

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 «Оптимизация стадии дегидрирования циклогексанола на  
производстве ПАО «КуйбышевАзот»»

Обучающийся

О.Б. Андреева

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

Ю.В. Чариков

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

Тольятти 2023

## Аннотация

Бакалаврскую работу выполнила студентка группы ХТбз-1802а: Андреева Ольга Борисовна.

Тема бакалаврской работы: «Оптимизация стадии дегидрирования циклогексанола, путем замены катализатора».

Научный руководитель бакалаврской работы: Чариков Юрий Викторович.

Цель бакалаврской работы – повышение показателей активности и селективности используемого кальций цинкового катализатора в производстве циклогексанона, за счет повышения удельной поверхности и механической прочности [15].

Бакалаврская работа состоит из 67 страниц, 16 таблиц, 11 иллюстраций, а также имеется графическая часть. В работе рассчитаны материальные и тепловые балансы используемого кальций цинкового и нового кальций цинкового катализатора, изготовленный из смеси терморасширенного графита и шунгита. Выполнен расчет реактора дегидрирования циклогексанола

Объектом исследования является цех №22 химического предприятие ПАО «КуйбышевАзот» с подробным описанием используемого оборудования, которое применяется на сегодняшний день.

## Содержание

Введение .....	4
1 Теоретическая часть.....	5
1.1 Физико-химические свойства циклогексанона, его получение и применение .....	5
1.2 Катализаторы, применяемые в производстве циклогексанона. Анализ используемых импортозамещающих катализаторов в промышленности .....	8
1.3 Патентный поиск .....	12
2 Технологическая часть .....	17
2.1 Анализ существующей технологической схемы цеха №22 предприятия ПАО «КуйбышевАзот» по получению циклогексанона.....	17
2.2 Регенерация катализатора.....	25
2.3 Автоматический анализ корпуса 707.....	27
2.4 Аналитический контроль корпуса 707 .....	28
2.5 Недостатки существующей технологической схемы и пути их решения . .....	32
2.6 Оптимизация кальций цинкового катализатора. Способ его получения... .....	35
3 Расчетная часть.....	39
3.1 Расчет материальных балансов реакторов, с использованием существующего кальций цинкового катализатора и нового кальций цинкового катализатора с добавлением смеси терморасширенного графита и шунгита .....	39
3.2 Расчет тепловых балансов реакторов, с использованием существующего кальций цинкового катализатора и нового кальций цинкового катализатора с добавлением смеси терморасширенного графита и шунгита.....	47
3.3 Определение необходимой поверхности теплообмена .....	60
Заключение .....	63
Список используемой литературы и используемых источников.....	64

## Введение

В химической промышленности процессы дегидрирования играют очень важную роль. «Дегидрированием получают ненасыщенные соединения, представляющие большую ценность в качестве мономеров для производства синтетического каучука и пластических масс» [20].

Данный процесс широко применяется в производстве получения циклогексанона, путем дегидрирования циклогексанола. Следует отметить, что применяемые установки для проведения данного процесса считаются выгодными, так как циклогексанон используется в качестве сырья для производства капролактама. На сегодняшний день получаемый капролактама из циклогексанона пользуется большим спросом на химическом и промышленном рынках.

Объектом исследования выступает технологическая схема установки дегидрирования циклогексанола в циклогексанон цеха №22 предприятия ПАО «КуйбышевАзот», производительностью 5500 кг/ч.

Предметом исследования является стадия дегидрирования циклогексанола.

Цель выпускной квалификационной работы: повышение показателей активности и селективности используемого кальций цинкового катализатора в производстве циклогексанона, за счет повышения удельной поверхности и механической прочности [15].

Для достижения поставленной цели будут решаться следующие задачи:

- провести анализ применяемой технологической схемы установки дегидрирования в цехе №22 предприятия ПАО «КуйбышевАзот»;
- оптимизировать стадию дегидрирования с учетом использования того же самого катализатора, но с добавлением в него смеси терморасширенного графита и шунгита;
- составить расчет материального и теплового баланса. Произвести технологические расчеты оборудования.

## 1 Теоретическая часть

### 1.1 Физико-химические свойства циклогексанона, его получение и применение

Циклогексанон это органическое соединение, которое используется для производства синтетических полиамидов, а также применяется в качестве растворителя. Эмпирическая формула циклогексанона -  $C_6H_{10}O$ , бесцветная маслянистая жидкость, с характерным запахом ацетона и мяты. Молекулярная масса (по международным атомным массам 1971 г.) составляет 98,144 г/моль. Циклогексанон относится к типичному представителю кетонов. На рисунке 1 показана структурная формула циклогексанона.

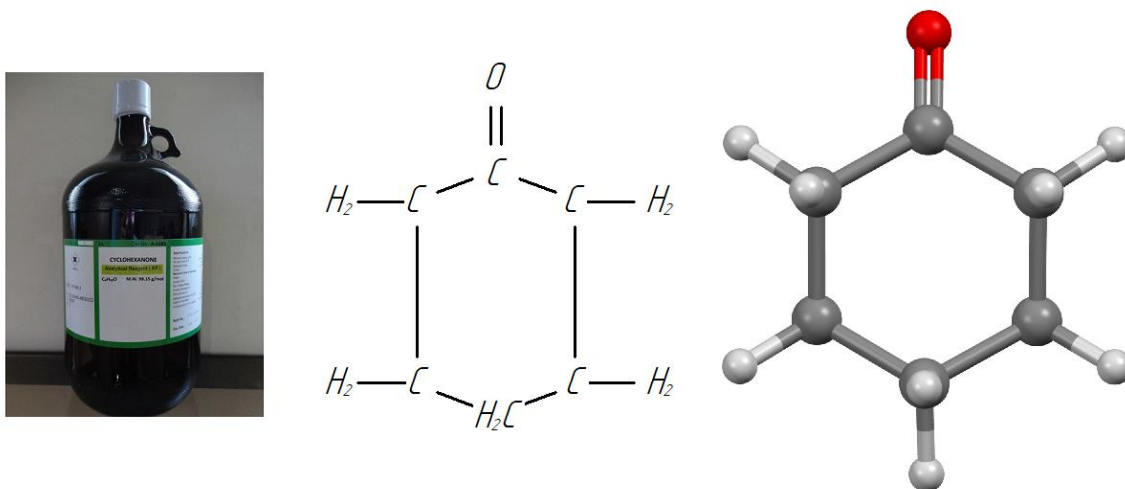


Рисунок 1 – Структурная формула циклогексанона

Согласно ГОСТ 24615-81 получаемый на производстве циклогексанон должен отвечать требованиям настоящего стандарта по технологическому регламенту, который утверждается в установленном порядке. Циклогексанон изготавливается высшего сорта и 1-ого сорта. Рассмотрим физико-химические свойства получаемого на производстве циклогексанона, которые указаны в таблице 1.

Таблица 1 – Физико-химические показатели циклогексанона [7]

Наименование показателя	Высший сорт ОКП 24 1821 0120	1-ый сорт ОКП 24 1821 0130
1 Массовая доля циклогексанона, % не менее	99,8	99,7
2 Массовая доля примесей, %, не более	0,1	0,2
3 Массовая доля воды, %, не более	0,1	0,1

Для проведения органического синтеза циклогексанон должен отвечать требованиям только высшего сорта.

На сегодняшний день известно два способа получения циклогексанона в промышленности это каталитическим дегидрированием циклогексанола, либо каталитическим окислением циклогексана воздухом.

Получение циклогексанона по способу каталитического дегидрирования циклогексанола осуществляется при температуре проведения процесса 420°C при атмосферном давлении. Сущность метода заключается в отщеплении водорода на металлических катализаторах. Реакция имеет следующий вид:

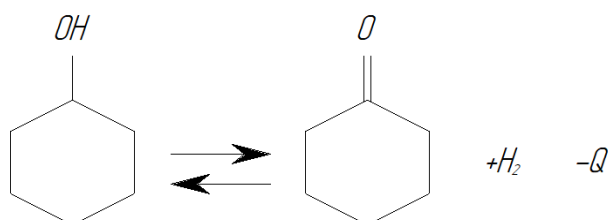


Рисунок 2 - Получение циклогексанона по способу каталитического дегидрирования циклогексанола

Данная реакция является эндотермической, так как происходит отщепление водорода, протекающая с поглощением тепла. Тепловой эффект реакции составляет  $-15420$  кДж/ч.

Конверсия по способу каталитического дегидрирования циклогексанола составляет 60% при температуре свыше 240°C. Следует

отметить, что проведение процесса при меньших температурах приводит к уменьшению степени конверсионной способности.

