе 30%;
- оптимальное соотношение циклогексан:перекись водорода = 1:3;
- отношение катализатор/циклогексан равно 1г/10мл.
- перемешивание;
- время пребывания сырья в реакторе – 2 ч.

В результате такого процесса конверсия циклогексана составляет 42,7%, а селективность по циклогексанону 92,1 %.

2.2 Материальный баланс реактора окисления циклогексана

В реакторе протекают следующие реакции [20]:



Материальный баланс процесса рассчитывается исходя из данных:

- Производительность установки по циклогексанону 150 000 т/г [13];
- конверсия циклогексана 42,7%;
- селективность по циклогексанону 92,1 %.
- концентрация пероксида водорода в его водном растворе 30%;
- оптимальное соотношение циклогексан:перекись водорода = 1:3.
- мольное соотношение продуктов реакции анол:гидропероксид циклогексана (ЦГГП) = 2:1

Количество циклогексанона:

$$G_{\text{сут}} = \frac{150000}{365} = 410 \text{ т/сут} = 17123 \text{ кг/ч}$$

Производительность одного реактора:

$$G_p = \frac{17123}{6} = 2854 \text{ кг/ч}$$

$$g_{\text{анон}} = \frac{G_p}{M_{\text{анон}}} \quad (11)$$

$$g_{\text{анон}} = \frac{2854}{98} = 29 \text{ кмоль/ч}$$

Количество прореагировавшего циклогексана, пошедшего на образование циклогексанона (по уравнению):

$$g^1_{\text{C}_6\text{H}_{12}} = g_{\text{анон}} \quad (12)$$

$$g^1_{\text{C}_6\text{H}_{12}} = 29 \text{ кмоль/ч}$$

$$G^1_{\text{C}_6\text{H}_{12}} = g_{\text{C}_6\text{H}_{12}} \cdot M_{\text{C}_6\text{H}_{12}} \quad (13)$$

$$G^1_{\text{C}_6\text{H}_{12}} = 29 \cdot 84 = 2436 \text{ кг/ч}$$

Количество циклогексана, вступившего в реакции окисления:

$$G^2_{\text{C}_6\text{H}_{12}} = \frac{100}{92,1} \cdot 2436 = 2645 \text{ кг/ч}$$

$$g^2_{\text{C}_6\text{H}_{12}} = \frac{2645}{84} = 31,5 \text{ кмоль/ч}$$

Количество циклогексана, пошедшего на остальные реакции окисления:

$$G^3_{\text{C}_6\text{H}_{12}} = G^2_{\text{C}_6\text{H}_{12}} - G^1_{\text{C}_6\text{H}_{12}} \quad (14)$$

$$G^3_{\text{C}_6\text{H}_{12}} = 2645 - 2436 = 209 \text{ кг/ч}$$

$$g^3_{\text{C}_6\text{H}_{12}} = g^2_{\text{C}_6\text{H}_{12}} - g^1_{\text{C}_6\text{H}_{12}} \quad (15)$$

$$g^3_{\text{C}_6\text{H}_{12}} = 31,5 - 29 = 2,5 \text{ кмоль/ч}$$

Количество циклогексана, поступающего в реактор:

$$G^4_{\text{C}_6\text{H}_{12}} = 2645 \cdot \frac{100}{42,7} = 6194 \text{ кг/ч}$$

$$g^4_{\text{C}_6\text{H}_{12}} = \frac{6194}{84} = 73,7 \text{ кмоль/ч}$$

Количество непрореагировавшего циклогексана:

$$G^5_{C_6H_{12}} = G^4_{C_6H_{12}} - G^2_{C_6H_{12}} \quad (16)$$

$$G^5_{C_6H_{12}} = 6194 - 2645 = 3504 \text{ кг/ч}$$

$$g^5_{C_6H_{12}} = \frac{3504}{84} = 42 \text{ кмоль/ч}$$

Количество продуктов реакции:

- циклогексанол

$$g_{\text{анол}} = 1,67 \text{ кмоль/ч}$$

$$G_{\text{анол}} = g_{\text{анол}} \cdot M_{\text{анол}} \quad (17)$$

$$G_{\text{анол}} = 1,67 \cdot 100 = 167 \text{ кг/ч}$$

- ЦГГП

$$g_{\text{цггп}} = 0,83 \text{ кмоль/ч}$$

$$G_{\text{цггп}} = g_{\text{цггп}} \cdot M_{\text{цггп}} \quad (18)$$

$$G_{\text{цггп}} = 0,83 \cdot 116 = 96,28 \text{ кг/ч}$$

Количество пероксида водорода, необходимое для осуществления реакции (по уравнениям):

$$g^1_{H_2O_2} = 61,33 \text{ кмоль/ч}$$

$$G^1_{H_2O_2} = 61,33 \cdot 34 = 2085,22 \text{ кг/ч}$$

Количество пероксида водорода, поступающего в реактор:

$$g^2_{H_2O_2} = g^4_{C_6H_{12}} \cdot 3 \quad (19)$$

$$g^2_{H_2O_2} = 73,7 \cdot 3 = 221,1 \text{ кмоль/ч}$$

$$G^2_{H_2O_2} = 221,1 \cdot 34 = 7517,4 \text{ кг/ч}$$

Количество пероксида водорода, невступившего в реакцию:

$$g^3_{H_2O_2} = g^2_{H_2O_2} - g^1_{H_2O_2} \quad (20)$$
$$g^3_{H_2O_2} = 221,1 - 61,33 = 159,77 \text{ кмоль/ч}$$

$$G^3_{H_2O_2} = G^2_{H_2O_2} - G^1_{H_2O_2} \quad (21)$$
$$G^3_{H_2O_2} = 7517,4 - 2085,22 = 5432,18 \text{ кг/ч}$$