При получении циклогексанона в процессе реакции дегидрирования появляются побочные продукты в виде:

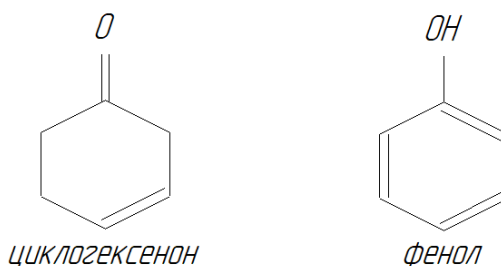


Рисунок 3 – Побочные продукты по способу каталитического дегидрирования циклогексанола

Получение циклогексанона по способу каталитического окисления циклогексана воздухом осуществляется при температуре проведения процесса 120-170°C при давлении 8 – 15 атм. Данный метод получения циклогексанона возможно осуществлять в паровой или в жидкой фазе, а также как с применением катализаторов, так и без них. При проведении процесса окисления циклогексана в жидкой фазе применяется воздух или кислород (технический), при повышенной температуре и давлении.

Главным первичным продуктом окисления является гидроперекись циклогексила:

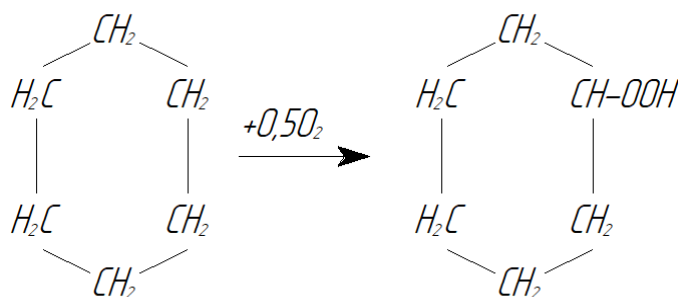


Рисунок 4 – Получение первичного продукта гидроперекись циклогексила по способу каталитического окисления циклогексана воздухом

Циклогексанон применяется во многих химических производствах в качестве компонента для получения различных кислот, полиамида и капролактама. Также добавляют в состав растворителей, где играет роль выведения красок с одежды. Применяется в качестве добавки для создания дезинфицирующих препаратов от насекомых и вредителей.

Циклогексанон добавляют в состав чернил и с помощью него выполняют печать на коже, замше, пластмассе и других видов покрытий.

В фармацевтической промышленности циклогексанон нашел широкое применение для создания медикаментозных препаратов.

Получить циклогексанон в промышленности почти не возможно без применения различных катализаторов. «Катализаторами являются вещества, которые участвуют в элементарных физических и химических стадиях химической реакции, изменяют скорость химической реакции, но после завершения химического процесса выделяются в неизменном химическом виде в реакционную смесь» [29].

## **1.2 Катализаторы, применяемые в производстве циклогексанона. Анализ используемых импортозамещающих катализаторов в промышленности**

«Любой катализатор, в первую очередь, характеризуется тремя основными параметрами: активностью, селективностью и стабильностью действия» [10].

«Селективность катализатора это способность катализатора ускорять целевую реакцию при наличии нескольких побочных. Селективность является важным свойством катализатора, так как повышение селективности промышленных катализаторов до 96% и выше снижает затраты и расходы энергии на отделение целевой продукции от побочной» [29].  
«Активность катализатора это его производительность, характеризующая то,



сколько реагента может превратиться на катализаторе в единицу времени» [10].

«В качестве катализаторов можно использовать такие металлы, как никель, кобальт, железо, медь, цинк, рутений, родий, палладий рений, платина, торий, неодим, самарий и другие металлы» [1, 30].

В промышленности, для получения циклогексанона чаще всего применяются катализаторы на основе медьсодержащих и цинксодержащих компонентов [31, 33].

Катализаторы, которые изготавливаются в других странах, уступают отечественным аналогам по параметру увеличения скорости реакции. «В мировой практике наибольшее распространение нашел катализатор НЗ–11 концерна BASF, содержащий около 20 мас.% оксида меди на пироженном диоксиде кремния. В отечественной практике до 2012 года в промышленности эксплуатировали Cu-Mg катализатор, который готовили соосаждением гидроксидов меди и магния из раствора азотнокислых солей едким натром. Катализатор содержит 57,7 мас. %  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ . Существенными недостатками Cu-Mg катализатора являются малая механическая прочность. К тому же на стадии термообработки катализатора происходит выделение вредных оксидов азота. Катализатор НЗ-11 имеет конверсионную способность по циклогексанолу 99%, в то время как отечественные катализаторы имеют конверсионную способность по циклогексанолу до 98%» [11].

В связи с санкциями, наложенные на Россию, компания BASF SE прекратила свои поставки катализаторов НЗ-11. Поэтому многие российские компании стали выпускать импортозамещающие катализаторы, которые ничуть не хуже катализатора НЗ–11 по показателям, и даже превосходят его по некоторым параметрам. Поэтому применение импортных катализаторов на сегодняшний день является нецелесообразным ввиду их замены после выработки.

На сегодняшний день производитель ООО «НИАП-КАТАЛИЗАТОР» разработал медь-цинк-алюмооксидный импортозамещающий катализатор К-СО, который применяется на стадии дегидрирования циклогексанола. Содержание оксида меди в катализаторе составляет около  $41 \pm 5$  мас.%. [11]. Главной особенностью катализатора К-СО является отсутствие разогрева при активации, при этом время активации катализатора сокращается почти в 2 раза. Проведение эксперимента с использованием данного катализатора при 200-310°C и давлении 0,30 кгс/см<sup>2</sup> показали его эффективность в процессе дегидрирования циклогексанола, за счет высокой дисперсности меди и цинка. Рассмотрим параметры катализатора К-СО от производителя ООО «НИАП-КАТАЛИЗАТОР», которые указаны в таблице 2.

Таблица 2 – Активность и селективность катализатора К-СО [11]

Катализатор	Температура, °С	Активность, %	Селективность, %
К-СО	250	59,7-62,4	94,0-96,9
	350	96,4	42,7
	После перегрева при 350°C		
	250	43,8-48,9	98,1

На рисунке 5 изображен катализатор К-СО от производителя ООО «НИАП-КАТАЛИЗАТОР».



Рисунок 5 – Катализатор К-СО от производителя ООО «НИАП-КАТАЛИЗАТОР»

Российским химико-технологическим институтом имени Д. И. Менделеева был предложен и разработан катализатор под названием МАК-К, состоящий из меди алюминия и кремнезема.

Отличительными характеристиками и качеством разработанного катализатора МАК-К является то, что после протекания реакции дегидрирования при повышенных температурах он не изменяется, а его вещества не расходуются по сравнению с катализатором НЗ-11 от немецкой компании BASF SE.

Рассмотрим параметры катализатора МАК-К от РХТУ имени Д. И. Менделеева, которые указаны в таблице 3.

Таблица 3 – Активность и селективность катализатора МАК-К [3]

Катализатор	Температура, °С	Активность, %	Селективность, %
МАК-К	250	56,7-57,4	99,5-100
	350	96,3	36,9
	После перегрева при 350°С		
	250	48,9	100

На рисунке 6 изображен катализатор МАК-К от РХТУ имени Д. И. Менделеева.



Рисунок 6 – Катализатор МАК-К от РХТУ имени Д. И. Менделеева

Применение катализатора в каталитическом способе окисления циклогексана воздухом возможно при осуществлении процесса в жидкой фазе. «В качестве катализатора применяется раствор нафтената кобальта в циклогексане. Общий выход полезных продуктов составляет 70% от превращенного циклогексана (при работе на  $(4,0 \div 6,0)$  % конверсии). Соотношение анола к анону составляет примерно 2:1.

С течением времени соединение кобальта дезактивируется, тогда роль катализатора начинают играть образовавшиеся радикалы. Поэтому в остальные реакторы катализатор не подается. Общее количество подаваемого катализатора составляет 1-5 частей кобальта на 106 частей всей подачи циклогексана в реакторы» [12].

Для дальнейшей работы проведем анализ применяемых импортозамещающих катализаторов в производстве циклогексанона.

### **1.3 Патентный поиск**

Для написания выпускной квалификационной работы был выполнен поиск по применяемым импортозамещающим катализаторам в производстве циклогексанона. Приведенные патенты в таблице 4 найдены с помощью базы данных «Федерального института промышленной собственности» (ФИПС).

Патент 2612216С1 [14] используется в химической промышленности в производстве капролактама. В данном патенте рассматривается способ приготовления медьсодержащего катализатора, который покрыт суспензией водного раствора аммиачно-карбонатного комплекса меди, внутри которого находится порошок из сажи и минерала бемита. Данный катализатор проходит стадии термической обработки и гранулирование, после чего его можно использовать в стадии дегидрирования циклогексанола, с последующим получением циклогексанона. Полученный катализатор обладает повышенными характеристиками по селективности, активности и термически стабилен при высоких температурах [14].

Таблица 4 – Приведение патентного поиска

Номер патентного документа, международная патентная классификация	Наименование патентного документа	Владелец патентного документа	Ф.И.О. изобретателя
1	2	3	4
Патент РФ RU 2612216 C1 МПК: B01J 37/02 (2006.1) B01J 37/08 (2006.1) B01J 23/72 (2006.1) C07C 41/06 (2006.1)	Способ приготовления медьсодержащего катализатора для дегидрирования циклогексанола в циклогексанон	Общество с ограниченной ответственностью «НИАП- КАТАЛИЗАТОР»	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.
Патент РФ RU 2593206 C1 МПК: B01J 23/06 (2006.01) B01J 23/02 (2006.01) B01J 27/232 (2006.01) B01J 27/236 (2006.01) B01J 21/18 (2006.01) B01J 37/04 (2006.01) C07C 45/00 (2006.01) C07C 49/403 (2006.01)	Катализатор для дегидрирования циклогексанола в циклогексанон и способ его получения	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Ивановский государственный химико- технологический университет»	Поляков В. С. Ильин А. А. Поляков И. В. Ильин А. П. Киселев А. Е. Смирнов Н. Н.

Продолжение таблицы 4

1	2	3	4
Патент РФ RU 2642788 C1 МПК: B01J 23/80 (2006.01) B01J 23/86 (2006.01) B01J 23/885 (2006.01) B01J 23/04 (2006.01) B01J 37/04 (2006.01) C01B 3/16 (2006.01)	Способ получения медьцинкахромалюминиевого катализатора	Общество с ограниченной ответственностью "НИАП- КАТАЛИЗАТОР"	Шаркина В. И. Серегина Л. К. Щанкина В. Г.
Патент РФ RU 2717342 C1 МПК C07C 45/39 (2006.01) B01J 27/185 (2006.01) B01J 37/04 (2006.01) B01J 37/08 (2006.01) C07C 49/403 (2006.01)	Катализаторы на основе наночастиц для превращения циклогексанола в циклогексанон	ЭДВАНСИКС РЕСИНС ЭНД КЕМИКАЛС ЛЛК	ЛЕВИ, Алан Б. КИНАН, Скотт Р. РАДЖА, Роберт ДЖИЛЛ, Арран М. ПОТТЕР, Мэттью Е. ВАН АСВЕГЕН, Сиван А.
Патент РФ RU 2723547 C1 МПК C07C 27/10 (2006.01) C07C 29/48 (2006.01) C07C 45/27 (2006.01) C07C 31/135 (2006.01) C07C 49/303 (2006.01)	Способ получения циклогексанола и циклогексанола	Публичное акционерное общество "КуйбышевАзот"	Ардамаков С. В. Герасименко А. В.

Патент 2593206С1 [15] относится к области каталитического дегидрирования циклогексанола в производстве получения  $\xi$ -капролактама. В данном патенте рассматривается способ приготовления катализатора, состоящий из карбоната кальция и оксида цинка. Для повышения качественных характеристик и долговечности в катализатор добавляют смесь, состоящая из графита и минерала шунгита.

Патент 2642788С1 [16] используется во многих отраслях химической промышленности, а именно в процессе дегидрирования циклогексанола в производстве капролактама. В данном патенте рассматривается способ приготовления катализатора, состоящий из меди, цинка, алюминия и хрома [33]. Преимуществом данного изобретения отмечается в легкости создания катализатора, который состоит из цинка, алюминия и хрома, при этом применяются экономические технологии.

Патент 2717342С1 [17] относится к способу превращения циклогексанола в циклогексанон, с использованием катализатора, состоящий из медного микропористого каркаса хлорпирофосфата, в котором содержится большое количество наночастиц. В данном патенте рассматривается способ приготовления монометаллического и биметаллического катализатора. Монометаллический катализатор выполняется из платины, золота или палладия. Биметаллический катализатор выполняется из платины и золота, либо из палладия и платины. То есть биметаллический катализатор состоит из двух металлов в отличие от монометаллического катализатора.

Патент 2723547С1 [18] относится к способу получения циклогексанола и циклогексанона в процессе жидкофазного окисления с применением катализатора, состоящий из раствора нафтената кобальта, с последующим добавлением в другие секции реактора бромида натрия. Мольное соотношение подачи нафтената кобальта и бромида натрия составляет в пределах 1:5 – 1:10. Использование данного катализатора дает увеличение селективности в процессе жидкофазного окисления по циклогексанону до 96,5%.

Так как главными параметрами перед выбором катализатора считается его селективность и активность, то для рассмотрения будет интересен патент 2593206С1, который имеет лучшие показатели.

При проведении испытаний катализатор, состоящий из карбоната кальция, оксида цинка, смеси терморасширенного графита и шунгита способен снизить затраты и расходы на энергию, которая направлена на отделение целевой продукции от побочной продукции.

Вывод по теоретической части

Химические предприятия, выпускающие циклогексанон, в основном используют импортные катализаторы компаний BASF SE, Johnson Matthey, Albemarle Corporation, Umicore и W.R. Grace. На сегодняшний день, в связи с санкциями, наложенными на Россию, импорт используемых катализаторов стал невозможен, поэтому на данном этапе тема, связанная с заменой катализатора является актуальной.

Такие компании, как ООО «НИАП-КАТАЛИЗАТОР», совместно с Российским химико-технологическим институтом имени Д. И. Менделеева стали производить импортозамещающие катализаторы, которые по технико-экономическим показателям не уступают импортным катализаторам, а также превосходят по некоторым параметрам.

Для дальнейшей работы выполним анализ существующей технологической схемы цеха № 22 предприятия ПАО «КуйбышевАзот» по получению циклогексанона и применим импортозамещающие катализаторы, которые позволят полностью отказаться от оригинальных европейских катализаторов.



## **2 Технологическая часть**

### **2.1 Анализ существующей технологической схемы цеха №22 предприятия ПАО «КуйбышевАзот» по получению циклогексанона**

Согласно технологическому регламенту цеха [23] переработка циклогексанола-ректификата осуществляется с помощью 3 агрегатов дегидрирования. Каждый агрегат способен производить циклогексанон в количестве 5500 кг/ч. «Объем загружаемого катализатора в каждый реактор составляет 3700 л. Мощность агрегата лимитируется производительностью циркуляционного нагнетателя (В-604) и давлением паров реакционной смеси в реакторе (Р-606)» [23]. Перед началом работы используемое сырье циклогексанол поступает в корпус 708 для последующей подготовки перед стадиями ректификации и дегидрирования. Корпус 708 оснащен пятью емкостными резервуарами: 3 из них служат для подготовки циклогексанола-ректификата (Е-5081-3), остальные 2 заполняются продуктом дегидрирования (Е-5102,3). Все используемые емкостные резервуары в корпусе 708 имеют объем 100 м<sup>3</sup>.

После подготовительного процесса жидкий циклогексанол-ректификат подается по обогреваемому трубопроводу и попадает на стадию дегидрирования с температурой 50°С. Трубопровод подогревают для того, чтобы циклогексанол не замерз внутри него, так как его температура замерзания составляет + 25,4°С.

«Количество подаваемого циклогексанола – ректификаата в агрегат дегидрирования замеряется диафрагмой и поддерживается автоматически постоянным с помощью регулятора расхода, клапан которого установлен на линии подачи циклогексанола – ректификаата в подогреватель (Т-607). Циклогексанол – ректификаат поступает в трубное пространство

подогревателя (Т-607), где подогревается до температуры 90°C за счет тепла паров реакционной смеси, выходящей из перегревателя (Т-608)» [23].

«Из подогревателя (Т-607) циклогексанол – ректификат поступает в трубное пространство испарителя (Т-601), где испаряется и перегревается до температуры не более 200°C за счет тепла конденсации пара с давлением 2,4 МПа (24 кгс/см<sup>2</sup>). Уровень в испарителе (Т-601) и сепараторе (С-602) поддерживается постоянным за счет изменения расхода пара Р-2,4 МПа (24 кгс/см<sup>2</sup>).

В сепараторе (С-602) происходит отделение паров капельного циклогексанола. Максимальный уровень в сепараторе (С-602) сигнализируется на ЦПУ.

Из сепаратора (С-602) пары циклогексанола-ректификата поступают в трубное пространство перегревателя (Т-608); где за счет тепла выходящий из реактора дегидрирования (Р-606) паров реакционной смеси перегреваются до температуры не более 340°C. При использовании цинк-хромового катализатора для понижения в реакторе дегидрирования парциального давления паров циклогексанола, и уменьшения вероятности образования циклогексена, перед перегревателем (Т-608) производится впрыск пара в количестве не более 100 кг на 1 тонну циклогексанола (реакция дегидрирования идет с увеличением объема).

Пары циклогексанола – ректификата и воды из перегревателя (Т-608) поступает в трубное пространство реактора дегидрирования (Р-606), представляющего собой кожухотрубный вертикальный аппарат поверхностью теплообмена 450 м<sup>2</sup>, где происходит эндотермическая реакция превращения циклогексанола в циклогексанон на цинк-хромовом или кальций-цинковом катализаторе при температуре не более 450°C.