Количество воды, пришедшей в раствор пероксида водорода:

$$G^1_{H_2O} = 7517,4 \cdot \frac{70}{30} = 17540 \text{ кг/ч}$$
$$g^1_{H_2O} = \frac{17540}{18} = 975 \text{ кмоль/ч}$$

Количество воды, образовавшейся в результате реакций (по уравнениям):

$$g^2_{H_2O} = 90,33 \text{ кмоль/ч}$$
$$G^2_{H_2O} = 90,33 \cdot 18 = 1625,94 \text{ кг/ч}$$

Общее количество воды, покидающей реактор:

$$g^3_{H_2O} = g^1_{H_2O} + g^2_{H_2O} \quad (22)$$
$$g^3_{H_2O} = 90,33 + 975 = 1065,33 \text{ кмоль/ч}$$
$$G^3_{H_2O} = 1625,94 + 17540 = 19165,94 \text{ кг/ч}$$

Материальный баланс реактора окисления циклогексана представлен в таблице 1.

Таблица 1 - Материальный баланс реактора окисления циклогексана

Приход				Расход			
Вещество	кмоль/ч	кг/ч	%	Вещество	кмоль/ч	кг/ч	%
Циклогексан	73,7	6194	19,8	Циклогексанон	29	2854	9,1
Пероксид водорода	221,1	7517,4	24,0	Циклогексано́л	1,67	167	0,5
Вода	975	17540	56,1	ЦГПП	0,83	96,28	0,3
-	-	-	-	Циклогексан	42	3504	11,2
-	-	-	-	Пероксид водорода	159,77	5432,18	17,3
-	-	-	-	Вода	1065,33	19165,94	61,3
-	-	-	-	Потери		32	0,1
Итого:	1269,8	31251,4	100	Итого:	1298,6	31251,4	100

Материальный баланс реакторного блока процесса окисления (6 реакторов) представлен в таблице 2.

Таблица 2 - Материальный баланс реакторного блока

Приход				Расход			
Вещество	кмоль/ч	кг/ч	%	Вещество	кмоль/ч	кг/ч	%
Циклогексан	442,2	37164	19,8	Циклогексанон	174	17124	9,1
Пероксид водорода	1326,6	45104,4	24,0	Циклогексано́л	10,02	1002	0,5
Вода	5850	105240	56,1	ЦГПП	4,98	577,68	0,3
-	-	-	-	Циклогексан	252	21024	11,2
-	-	-	-	Пероксид водорода	958,62	32593,08	17,3
-	-	-	-	Вода	6391,98	114995,6	61,3
-	-	-	-	Потери		192	0,1
Итого:	7618,8	187508,4	100	Итого:	7791,6	187508,4	100

2.3 Тепловой баланс реактора

Потоки циклогексана и водного раствора пероксида водорода в реактор окисления имеют температуру 25°C (298 K). Найдем теплоемкости отдельных компонентов при данной температуре:

$$C_{C_6H_{12}} = 2,1185 \text{ кДж/кг}\cdot\text{K};$$

$$C_{H_2O_2} = 2,62 \text{ Дж/г}\cdot\text{K};$$

$$C_{H_2O} = 4,18 \text{ кДж/кг}\cdot\text{K}. (4,179).$$

Физическое тепло поступающих в реактор веществ:

$$Q = c \cdot G \cdot T \quad (23)$$

$$Q_{C_6H_{12}} = 2,1185 \times 6194 \times 298 = 3910353 \text{ кДж/ч};$$

$$Q_{H_2O_2} = 2,62 \times 7517,4 \times 298 = 5869285 \text{ кДж/ч};$$

$$Q_{H_2O} = 4,18 \times 17540 \times 298 = 21848525 \text{ кДж/ч};$$

Суммарное тепло, вносимое в реактор реагентами:

$$Q_{\text{вх}} = Q_{C_6H_{12}} + Q_{H_2O_2} + Q_{H_2O} \quad (24)$$

$$Q_{\text{вх}} = 3910353 + 5869285 + 21848525 = 31628163 \text{ кДж/ч}.$$

Определим количество тепла, которое выделяется или поглощается в результате химической реакции:

$$Q_r = -\Delta H_{r.T.} \cdot G_j \quad (25)$$

$$Q_r^{\text{осн.реак.}} = -\Delta H_{r.T.}^{\text{осн.реак.}} \cdot G_{C_6H_{10}O} \quad (26)$$

$$Q_r^{\text{ноб.реак.}} = -\Delta H_{r.T.}^{\text{ноб.реак.}} \cdot G_{C_6H_{12}O} \quad (27)$$

$$\Delta H_{r.T.} = \Delta H_{298} + \Delta a \cdot (T - 298) + \frac{\Delta b}{2} \cdot (T^2 - 298^2) + \frac{\Delta c}{3} \cdot (T^3 - 298^3) + \Delta c' \cdot \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T}\right) \quad (28)$$

$$\Delta H_{298} = (\sum \Delta H_{298} \cdot \nu_j) - (\sum \Delta H_{298} \cdot \nu_i) \quad (29)$$

$$\Delta a = (\sum \Delta a \cdot \nu_j) - (\sum \Delta a \cdot \nu_i) \quad (30)$$

$$\Delta b = (\sum \Delta b \cdot \nu_j) - (\sum \Delta b \cdot \nu_i) \quad (31)$$

$$\Delta c = (\sum \Delta c \cdot \nu_j) - (\sum \Delta c \cdot \nu_i) \quad (32)$$

$$\Delta c' = (\sum \Delta c' \cdot \nu_j) - (\sum \Delta c' \cdot \nu_i) \quad (33)$$

Температура химической реакции поддерживается значения 40°C (338 К).