Подвод тепла в зону реакции осуществляется горячими дымовыми газами, образующимися в камере сжигания (Х-605). Камера сжигания представляет собой вертикальный цилиндрический аппарат, футерованный

огнеупорным кирпичом. К форсункам камеры сжигания (X-605) подается природный газ и воздух, нагнетаемый воздуходувкой (B-603)» [17].

При работе трёх агрегатов дегидрирования должны работать две воздуходувки. Одна воздуходувка должна находиться в резерве. Постоянное давление в коллекторе воздуха от воздуходувок (B-603/1,2,3) автоматически обеспечивается регулятором PIRC-611, регулирующий клапан которого находится на свече сброса воздуха в атмосферу. Ручное регулирование давления в коллекторе воздуха от воздуходувок (B-603/1,2,3) не допускается.

За счет сжигания природного газа и некоторого избытка воздуха в топке поддерживается температура не более 1250°C.

Заданный расход воздуха в камеру сжигания (X-605) поддерживается автоматически регулятором расхода FIRC-611. Количество воздуха подбирается в зависимости от расхода природного газа, исходя из необходимости поддержания концентрации кислорода в циркуляционных дымовых газах не более 11,0% (в сухих газах), при этом должно соблюдаться соотношение газ – воздух – 1:21,7.

«Природный газ из заводской сети с давлением P-0,6 МПа (6 кгс/см<sup>2</sup>) дросселируется регулятором давления (PIRC-602) до давления не более 0,2 МПа (2 кгс/см<sup>2</sup>) и из коллектора через регулятор давления (1,2,3 FIRC-606) с давлением не более 0,03 МПа (0,3 кгс/см<sup>2</sup>) подается к форсункам камеры сжигания (X-605/1,2,3).

Горячие дымовые газы с температурой не более 1250°C в верхней части камеры сжигания смешиваются с циркуляционными дымовыми газами, подаваемыми газодувкой (B-604) и с температурой не более 490°C, поступают в межтрубное пространство реактора дегидрирования (P-606). Отдав свое тепло в реакторе дегидрирования, дымовые газы с температурой не более 440°C поступают на всас циркуляционной газодувки (B-604)» [23].

Избыток дымовых газов через клапан регулятора давления PIRC-605 сбрасывается в атмосферу. Температура в реакционной зоне реактора

дегидрирования поддерживается выбором оптимального расхода природного газа.

«Реакционная парогазовая смесь из реактора дегидрирования (P-606) с температурой не более 400°C поступает в межтрубное пространство перегревателя (T-608), где охлаждается до температуры около 210°C, отдавая тепло на перегрев паров циклогексанола, поступающего в реактор дегидрирования (P-606). Дальнейшее охлаждение реакционной смеси до 150°C происходит в подогревателе циклогексанола-ректификата (T-607).

Конденсация и охлаждение продуктов реакции дегидрирования до температуры не более 40°C происходит в конденсаторе-холодильнике (T-609), в трубное пространство которого подается обратная вода.

В межтрубном пространстве конденсатора – холодильника (T-609) реакционная смесь разделяется на жидкую и газообразную фазы. Жидкая фаза циклогексанон-сырец (анон, анол, циклогексен, осмол, вода) из конденсатора-холодильника (T-609) направляется в гидрозатвор (X-613) с высотой затвора 3,3 м, рассчитанный на давление в конденсаторе – холодильнике (T-609) не более 0,03 МПа (0,3 кгс/см<sup>2</sup>). Из гидрозатвора (X-613) циклогексанон поступает в сборник (E-614), откуда насосом (H-619) откачивается в корпус 708 в емкости (E-5101,2,3). Уровень в сборнике (E-614) поддерживается автоматически постоянным регулятором уровня, клапан которого установлен на линии нагнетания насоса (H-619).

Газовая фаза (реакционный водород и несконденсировавшиеся пары реакционной смеси) из конденсатора-холодильника (T-609) с температурой не более 40°C по общему коллектору поступает в трубное пространство аммиачных испарителей (T-616, T-640), где происходит глубокая конденсация и охлаждение органических продуктов и реакционного водорода за счет испарения жидкого аммиака до температуры 3-10°C» [23].

Заданная температура органических продуктов на выходе из аммиачного испарителя (T-616) поддерживается автоматически постоянной с помощью регулятора температуры и клапана установленного на линии

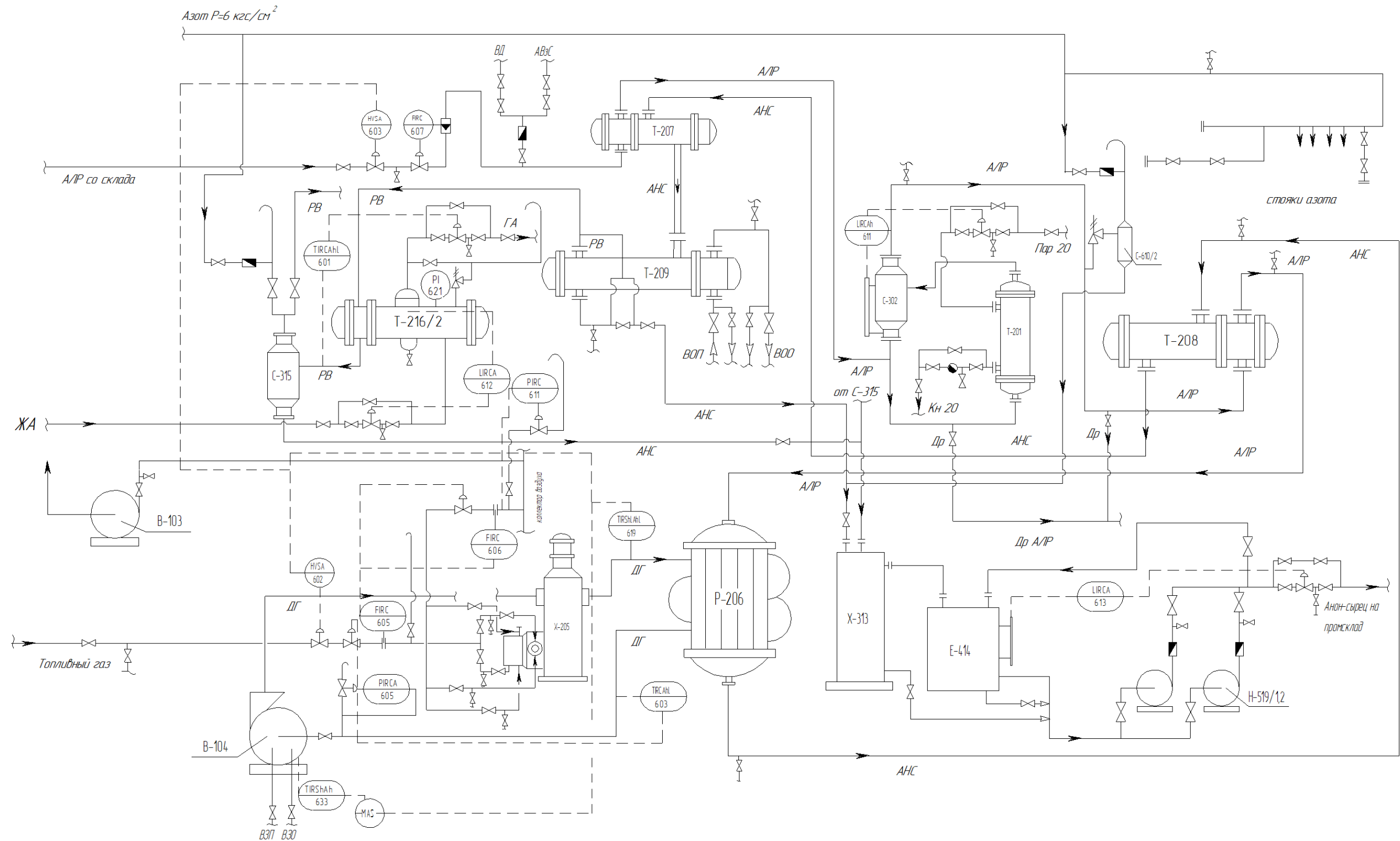
выдачи газообразного аммиака из испарителя в общий коллектор газообразного аммиака.

«Газожидкостная смесь из аммиачного испарителя (Т-616) с температурой  $1 \div 10^\circ\text{C}$  поступает в сепаратор (С-615), где сконденсировавшиеся циклогексанон и циклогексанол отделяются от водорода и через гидрозатвор (Х-613) сливаются в сборник (Е-614). В сборник (Е-614) и гидрозатвор (Х-613) от гидрозатвора (Х-625) подводится азот с давлением  $P=400$  мм вод.ст. для создания азотной подушки. Уровень аммиака в аммиачном испарителе (Т-616) поддерживается автоматически постоянным регулятором уровня, клапан которого установлен на линии подачи жидкого аммиака в испаритель. Максимальный уровень аммиака в аммиачном испарителе сигнализируется на ЦПУ» [23].

Имеется возможность работы охлаждения реакционного водорода по параллельной схеме. Реакционный водород с первого агрегата проходит через (Т-640 и С-611) с последующей выдачей реакционного водорода в корпус 704. Реакционный водород со второго агрегата проходит через аммиачный холодильник (Т-616) и сепаратор (С-615) с последующей выдачей реакционного водорода в корпус 704. Реакционный водород из сепаратора поз. С-615 направляется в отделение гидрирования (корпус 704).

В случае, когда реакционный водород не используется на установке гидрирования, он сбрасывается в атмосферу через свечу, при этом в реакционном водороде суммарное содержание циклогексанона и циклогексанола должно быть не более 0,2 % об. «Все гидрозатворы и емкости (Х-612, Х-613, Е-614, Е-626), содержащие органические продукты, находятся под давлением азота. Азотная подушка в гидрозатворах и емкостях создается за счет давления азота 0,004 МПа (0,04 кгс/см<sup>2</sup>), получаемого из азота давлением 0,6 МПа (6 кгс/см<sup>2</sup>) с помощью регулятора давления и поддерживается гидрозатвором (Х-625)» [23].

Технологическая схема цеха №22 по получению циклогексанона показана на рисунке 7.



АНС – циклогексанол-сырец, ГА – газообразный аммиак ВД – водород, АВЗС – азотовоздушная смесь, ВОП – вода оборотная прямая, ВЗП – вода захлажденная прямая, ВОО – вода оборотная обратная, ВЗО – вода захлажденная обратная, РВ – реакционный водород, Пар 20 – пар давлением 20 атм., Кн 20 – конденсат пара 20 атм., ДГ – дымовые газы, Др-дренаж

Рисунок 7 – Технологическая схема цеха №22 по получению циклогексанона

Спецификация применяемого оборудования показана в таблице 5

Таблица 5 – «Спецификация оборудования» [23]

Позиция	Наименование оборудования	Кол.- во	Примечание
Т – 601/3	Испаритель циклогексанола	1	D = 1000 мм; L = 4640 мм; F = 181,34 м <sup>2</sup>
С – 602/3	Сепаратор	1	D = 1200 мм; L = 3080 мм; V = 2,5 м <sup>3</sup>
В – 603/1,2	Воздуходувка	2	Q = 5000 м <sup>3</sup> /ч
В – 603/3	Воздуходувка	1	
В – 604/3	Газодувка 1BAO-28OL-038-2E2		Q = 60000 м <sup>3</sup> /ч; N = 200 кВт
Х – 605/3	Камера сжигания	1	D = 2200 мм; L = 7605 мм
Р – 606/3	Реактор дегидрирования	1	D = 1200 мм; h=7000 мм; H = 10050 мм
Т – 607/3	Теплообменник	1	D = 600 мм; L = 2910 мм; F = 38 м <sup>2</sup>
Т – 608/3	Теплообменник	1	D = 800 мм; L = 4200 мм; F = 174,51 м <sup>2</sup>
Т – 609/3	Теплообменник	1	D = 1000 мм; L = 7465 мм; F = 212 м <sup>2</sup>
С – 615/2	Сепаратор	1	D = 900 мм; L = 2040 мм; V = 0,63 м <sup>3</sup>
Т – 616/2	Аммиачный испаритель	1	D = 600 мм; L = 3830 мм; F = 54 м <sup>2</sup>
Н – 619/1,2	Насос центробежный герм. ПЦГ 25/50-7,5-1С	2	Q = 25 м <sup>3</sup> /ч; H = 50,0 м вод. ст.
Е – 614	Сборник циклогексанона-сырца	1	V = 4,0 м <sup>3</sup> , D = 1600 мм
Х – 613	Гидрозатвор		V = 0,4 м <sup>3</sup> , D = 400 мм
Т – 642	Холодильник для узлов отбора анализов	1	D = 150 мм; H = 250 мм

«Реактор дегидрирования представляет собой вертикальный кожухотрубный аппарат, в трубки которого загружается катализатор, а в межтрубное пространство подаётся обогревающая среда. Реакторы небольшой производительности выполняют в форме цилиндров, а аппараты большой мощности имеют квадратное сечение, что позволяет организовать более равномерное распределение топочных газов по их объёму. Трубки изготовлены из нержавеющей стали; в случае использования обычной углеродистой стали их, а также крышки омедняют изнутри, что предотвращает каталитическое действие железа, вызывающего деструкцию

циклогексанона. Устройство нижней трубной решётки позволяет трубкам свободно удлиняться при нагревании. Для измерения температуры служат термопары, располагаемые на разных уровнях по высоте реакционной зоны. Особенностью конструкции аппарата, изображенного на рисунке 5, является наличие в его межтрубном пространстве внутренних поперечных перегородок, благодаря которым трижды меняется направление горячих топочных газов и обеспечивается равномерная теплопередача по всей реакционной зоне. Топочные газы проходят в межтрубном пространстве 32 прямотоком к парам циклогексанола, движущимся по трубкам сверху вниз, что исключает перегрев и разложение образующегося при реакции циклогексанона» [2]. Реактор дегидрирования циклогексанола показан на рисунке 8.

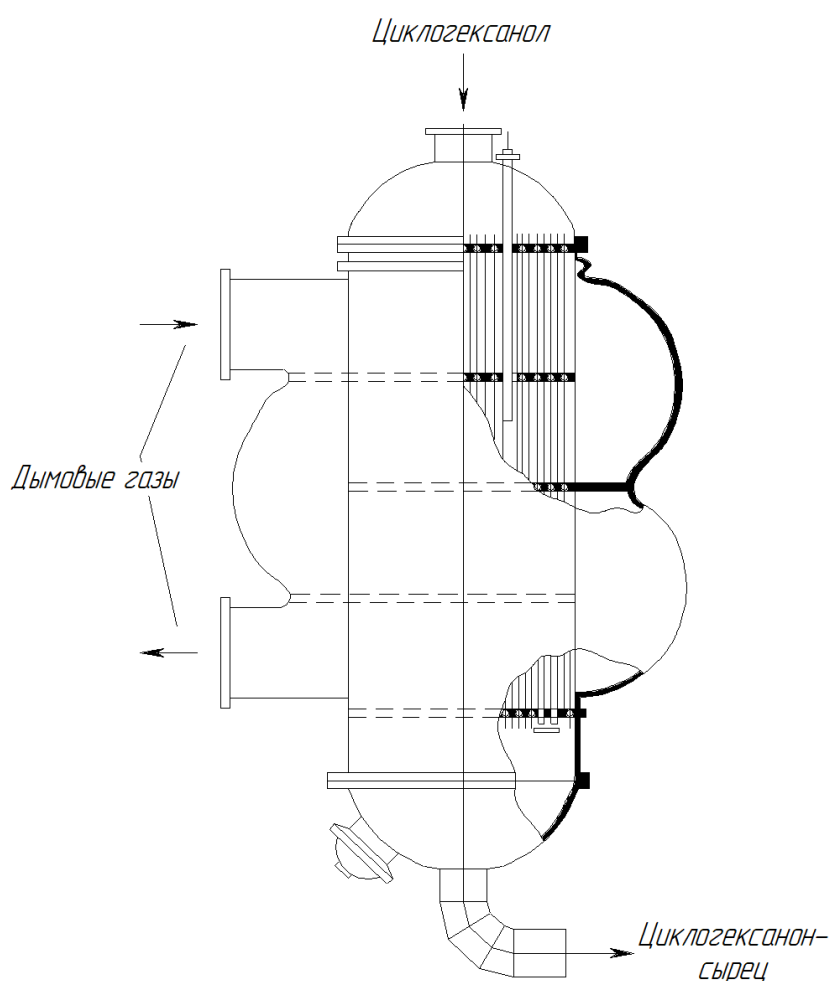


Рисунок 8 – Реактор дегидрирования циклогексанола



## 2.2 Регенерация катализатора

«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: а) прожиг катализатора азотовоздушной смесью; б) восстановление водородом.

Перед подачей азотовоздушной смеси прекращается подача циклогексанола-ректификата в теплообменник (Т-607), затем продукт из теплообменника дренируется на всас насоса (Н-619), который продолжает откачивать продукты дегидрирования из сборника (Е-614) с температурой не более 45°C. Агрегат продувается азотом по линии циклогексанола до отсутствия горючих компонентов в отходящем газе, что определяется по результатам анализа.