Термодинамические свойства веществ представлены в таблице 3.

Таблица 3 - Термодинамические свойства веществ – участников реакции

Вещество	$\frac{\Delta H_{298}}{\text{к} \cdot \text{Дж}} / \text{моль}$	$\frac{\Delta S_{298}}{\text{Дж}} / \text{моль} \cdot \text{К}$	$\frac{\Delta C_{p298}}{\text{Дж}} / \text{моль} \cdot \text{К}$	$C_p = f(T)$			
				а	в*10 ³	с*10 ⁶	с'*10 ⁻⁵
C6H12	-123,1	298,2	106,3	51,72	598,8	-230,0	–
O2	0	205,04	29,37	31,46	3,39	–	-3,77
C6H10O	-198	296	–	3,08	565	300	–
H2O	-241,81	188,72	33,61	30,00	10,71	–	0,33

- для основной реакции:

$$\Delta H_{298}^{осн} = \Delta H_{298(C_6H_{10}O)}^0 + \Delta H_{298(H_2O)}^0 - \Delta H_{298(C_6H_{12})}^0 - \Delta H_{298(O_2)}^0 \quad (34)$$

$$\Delta H_{298}^{осн} = -198 - 241,81 + 123,1 - 0 = -316,71 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$

$$\Delta a = 3,08 + 30,00 - 51,72 - 31,46 = -50,1$$

$$\Delta b = (10,71 + 565 - 598,8 - 3039) \cdot 10^{-3} = -29,48 \cdot 10^{-3}$$

$$\Delta c = (300 + 230) \cdot 10^{-6} = 530 \cdot 10^{-6}$$

$$\Delta c' = (0,33 + 3,77) \cdot 10^5 = 4,1 \cdot 10^5$$

$$\Delta H_{338}^{осн} = -316,71 \cdot 10^3 - 50,1 \cdot (338 - 298) - \frac{29,48 \cdot 10^{-3}}{2} \cdot (338^2 - 298^2) + \frac{530 \cdot 10^{-6}}{3} \cdot (338^3 - 298^3) +$$

$$+ 4,1 \cdot 10^5 \cdot \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{338} \right) = -316597 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}$$

$$Q_r^{осн} = 316097 \cdot 29 = 9166813 \frac{\text{кДж}}{\text{мин}}$$

- для побочной реакции:

$$\Delta H_{298}^{поб} = \Delta H_{298(C_6H_{12}O)}^0 - \Delta H_{298(C_6H_{12})}^0 - \frac{1}{2} \cdot \Delta H_{298(O_2)}^0 \quad (35)$$

$$\Delta H_{298}^{поб} = -294,97 + 123,1 - \frac{1}{2} \cdot 0 = -171,87 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$

$$\Delta a = -13,26 - (51,72 + 31,46) \cdot \frac{1}{2} = -54,85$$

$$\Delta b = (721,9 - (598,8 + 3,39)) \cdot \frac{1}{2} \cdot 10^{-3} = 420,805 \cdot 10^{-3}$$

$$\Delta c = (-408,9 + 230,0 \cdot \frac{1}{2}) \cdot 10^{-6} = -293,9 \cdot 10^{-6}$$

$$\Delta c' = -(-3,77) \cdot \frac{1}{2} \cdot 10^5 = 1,885 \cdot 10^5$$

$$\Delta H_{443}^{поб} = -171,87 \cdot 10^3 - 54,85 \cdot (338 - 298) + \frac{420,805 \cdot 10^{-3}}{2} \cdot (338^2 - 298^2) - \frac{293,9 \cdot 10^{-6}}{3} \cdot (338^3 - 298^3) +$$

$$+ 1,885 \cdot 10^5 \cdot \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{338} \right) = -169827 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}$$

$$Q_r^{поб} = 169827 \cdot 1,67 = 283611 \frac{\text{кДж}}{\text{мин}}$$

$$Q_r = Q_r^{осн} + Q_r^{ноб} \quad (36)$$

$$Q_r = 9166813 + 283611 = 9450424 \frac{\text{к} \cdot \text{Дж}}{\text{мин}}$$

Общее количество теплоты, поступающей в реактор:

$$Q_{пр} = Q_p + Q_{вх} \quad (37)$$

$$Q_{пр} = 31628163 + 9450424 = 41078587 \text{ кДж/ч.}$$

Продукты реакции уходят с температурой 40°C (338 К). Теплоемкости веществ, покидающих реактор с данной температурой:

$$C_{C_6H_{10}O} = 2,047 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К};$$

$$C_{C_6H_{12}O} = 2,022 \text{ кДж/кг} \cdot \text{К};$$

$$C_{ЦГП} = 2,2651 \text{ кДж/кг} \cdot \text{К};$$

$$C_{C_6H_{12}} = 2,1688 \text{ кДж/кг} \cdot \text{К};$$

$$C_{H_2O_2} = 2,62 \text{ Дж/г} \cdot \text{К};$$

$$C_{H_2O} = 4,179 \text{ кДж/кг} \cdot \text{К}.$$

Физическое тепло покидающих реактор веществ:

$$Q_{C_6H_{10}O} = 2,047 \times 2854 \times 338 = 1974642 \text{ кДж/ч};$$

$$Q_{C_6H_{12}O} = 2,022 \times 167 \times 338 = 114134 \text{ кДж/ч};$$

$$Q_{ЦГП} = 2,2651 \times 96,28 \times 338 = 73712 \text{ кДж/ч};$$

$$Q_{C_6H_{12}} = 2,1688 \times 3504 \times 338 = 629401 \text{ кДж/ч};$$

$$Q_{H_2O_2} = 2,62 \times 5432,18 \times 338 = 3982083 \text{ кДж/ч};$$

$$Q_{H_2O} = 4,179 \times 19165,94 \times 338 = 27071928,6 \text{ кДж/ч}.$$

Суммарное тепло покидающих реактор веществ:

$$Q_{вых} = \sum Q_{прод} \quad (38)$$

$$Q_{вых} = 1974642 + 114134 + 73712 + 629401 + 3982083 + 27071928,6 = 33845900,6 \text{ кДж/ч}.$$

Потери тепла в реакторе примем равными 5% от общего:

$$Q_{\text{потерь}} = 0,05 \cdot 41078587 = 2053929,35 \text{ кДж/ч.}$$

Тепло, которое необходимо уводить из реактора для поддержания $T_{\text{вых}} = 318 \text{ К}$:

$$Q_{\text{отв}} = Q_{\text{пр}} - Q_{\text{расх}} - Q_{\text{потерь}} \quad (39)$$

$$Q_{\text{отв}} = 41078587 - 33845900,6 - 2053929,35 = 5178757,05 \text{ кДж/ч.}$$

Рассчитаем количество теплоносителя (воды), необходимого для отвода избыточного тепла. Примем, что начальная температура воды 25°C , конечная температура 40°C :

$$G_{\text{тепл}} = Q_{\text{отв}} / C(T_2 - T_1) \quad (40)$$

$$G_{\text{H}_2\text{O}} = 5178757,05 / (4,19 \cdot (40 - 25)) = 82398 \text{ кг/ч.}$$

Тепловой баланс процесса представлен в таблица 4.

Таблица 4 - Тепловой баланс реактора окисления циклогексана

Приход, кДж/ч		Расход, кДж/ч	
$Q_{\text{C}_6\text{H}_{12}}$	3910353	$Q_{\text{C}_6\text{H}_{10\text{O}}}$	1974642
$Q_{\text{H}_2\text{O}_2}$	5869285	$Q_{\text{C}_6\text{H}_{12\text{O}}}$	114134
$Q_{\text{H}_2\text{O}}$	21848525	$Q_{\text{ЦГГП}}$	73712
$Q_{\text{р}}$	9450424	$Q_{\text{C}_6\text{H}_{12}}$	629401
-	-	$Q_{\text{H}_2\text{O}_2}$	3982083
-	-	$Q_{\text{H}_2\text{O}}$	27071928,6
-	-	$Q_{\text{отв}}$	5178757,05
-	-	$Q_{\text{потерь}}$	2053929,35
Итого:	41078587	Итого:	41078587

Расчеты выполнены в соответствии с методиками, представленными в источниках [18-20].

2.4 Выбор и описание технологической схемы окисления циклогексана

Технология окисления циклогексана предлагаемым способом должна состоять из следующих стадий:

- стадия окисления циклогексана;
- стадия разделения водного и органического слоев;
- стадия дистилляции циклогексана;
- стадия омыления и экстракции;
- стадия осушки.

Стадия окисления циклогексана представляет собой шесть реакторов периодического действия с неподвижным слоем катализатора. Циклогексан из сборной емкости Е-1 и 30% водный раствор пероксида водорода из емкости Е-2 параллельными потоками подаются в реактор окисления Р-1 – Р-6. Время контакта реакционной смеси с катализатором составляет 2 часа. Для обеспечения непрерывности процессов подачи сырья и вывода продуктов реакции схемой предусмотрены последовательная загрузка сырья в реакторы и выгрузка продуктов из реакторов. Т.е. сначала заполняется реактор Р-1, после Р-2 и т.д. Таким же образом осуществляется выгрузка продуктов – сначала поток реакционной массы уходит с первого реактора, после со второго и т.д.

Технология окисления требует постоянного перемешивания реакционной массы. Для этого в каждом реакторе предусмотрено перемешивание с помощью выносного циркуляционного насоса Н-1 - Н-2.

Процесс окисления протекает при постоянной температуре 40°C и атмосферном давлении [12]. Тепло экзотермической реакции уводится оборотной водой, циркулирующей в рубашках реакторов.

Продукты реакции окисления поступают на стадию разделения органического и неорганического водного слоя. Это разделение происходит в трех сепараторах разделения стоков С-1 – С-3. Разделительные сепараторы

работают последовательно в режиме полного гидравлического заполнения без газовой фазы. Конструкция сепараторов такова, что скорость потока жидкости остается низкой, что обеспечивает лучшее разделение продуктов окисления на органический и неорганический водный слой [21].

Водный слой, содержащий в себе непрореагировавший гидропероксид водорода, направляется в сборную емкость Е-2, где смешивается со свежим раствором перекиси и возвращается на стадию окисления.