Прожиг катализатора производится азотом с содержанием кислорода не более 8 % объемных при температуре не более 400°C. При содержании в азоте кислорода менее 0,5% объемных в азот добавляется воздух. Подготовка смеси азота с воздухом производится вручную. Азот с давлением 0,6 МПа (6 кгс/см<sup>2</sup>) и воздух с давлением 1,3-1,6 МПа (13-16 кгс/см<sup>2</sup>) от коллектора подаются через регулирующие вентили, дросселируются до давления не более 65 кПа (0,65 кгс/см<sup>2</sup>) и смешиваются в небольших количествах по показаниям расходомеров для азота и воздуха. Содержание кислорода в азотовоздушной смеси определяется лабораторным анализом и должно быть не более 8% объема.

Азотовоздушная смесь подается в линию циклогексанола-ректификата перед теплообменником (Т-607) и далее через испаритель циклогексанола (Т-601) и перегреватель (Т-608) в реактор (Р-606). Отработанная азотовоздушная смесь из реактора дегидрирования (Р-606) с температурой не более 400°C поступает в межтрубное пространство

перегревателя (Т-608), где отдает свое тепло на подогрев азотновоздушной смеси в трубном пространстве, далее проходит межтрубное пространство подогревателя (Т-607) и поступает в межтрубное пространство холодильника (Т-609).

В холодильнике (Т-609) азотновоздушная смесь охлаждается до температуры не более 40°C за счет подачи в трубное пространство охлаждающей оборотной воды. Охлажденная газовая смесь проходит через аммиачный холодильник (Т-640), где дополнительно переохлаждается и направляется через сепаратор (С-611 в атмосферу). Уровень аммиака в холодильнике (Т-640) поддерживается автоматически постоянным регулятором уровня и клапаном установленным на линии подачи жидкого аммиака. Максимальный уровень в испарителе сигнализируется на ЦПУ. Регенерация считается законченной при содержании CO<sub>2</sub> в азотовоздушной смеси на выходе из холодильника (Т-609) не более 0,2 % объемных.

Восстановление катализатора производится при температуре не более 410°C водородом, поступающим в отделение дегидрирования из аммиачного производства с давлением не более 2,4 МПа (24 кгс/см<sup>2</sup>). С помощью регулятора давления и клапана, установленного на линии водорода, давление водорода понижается до 0,2 МПа (2 кгс/см<sup>2</sup>). Снижение давления до 0,065 МПа (0,65 кгс/см<sup>2</sup>) производится вручную дроссельным вентилем, после чего водород поступает в линию циклогексанола – ректификата перед теплообменником (Т-607). Подача водорода на восстановление катализатора производится после прекращения подачи воздуха и обязательной продувки агрегата от кислорода чистым азотом. При восстановлении катализатора необходимо строго следить за температурным режимом в зоне катализатора реактора (Р-606). В случае увеличения температуры в реакторе более 400°C подача водорода прекращается и увеличивается подача азота.

Полное замещение азота водородом производится только после прекращения роста температур по всем точкам реактора (Р-606).

Восстановление считается законченным после прекращения выделения воды после холодильника (Т-609).

Кальций-цинковый катализатор рассчитан на работу в течение 3-4 лет без регенерации» [23].

### 2.3 Автоматический анализ корпуса 707

Автоматический контроль корпуса 707 показан в таблице 6.

Таблица 6 – «Автоматический анализ корпуса 707» [23]

Наименование оборудования	Контролируемый параметр	Методы показания	Норма	Кто контролирует
Печь поз. Х-605/1,2,3	Объемная доля кислорода в циркуляционных дымовых газах поз. 1,2,3 QIRA <sup>h</sup> -601	Непрерывные показания, регистрация на ЦПУ	не более 9%	Аппаратчик гидрирования (6 разряда)
Трубопровод азото-воздушной смеси на входе в подогреватель поз. Т-607 (при регенерации катализатора)	Содержание кислорода в азотовоздушной смеси при регенерации катализатора поз. AnIR-602 (1,2,3 QIRA <sup>h</sup> -601)	Непрерывные показания, регистрация	Содержание кислорода не более 8 % объемных	Аппаратчик гидрирования (6 разряда)
Воздух в помещении насосной	Объемная доля водорода в воздухе помещения насосной поз. QAS <sup>h</sup> -603	Непрерывный анализ, воздушной среды, Блокировка, световая и звуковая на ЦПУ	не более 20% НКВП	Аппаратчик гидрирования (6 разряда)
Воздух в помещении насосной	Массовая доля паров циклогексана в воздухе помещения насосной поз. QAS <sup>h</sup> -604	Непрерывный анализ, воздушной среды, Блокировка, световая и звуковая на ЦПУ	не более 20% НКВП	Аппаратчик гидрирования (6 разряда)
Воздух на наружной установке	Массовая доля паров циклогексана в районе реактора поз. Р-606/3 поз. QA <sup>h</sup> -603	Непрерывный анализ, воздушной среды, Местная сигнализация, Сигнализация световая и звуковая на ЦПУ	не более 20% НКВП	Аппаратчик гидрирования (6 разряда)

## 2.4 Аналитический контроль корпуса 707

Таблица 7 – «Аналитический контроль корпуса 707» [23]

Наименование стадии, процесса, место отбора проб	Контролируемый параметр	Ед. изм.	Частота контроля	Норма	Метод испытания	Кто контролирует
Трубопровод циклогексанола-ректификата на входе в отделение дегидрирования, Q-606 <sub>1</sub>	Массовая доля: циклогексанола	%	по требованию	не менее 75	Хроматографический	Лаборант ОТК
	Массовая доля: циклогексанона	%	по требованию	не более 25	Хроматографический	Лаборант ОТК
	Объемная доля кислорода при продувке	% об	по требованию	не более 2	Хроматографический	Лаборант ОТК
Трубопровод циркуляционного газа на линии всаса газодувки поз. В-604, 1,2,3 Q-618	Массовая концентрация: циклогексанона	мг/м <sup>3</sup>	по требованию	не более 10	Хроматографический	Лаборант ОТК
	Массовая концентрация: циклогексанола	мг/м <sup>3</sup>	по требованию	не более 10	Хроматографический	Лаборант ОТК
	Объемная доля: кислорода	% об	по требованию	не более 11	Хроматографический	Лаборант ОТК
Трубопровод сброса дымовых газов от агрегатов дегидрирования при розжиге Q-623 1/2/3	Объемная доля: общих горючих (окись углерода, метан, водород)	% об	по требованию	не более 0,05	Хроматографический	Лаборант ОТК
	Массовая доля: суммы циклогексанона и циклогексанола	мг/м <sup>3</sup>	по требованию	не более 1,0	Хроматографический	Лаборант ОТК
Трубопровод азото - воздушной смеси при регенерации катализатора (прожиг катализатора), 1,2,3 Q-602	Объемная доля: кислорода	% об	по требованию	не более 8	Хроматографический	Лаборант ОТК

Продолжение таблицы 7

Трубопровод на выходе из холодильника - конденсатора поз.Т-609, 1,2,3 Q-613 циклогексанон -сырец	Массовая доля: циклогексанона	%	1 раз в смену	50-80	Хроматографический	Лаборант ОТК
	Массовая доля: циклогексанола	%	1 раз в смену	не более 35	Хроматографический	Лаборант ОТК
	Массовая доля: примесей, в т.ч. массовая доля: тяжелокипящих примесей	%	1 раз в смену	не более 10 не более 4	Хроматографический Хроматографический	Лаборант ОТК
азот при продувке от горючих и вредных веществ	Массовая концентрация: циклогексанона	мг/м <sup>3</sup>	по требованию	не более 30	Хроматографический	Лаборант ОТК
	Массовая концентрация: циклогексанола	мг/м <sup>3</sup>	по требованию	не более 10	Хроматографический	Лаборант ОТК
	Объемная доля: кислорода	%об	по требованию	не более 2	Хроматографический	Лаборант ОТК
азото -воздушная смесь при регенерации катализатора	Объемная доля: кислорода	%об	по требованию	не более 8	Хроматографический	Лаборант ОТК
	Объемная доля: углекислого газа при окончании регенерации	%об	по требованию	не более 0,2	Хроматографический	Лаборант ОТК
Трубопровод выдачи конденсата из корп. 707 Ап-600	Общая жесткость	мкг-экв/дм <sup>3</sup>	по требованию	не более 5	Титриметрический РД 34.37.523.8-88	Лаборант ОТК
	Общая щелочность	мкг-экв/дм <sup>3</sup>	по требованию	не более 85	Титриметрический РД 34.37.523.7-88	Лаборант ОТК
	pH	ед.	по требованию	не более 8,5	Электрометрический	Лаборант ОТК
	Удельная электропроводность	мкСм/см	по требованию	не более 8,0	Кондуктометрический	Лаборант ОТК
	Железо общее	мкг/дм <sup>3</sup>	по требованию	не более 70	Фотоколориметрический	Лаборант ОТК
	Перманганатная окисляемость	мг О/дм <sup>3</sup>	по требованию	не более 1,0	Фотоколориметрический	Лаборант ОТК