Органический слой, содержащий в себе непрореагировавший циклогексан, циклогексанон, циклогексанол и гидропероксид циклогексана направляется на стадию дистилляции циклогексана. Здесь непрореагировавший циклогексан отделяется от органического слоя на колоннах ректификации, конденсируется и возвращается в сборную емкость Е-1.

Колонна дистилляции циклогексана К-1 представляет собой вертикальный цилиндрический аппарат с переменным диаметром, снабженный 18-ю клапанными тарелками MINIVALVE фирмы «Кох-Глитч». В верхней части аппарата устанавливается температура 140...145 °С, в кубе соответственно 145...150 °С. Тепло, необходимое для поддержания данного температурного режима, подводится в колонну через выносной испаритель И-1. Греющим агентом является пар с давлением 1,8 МПа. Давление в верхней части колонны поддерживается не более 4,8 кгс/см².

Пары циклогексана из верхней части колонны К-1 поступают в межтрубное пространство испарителей позиция И-2,3, тем самым колонна позиция К-2 обеспечивается необходимым теплом.

Кубовая жидкость колонны К-1, освобожденная от инертных и влаги, непрерывно подается на питание 4-ой тарелки колонны К-2. Колонна дистилляции циклогексана К-2 представляет собой вертикальный цилиндрический аппарат, снабженный 20-ю клапанными тарелками MINIVALVE фирмы «Кох-Глитч». В ней испаряется порядка 43÷45% от общего количества циклогексана.

Давление в верхней части поддерживается не более $3,0 \text{ кгс/см}^2$. В верхней части аппарата устанавливается температура $120 \div 125 \text{ }^\circ\text{C}$, в кубе соответственно $125 \div 130 \text{ }^\circ\text{C}$. Тепло, необходимое для поддержания данного температурного режима, подводится в колонну через выносные испарители И-1,2. Греющим агентом являются пары дистиллята из колонны К-1.

Пары циклогексана из верхней части колонны К-2 поступают в межтрубное пространство испарителей И-3,4, тем самым колонна К-3 обеспечивается необходимым теплом.

Кубовая жидкость колонны К-2 непрерывно подается на питание на 4-ой тарелки колонны К-3.

Колонна дистилляции циклогексана К-3 представляет собой вертикальный цилиндрический аппарат, снабженный 21-ой клапанной тарелкой MINIVALVE фирмы «Кох-Глитч», со встроенной колонной отгонки, имеющей 5 клапанных тарелок MINIVALVE фирмы «Кох-Глитч».

В колонне К-3 происходит испарение оставшегося циклогексана до содержания в кубе встроенной колонны $5 \div 20 \%$ от общего количества. В верхней части аппарата устанавливается температура $83 \div 85 \text{ }^\circ\text{C}$, в кубе соответственно $95 \div 97 \text{ }^\circ\text{C}$, а в кубе встроенной колонны $120 \div 145 \text{ }^\circ\text{C}$.

Кубовая жидкость колонны К-3, состоящая из продуктов окисления, самотеком поступает во встроенную колонну, где происходит дальнейшее (окончательное) выпаривание циклогексана из органического слоя.

Тепло, необходимое для поддержания температурного режима во встроенной колонне подводится через выносной испаритель позиция И-5. Греющим агентом является пар ($P=0,89 \text{ МПа}$).

Пары циклогексана, после прохождения конденсатора Х-1, отправляются в сборочную емкость Е-1.

Продукты окисления из нижней части встроенной колонны К-3 поступают на стадию омыления.

В смеси органических продуктов, поступающих со стадии дистилляции, содержатся циклогексан, циклогексанон, циклогексанол и

большое количество других продуктов (сложные эфиры, альдегиды, кетоны и т.д.).

На стадии сапонификации (омыления) продукты окисления подвергаются обработке (омылению) концентрированным раствором щелочи, в результате которой происходит преобразование большей части альдегидов и кетонов в тяжелые компоненты при помощи реакций альдольной конденсации. Также происходит распад сложных эфиров на составляющие их спирты и кислоты [13].

Продукты окисления из колонны дистилляции К-3 поступают в емкость омыления О-1. Емкость сапонификации О-1 представляет собой вертикальный цилиндрический аппарат, снабженный мешалкой для обеспечения хорошего контакта между органическим и неорганическим слоями.

Для процесса омыления эфиров с базисного склада цеха №23 подается раствор едкого натра. Омыление производится при атмосферном давлении. Органический слой из емкости О-1 по переливному трубопроводу поступает в емкость омыления О-2. В емкости О-2 устанавливается атмосферное давление, и температура в нижней части составляет 65...70 °С. Перемешивание органического слоя в емкости О-2 достигается циркуляцией жидкости с помощью насоса Н-6.

Экстракция солей органических кислот из реакционной смеси производится в колонне насадочного типа позиция К-4.

Колонна экстракции соли К-4 представляет собой вертикальный цилиндрический аппарат, снабженный пакетом насыпной насадки Raschig Rings фирмы «Кох-Глитч».

Извлечение солей органических кислот из реакционной смеси промывной водой обеспечивается развитой поверхностью насадки, а также за счет создания противоточного движения водной и органической фаз в колонне К-4.