Продолжение таблицы 7

Содержание горючих газов в трубопроводах, аппаратах и в воздухе производственных помещений при проведении огневых работ	Объемная доля: общих горючих (окись углерода, метан, водород)	% об	по требованию	не более 0,05	Хроматографический или экспресс метод	Лаборант ОТК
Содержание горючих газов в трубопроводах, аппаратах и в воздухе производственных помещений при проведении газоопасных работ	Объемная доля кислорода	% об	по требованию	не менее 20 и не более 21	Хроматографический или экспресс метод	Лаборант ОТК
	Массовая концентрация циклогексана	мг/м <sup>3</sup>	по требованию	не более 80	Хроматографический или экспресс метод	Лаборант ОТК
	Массовая концентрация циклогексанона	мг/м <sup>3</sup>	по требованию	не более 30	Хроматографический или экспресс метод	Лаборант ОТК
	Массовая концентрация циклогексанола	мг/м <sup>3</sup>	по требованию	не более 10	Хроматографический или экспресс методом	Лаборант ОТК
Отдувочные газы агрегатов дегидрирования после испарителей поз. Т-616/1, Т-640, Т-616/2 1,2,3 Ап-615	Объемная доля кислорода при продувке	% об	по требованию	не более 2	Хроматографический	Лаборант ОТК

Продолжение таблицы 7

Трубопровод выдачи конденсата от сепаратора поз. С-639 Q-639	Общая жесткость	мкг-экв/ дм <sup>3</sup>	по требованию	не более 5	Титриметрический РД 34.37.523.8-88	Лаборант ОТК
	Общая щелочность	мкг-экв/ дм <sup>3</sup>	по требованию	не более 85	Титриметрический РД 34.37.523.7-88	Лаборант ОТК
	рН	ед	по требованию	не более 8,5	Электрометрический	Лаборант ОТК
	Удельная электропроводность	мкСм/см	по требованию	не более 8,0	Кондуктометрический	Лаборант ОТК
	Общее содержание железа	мкг/дм <sup>3</sup>	по требованию	не более 70	Фотоколориметрический	Лаборант ОТК
	Перманганатная окисляемость	мг О/ дм <sup>3</sup>	по требованию	не более 1,0	Фотоколориметрический	Лаборант ОТК

## 2.5 Недостатки существующей технологической схемы и пути их решения

При проведении анализа технологической схемы цеха № 22 по получению циклогексанона на стадии дегидрирования были замечены недостатки, связанные с применением устаревшего кальций цинкового и цинк-хромового катализатора, которые показаны на рисунке 9.



Рисунок 9 – Кальций цинковый и цинк хромовый катализатор

Данные катализаторы недостаточно превращают исходный компонент циклогексанол-ректификат в готовый продукт циклогексанон. Согласно регламенту селективность процесса составляет 70% [23]. Это связано с тем, что в циклогексаноле-ректификате содержится большое количество примесей, поэтому применяемые катализаторы обладают недостаточной удельной поверхностью, которая составляет 3,5-3,7 м<sup>2</sup>/г и механической прочностью 35-37 МПа [23].

Из-за неправильных выбранных катализаторов повышается и температурный режим процесса дегидрирования, который составляет не более 450°C, согласно технологическому регламенту цеха.



Для устранения недостатков предложен вариант использования того же самого кальций-цинкового катализатора, но перед его изготовлением добавляют смесь, состоящая из терморасширенного графита и шунгита, согласно импортозамещающему катализатору [15]. Данный катализатор показан на рисунке 10.



Рисунок 10 – Кальций-цинковый катализатор, изготавливаемый со смесью терморасширенного графита и шунгита

Главной целью оптимизации является повышение показателей активности и селективности используемого кальций-цинкового катализатора в производстве циклогексанона, за счет повышения удельной поверхности и механической прочности. Такое решение позволит проводить регенерацию цинк-хромового катализатора 3 раза в год. Дегидрирование циклогексанола на данном катализаторе проходит при температуре 350°C, как указано в патенте [15].

## 2.6 Оптимизация кальций цинкового катализатора. Способ его получения

Так как применяемый кальций цинковый катализатор не обладает достаточной удельной поверхностью, вследствие чего активность катализатора составляет 70%, а его селективность 95%. Перед созданием катализатора предлагается решение улучшить его технико-экономические показатели, путем добавления в него смеси терморасширенного графита и шунгита. Технический результат будет направлен на улучшение показателей активности и селективности катализатора, за счет повышения удельной поверхности и механической прочности.

Перед стадией измельчения, введенный терморасширенный графит и шунгит в катализаторную массу распределяется хаотично, вследствие чего изменяется структура получаемого катализатора с повышенным изменением удельной поверхности и механической прочности, превышающие показатели обычного кальций цинкового катализатора.

В таблице 8 указаны количественные составы применяемого катализатора в сравнении с используемым кальций цинковым катализатором.

Таблица 8 – «Примеры 1-3 составов нового катализатора в сравнении с используемым кальций цинковым катализатором» [15]

Компоненты сырьевой смеси, масс. %	Примеры			
	1	2	3	Прототип (кальций цинковый катализатор)
Карбонат кальция	16,0	27,0	38,0	28,0
Оксид цинка	82,5	72,0	61,5	72,0
Смесь терморасширенного графита и шунгита	1,5	1,0	0,5	-
Графит	-	-	-	-

«Преимуществом в примерах 1-3 и прототипу характеризуются данными таблицей 9, в которой описываются технологические параметры ведения каталитического процесса дегидрирования циклогексанола» [15].

Таблица 9 – «Технологические параметры ведения каталитического процесса дегидрирования циклогексанола» [15]

Технологические параметры процесса дегидрирования	Примеры			
	1	2	3	Прототип (кальций цинковый катализатор)
Циклогексанол в исходной смеси, масс. %	90,182	90,684	91,348	91,300
Температура процесса, °С	350	350	350	400
Объемная скорость, ч <sup>-1</sup>	1,0	1,0	1,0	1,0
Селективность, %	99,5	99,6	99,5	94,7
Активность, %	93,6	93,4	93,19	70
Выход циклогексанона, масс. %	93,61	93,38	92,2	66,6
Остаток циклогексанола, масс. %	5,772	5,984	6,212	27,350

Сравнивая показатели селективности и активности, можно сделать вывод о том, что по примерам 1-3 эти показатели выше, чем у прототипа. Также следует отметить, что по остатку циклогексанона, который не вступил в реакцию дегидрирования, новый катализатор по своим каталитическим свойствам в примерах 1-3 выше и превосходит каталитические свойства используемого кальций цинкового катализатора в производстве.

По примеру 1 катализатор изготавливается следующим образом.

«В смеситель загружают 174,4 кг основного карбоната цинка и 24,0 кг карбоната кальция, 1,6 кг карбоксиметилцеллюлозы в виде водного коллоидного раствора. Смесь перемешивается в двухшнековом смесителе в течение 12 мин, гомогенизируется на ротационно-импульсном аппарате в течение 8 мин, сушится при 100°С до полного удаления влаги. Полученный продукт измельчают в мельнице ударного типа, куда подается смесь терморасширенного графита (ТРГ) и шунгита в количестве 3,0 кг при соотношении ТРГ:шунгит 1:0,1. Далее прокаливают продукт при

температуре 430°C, охлаждают до комнатной температуры и формуют в виде таблеток или цилиндров заданных размеров.

Полученный в количестве 160 кг продукт содержит, кг: а) карбонат кальция 25,6; б) оксид цинка 132,0; в) смесь терморасширенного графита и шунгита 2,4» [15].

По примеру 2 катализатор изготавливается следующим образом.

«В смеситель загружают 159,0 кг основного карбоната цинка, 40,0 кг карбоната кальция, 1,0 кг карбоксиметилцеллюлозы в виде водного коллоидного раствора. Смесь перемешивается в двухшнековом смесителе в течение 10 мин, гомогенизируется на ротационно-импульсном аппарате в течение 10 мин, сушится при 105°C до полного удаления влаги. Полученный продукт измельчают в мельнице ударного типа, куда подается смесь терморасширенного графита (ТРГ) и шунгита в количестве 1,8 кг при соотношении ТРГ:шунгит 1,1:0,11. Далее прокаливают продукт при температуре 410°C, охлаждают до комнатной температуры и формуют в виде таблеток или цилиндров заданных размеров. Полученный в количестве 150 кг продукт содержит, кг: а) карбонат кальция 30,0; б) оксид цинка 118,5; в) смесь терморасширенного графита и шунгита 1,5» [15].

По примеру 3 катализатор изготавливается следующим образом.