Экстракция производится технологическим конденсатом. Органическая смесь подается в нижнюю часть (под насадку), а конденсат соответственно в верхнюю часть колонны. В результате чего, конденсат извлекает соли натрия и гидроксид натрия из дисперсных капелек воды, присутствующих в органической жидкости. Температура в кубовой части колонны устанавливается $65...70\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Органические продукты из верхней части колонны экстракции солей поступают через теплообменник Т-1 в колонну осушки К-5.

Колонна К-5 представляет собой вертикальный цилиндрический аппарат, снабженный пятнадцатью ситчатыми тарелками фирмы «Кох-Глитч».

Осушка производится при атмосферном давлении. В верхней части аппарата устанавливается температура $80\div 82\text{ }^{\circ}\text{C}$, в кубе соответственно $165\div 170\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Пары циклогексана с примесями воды, циклогексанола и циклогексанона из верхней части колонны К-5 поступают в общий коллектор отходящих газов со стадий отгонки циклогексана из водно-щелочного слоя, омыления и осушки.

Кубовая жидкость колонны К-5 насосом подается в существующую емкость Е-2 отделения подготовки сырья и отпуска полуфабрикатов и продукции.

2.5 Выбор конструкции реактора

В качестве реактора выбираем вертикальный цилиндрический аппарат с неподвижным слоем катализатора (рисунок 5), перемешивание в котором будет осуществляться за счет выносного циркуляционного насоса.

Жидкая фаза, поток которой проходит неподвижный слой каталитической системы, проходит реактор неравномерно, в связи с чем поток на выходе из реактора непостоянен.

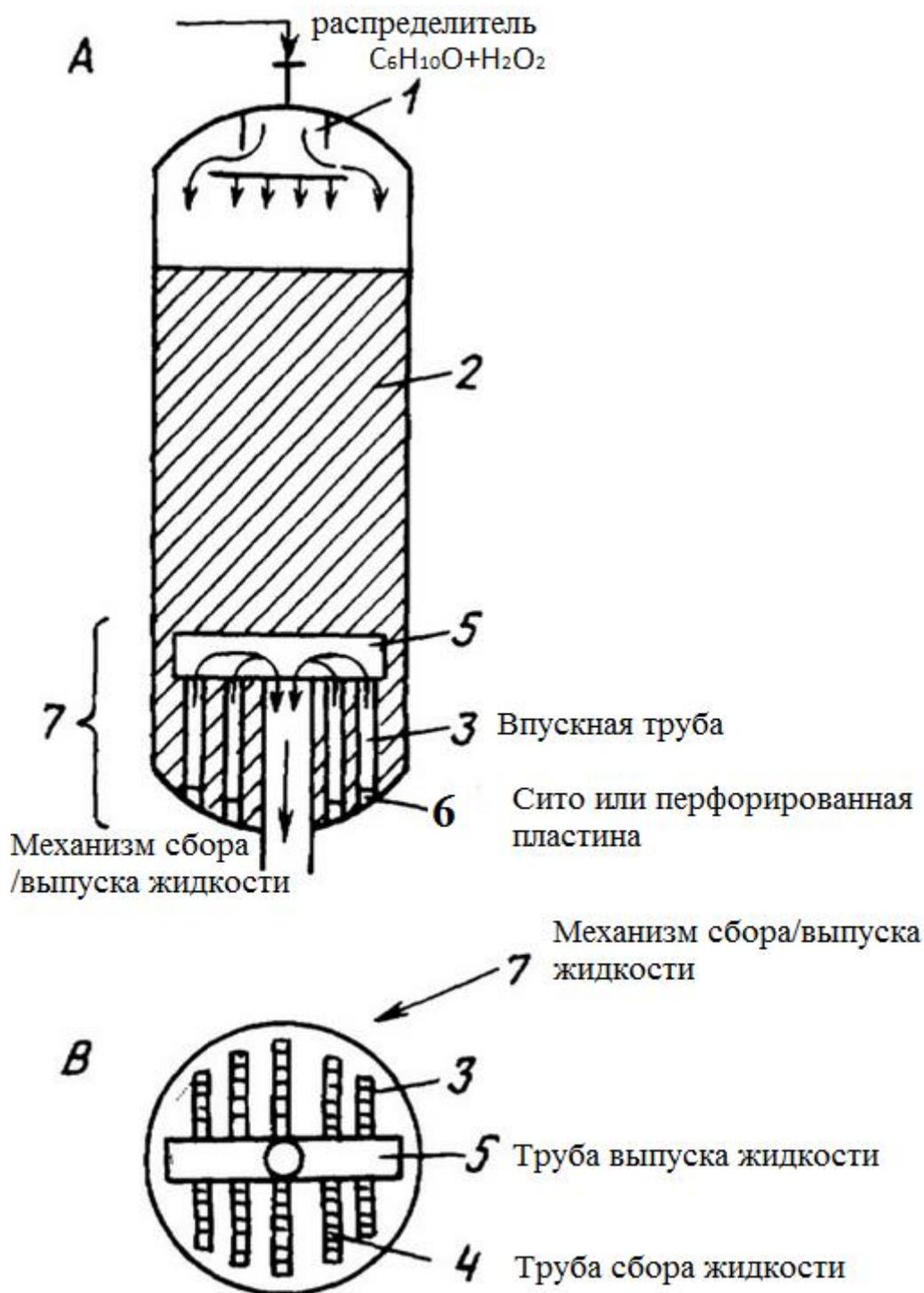
В связи с неравномерностью потока часть катализатора остается незадействованной в процессе, либо задействована не полностью.

Конструкция реакционного аппарата, представленная на рисунке 5, позволяет обеспечить равномерность жидкостного потока по всему объему реакционного аппарата и реакционной зоны .

Особенностью предлагаемой конструкции является полностью заполненная катализатором нижняя часть аппарата. Данное технологическое решение применяется для максимизации выхода целевого продукта.

Представленный реакционный аппарат оснащен системой впуска жидкости в нижней своей части, которая представляет собой две впускные трубы. Трубы спроектированы так, чтобы на их переднем конце было установлено специальная перфорированная пластины. На задних концах впускные трубы соединены с трубами сбора жидкой фазы.

Также реактор оснащен трубами выпуска жидкости.



1 - распределитель жидкости в верхней части реактора. 2 - слой, упакованный катализатором из ионообменной смолы, 3 - впускная труба, 4 - труба сбора жидкости, 5 - труба выпуска жидкости, 6 - сито или перфорированная пластина, 7 - механизм сбора/выпуска жидкости.

Рисунок 5 – Реактор с неподвижным слоем катализатора

Смесь циклогексана и водного раствора пероксида водорода проходит через распределитель жидкости 1, расположенный в верхней части реактора с неподвижным слоем, и приводится в контакт со слоем катализатора 2. Жидкий продукт реакции втекает во множество впускных труб 3 через сито или перфорированную пластину 6, расположенную на переднем конце впускной трубы. После прохождения через каждую впускную трубу 3 жидкий продукт собирается множеством труб сбора жидкости 4, которые соединены с задним концом впускных труб 3, затем жидкий реакционный продукт выпускается из системы реактора наружу через трубу выпуска жидкости 5, которая соединена с каждой из труб сбора жидкости 4.

Всас циркуляционного насоса (на рисунке не показан) соединен со штуцером вывода продуктов реакции; трубопровод нагнетания – со штуцером подачи реакционной смеси.

В существующей технологической схеме реактора окисления расположены в каскаде и работают последовательно, что значительно затрудняет осуществление процесса в случае выхода из строя одного из реакторов. В предлагаемой технологии реакция окисления будет осуществляться в шести реакторах, работающих параллельно.

2.6 Расчет основных размеров реактора

Реакторный объем, загруженный катализатором, рассчитывается по формуле:

$$\omega_{об} = \frac{V_{см}}{V_{к}}, \quad (42)$$

где $\omega_{п} = 1,5 \text{ м}^3/\text{ч}$ – объемная скорость подачи сырья, ч^{-1} ;

$V_{ц+п}$ – объем реакционной смеси, $\text{м}^3/\text{ч}$;

$V_{кат}$ – объем катализатора, м^3 .

Объем смеси:

$$V_{\text{ц+п}} = \frac{G_{\text{ц}}}{\rho_{\text{ц}}} + \frac{G_{\text{п}}}{\rho_{\text{п}}} \quad (43)$$

где ρ_i – компонента сырья.

$$V_{\text{ц+п}} = \frac{6194}{779} + \frac{7517,4 + 17540}{1096} = 30,8 \text{ м}^3/\text{ч}$$

Объем катализатора:

$$V_{\text{кат}} = \frac{30,8}{1,5} = 20,5 \text{ м}^3$$

Площадь поперечного сечения аппарата:

$$S_a = \frac{V_{\text{ц+п}}}{i} \quad (44)$$

где $i = 7,5 \text{ м/с}$ – линейная скорость потока.

$$S_a = \frac{30,8}{7,5} = 4,1 \text{ м}^2$$

Диаметр аппарата:

$$D_a = 1,13\sqrt{S} \quad (45)$$

$$D_a = 1,13\sqrt{4,1} = 2,289 \text{ м}$$

Принимаем диаметр равный 2,4 м.

Высота реакционной зоны аппарата:

$$h = \frac{V_{\text{кат}}}{S_a} \quad (46)$$

$$h = \frac{20,5}{4,1} = 5 \text{ м}$$

Заключение

ПАО «КуйбышевАзот» - это мощный производственный комплекс, который состоит из основных и вспомогательных цехов.

Предприятие стабильно работает и динамично развивается. Представленная бакалаврская работа предлагает способ модернизации процесса получения циклогексанона.

В работе рассмотрены основные способы получения циклогексанона, в т.ч. процесс промышленного производства циклогексанона на установке синтеза капролактама ПАО «КуйбышевАзот». Процесс протекает в условиях повышенных температур и давления при этом показатели конверсии сырья и селективность по продукту остаются низкими. В качестве модернизации существующей технологии в работе предложен процесс синтеза циклогексанона, заключающийся в окислении циклогексана перекисью водорода. Процесс протекает при температуре 40°C и атмосферном давлении, соотношении циклогексан: пероксид водорода 1 :3. В качестве катализатора процесса используется модифицированный полимером хромсодержащих катализатор, нанесенных на оксид цинка (2%Cr-ПЭГ/ZnO).

Предлагаемая технология позволяет проводить процесс синтеза в мягких условиях, при этом с высокими показателями конверсии и селективности. Затраты на использование дорогостоящего пероксида водорода на процесс окисления может компенсироваться отсутствием затрат на сжигание, нагрев реакционной массы, обслуживание насосов и теплообменного оборудования. Также значительно снизится расход теплоносителя на реакцию синтеза. Произведен расчет материального и теплового балансов действующего процесса. Определено количество теплоты, с целью поддержания оптимального температурного режима процесса. Выбран основной аппарат процесса.

Произведен материальный и тепловой балансы проектируемого аппарата. Получено, что выход целевого продукта на много выше.

Список использованных источников

1. Айштейн В.Г. Общий курс процессов и аппаратов химической технологии/ В.Г. Айштейн, М.К. Захаров, [и д.р.]/под редакцией В.Г. Айштейн – М.: Логос; Высшая школа, 2002. – 872 с.
2. Аристов, Г.Е. Полупродукты для синтеза полиамидов/ Г.Е. Аристов, А.М. Проскурнин. – М.: Госхимиздат, 2014. – 13 с.
3. Бадриан А.С. Производство капролактама/А.С. Бадриан, Ф.Г. Кокоулин, [и д.р.] / под редакцией В.И. Овчиников, В.Р. Ручинский – м.:Химия, 2015. – 264с.
4. Балаев Г.А. Полимерные материалы / Г.А. Балаев. – Л.: Химия, 2016. – 195с.
5. Березин Б.Д. Курс современной органической химии / Б.Д. Березин. – М.: Высшая школа, 2017. – 258с
6. Бесков С.Д. Технохимические расчеты / С.Д. Бесков. – М.: Высшая школа, 2018. – 519с.
7. Борисов Г.С. Основные процессы и аппараты химической технологии: Пособие по проектированию / Г.С. Борисов, В.П. Брыков [и д.р.] / под редакцией Ю.И.Дытнерского, 2-е издание, перераб. и дополн. – М.: Химия, 2017. – 496 с.
8. Бунеева Е.И, Получение капролактама. Методические указания к лабораторным занятиям и самостоятельной работе. Кемерово, 2014.
9. Вагафтик Н.Б. Справочник по теплопроводности жидкостей и газов / Н.Б. Варгафтик, Л.П. Филиппов, [и д.р.] – М.: Энергоатомиздат, 2015. – 352с.
10. Вагафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей/ Н.Б. Варгафтик. 2-е издание, переработанное и дополненное. – М.: Наука, 2018. – 721 с.
11. Гельперин, Н.И. Основные процессы и аппараты химической технологии / Н.И. Гельперин. – М.: Химия, 2017. – 812с.

12. Козырко А.А. Термодинамические свойства продуктов промышленного синтеза карбамида, капролактама, диметилтерефталата и родственных соединений/ Диссертация на соискание уч. ст. доктора хим. наук. Минск, 1997.- 97с.
13. Методические указания по курсовому проектированию/ ТГУ; Сост.: В. Е. Стацюк, И. В. Цветкова. - Тольятти, 2017. - 17с.
14. Патент 2271860 РФ, МКИ7 В 01 J23/26, J23/04, J21/06, J23/70, С 07 С5/333. Катализатор для дегидрирования парафиновых углеводородов / Борисова Т. В., Мельникова О. М.; заявитель и патентообладатель Борисова Т. В. - № 2005107191/04; заявл. 15.03.05; опубл. 20.03.2006.
15. Овчинников В.И. Производство капролактама / В.И. Овчинников, В.П. Ручинский. – М.: Химия, 2017. – 264 с.
16. Основные процессы и аппараты химической технологии. Пособие по проектированию / Под ред. Ю.И. Дытнерского М: Химия 1991. – 496 с.
17. Производственная инструкция ИРМ 37-1 по рабочему месту стадии аппаратчика синтеза 6 разряда. ПАО «КуйбышевАзот», 2015. 72 с.
18. Производственная инструкция ПИ 37-1 по эксплуатации газоочистительной установки №44 позиция 01/0810. ПАО «КуйбышевАзот», 2015. 7 с.
19. Павлов К.Ф., Романков П.Г., Носков А.А. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии. – Л: Химия, 2017. –576 с
20. Снаговский Ю.С., Любарский Г.Д., Островский Г.М. Кинетика и катализ № 7, 2018. с. 258-265.
21. Эпова Т.И., Пономарева Н.Н. Методические указания к выполнению курсовой работы по общей химической технологии – Тольятти, ТГУ, 2006. – 98 с.
22. Флореа О. Расчеты по процессам и аппаратам химической технологии/ О. Флореа, О.Смигельский.-М:Химия,2015.-784 с.

23. Фурман М.С. Производство циклогексанона и адипиновой кислоты окислением циклогексана/М.С. Фурман, А.С. Бадриан, [и д.р.] – М.: Химия, 20. – 240с.
24. Хансаев Г.Ф., Буркин В.Г. Массообменные процессы: учебное пособие; под ред. Г.Н. Николаева. Изд-во ВСГТУ: Улан-Удэ, 2005. 238 с.
25. Официальный сайт ПАО «КуйбышевАзот» [Электронный ресурс]. URL: https://www.kuazot.ru/products/products_in_life/ (дата обращения 02.05.2020).
26. Sanfilippo D. Dehydrogenation of paraffins: synergies between catalyst design and reactor engineering / D. Sanfilippo, I. Miracca // Catalysis Today. -2006. – V. 111. - P. 133.
27. Heberlein J., Murphy A.B. Topical review: Thermal plasma waste treatment. // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2008. – V.41, N 5. С. 45-49
28. Ustimenko A.B., Messerle V.E. Kazakhstan Coal Technology for Power Engineering Application // Proceedings of the «World Clean Coal Conference. Turkeia & Eurasia 2015», February 9-10, 2015, Istanbul. – 2015. - P. 46-47.