«В смеситель загружают 139,84 кг основного карбоната цинка, 60,0 кг карбоната кальция, 0,16 кг метилцеллюлозы в виде водного коллоидного раствора. Смесь перемешивается в двухшнековом смесителе в течение 8 мин, гомогенизируется на ротационно-импульсном аппарате в течение 12 мин, сушится при 115°C до полного удаления влаги. Полученный продукт измельчают в мельнице ударного типа, куда подается смесь терморасширенного графита (ТРГ) и шунгита в количестве 1,8 кг при соотношении ТРГ:шунгит 1,2:0,12. Далее прокаливают продукт при температуре 390°C, охлаждают до комнатной температуры и формуют в виде таблеток или цилиндров заданных размеров. Полученный в количестве 142

кг продукт содержит, кг: а) карбонат кальция 53,96; б) оксид цинка 87,33; в) смесь терморасширенного графита и шунгита 0,71» [15].

Для получения нового катализатора по примерам 1-3 были использованы выпускаемые отечественной промышленностью материалы следующего вида:

- «карбонат кальция, отвечающий требованиям ГОСТ 8253-79 [8];
- карбонат цинка (основной), отвечающий требованиям ТУ 6-09-3676-77 [24];
- КМЦ (карбоксиметилцеллюлоза), отвечающий требованиям ТУ 2231-034-07507908-2001 [25];
- МЦ-100 (метилцеллюлоза), отвечающий требованиям ТУ 6-05-1857-78 [26];
- шунгит выпускается по ТУ 2169-001-73698942-2005 [27];
- графит терморасширенный выпускается по ТУ 2573-001-91200348-2011 [28] на производстве Кирово-Чепецкого химического комбината имени Б. П. Константинова.

Согласно патенту [15] механическую прочность по примерам 1-3 определяли специальным прибором фирмы VINCI Technologies по методу ASTM D-4179, D-6175, а удельную поверхность согласно ГОСТ 23401-90» [15]. По полученным данным определили физико-механические характеристики нового и используемого катализатора, которые указаны в таблице 10.

Таблица 10 – «Физико-механические характеристики катализаторов по примерам 1-3 и используемого катализатора» [15]

Технологические параметры процесса дегидрирования	Примеры			
	1	2	3	Прототип (кальций цинковый катализатор)
Механические прочность на раздавливание по торцу (сопротивление по образующей), МПа	5,5	5,4	5,3	4,9
Удельная поверхность по БЭТ, м <sup>2</sup> /г	49,0	47,2	45,5	37,0

### **Вывод по технологической части**

Проведя анализ технологической схемы цеха № 22 предприятия ПАО «КуйбышевАзот» были выявлены недостатки, связанные с применением несоответствующих катализаторов для выполнения технологического процесса получения циклогексанона.

Для устранения недостатков предложен вариант использования того же самого кальций цинкового катализатора, но с добавлением смеси терморасширенного графита и шунгита по примеру 1, согласно импортозамещающему катализатору [15].

Для сравнения показателей активности и селективности катализаторов выполним расчет материальных балансов с использованием существующего кальций цинкового катализатора и нового кальций цинкового катализатора с добавлением смеси терморасширенного графита и шунгита.

### 3 Расчетная часть

#### 3.1 Расчет материальных балансов реакторов, с использованием существующего кальций цинкового катализатора и нового кальций цинкового катализатора с добавлением смеси терморасширенного графита и шунгита

##### 3.1.1 Расчет материального баланса реакторов, с использованием существующего кальций цинкового катализатора

Часовая производительность одного аппарата по технологической схеме составляет 5500 кг/ч. Так как на производстве в цеху №22 применяется 3 агрегата дегидрирования, то мощность всей установки равняется  $G = 16500$  кг/ч. Соотношение легкокипящих и тяжелокипящих компонентов 1:3. Перед составлением материального баланса следует рассмотреть материальные потоки, которые указаны на рисунке 11.

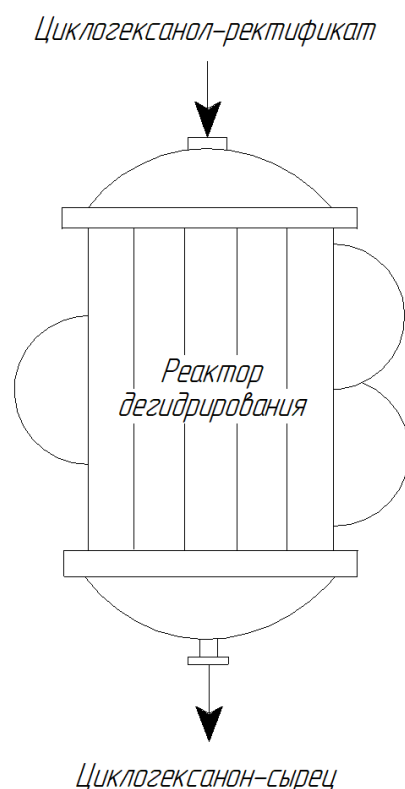


Рисунок 11 – Схема материальных потоков

Исходные данные для составления материального баланса:

Таблица 11 – «Состав потоков циклогексанола-ректификата и циклогексанона-сырца» [23]

Компоненты	Содержание, % масс.	
	Поток циклогексанола-ректификата	Поток циклогексанона-сырца
Водород	-	1,35
Циклогексан	0,87	0,87
Циклогексанон	6,17	66,56
Циклогексанол	91,30	27,35
Фенол	0,04	0
Легкокипящие компоненты	0,03	0,96
Тяжелоккипящие компоненты	1,59	2,91

Для определения молярной массы компонентов, находим их значения и занесем их в таблицу 12.

Таблица 12 – Молярные массы компонентов

Используемые компоненты в потоках	Молярная масса, кг/кмоль
Водород	2
Циклогексан	84,16
Циклогексанон	98,144
Циклогексанол	100,15888
Фенол	94,11

1. Рассчитаем массовый расход всех компонентов, участвующих в приходном потоке циклогексанола-ректификата по следующей формуле:

$$G_i = \frac{w_i \cdot G}{100}, \quad (1)$$

где:  $w_i$  – содержание компонента в потоке, %;

$G$  – мощность установки, кг/ч.

2. Рассчитаем мольный расход всех компонентов участвующих в приходном потоке циклогексанола-ректификата по следующей формуле:



$$g_i = \frac{G_i}{M_i}, \quad (2)$$

где:  $G_i$  – массовый расход компонента, кг/ч;

$M_i$  – молярная масса компонента, кг/кмоль.

Подставляя каждый компонент участвующих в приходном потоке циклогексанола-ректификата, получаем:

- массовый расход компонентов:

$$G_{\text{водород}} = \frac{0 \cdot 16500}{100} = 0 \text{ кг/ч}$$

$$G_{\text{циклогексан}} = \frac{0,87 \cdot 16500}{100} = 143,55 \text{ кг/ч}$$

$$G_{\text{циклогексанон}} = \frac{6,17 \cdot 16500}{100} = 1018,05 \text{ кг/ч}$$

$$G_{\text{циклогексанол}} = \frac{91,30 \cdot 16500}{100} = 15064,50 \text{ кг/ч}$$

$$G_{\text{фенол}} = \frac{0,04 \cdot 16500}{100} = 6,60 \text{ кг/ч}$$

$$G_{\text{л.к.}} = \frac{0,03 \cdot 16500}{100} = 4,95 \text{ кг/ч}$$

$$G_{\text{т.к.}} = \frac{1,59 \cdot 16500}{100} = 262,35 \text{ кг/ч}$$

- мольный расход компонентов:

$$g_{\text{водород}} = \frac{0}{2} = 0 \text{ кмоль/ч}$$

$$g_{\text{циклогексан}} = \frac{143,55}{84,16} = 1,706 \text{ кмоль/ч}$$

$$g_{\text{циклогексанон}} = \frac{1018,05}{98,144} = 10,373 \text{ кмоль/ч}$$

$$g_{\text{циклогексанол}} = \frac{15064,50}{100,15888} = 150,406 \text{ кмоль/ч}$$

$$g_{\text{фенол}} = \frac{6,60}{94,11} = 0,07 \text{ кмоль/ч}$$

По тем же самым формулам произведем расчет для выходного потока циклогексанона-сырца:

- массовый расход компонентов:

$$G_{\text{водород}} = \frac{1,35 \cdot 16500}{100} = 222,75 \text{ кг/ч}$$

$$G_{\text{циклогексан}} = \frac{0,87 \cdot 16500}{100} = 143,55 \text{ кг/ч}$$

$$G_{\text{циклогексанон}} = \frac{66,56 \cdot 16500}{100} = 10982,40 \text{ кг/ч}$$

$$G_{\text{циклогексанол}} = \frac{27,35 \cdot 16500}{100} = 4512,75 \text{ кг/ч}$$

$$G_{\text{фенол}} = \frac{0 \cdot 16500}{100} = 0 \text{ кг/ч}$$

$$G_{\text{л.к.}} = \frac{0,96 \cdot 16500}{100} = 158,40 \text{ кг/ч}$$

$$G_{\text{т.к.}} = \frac{2,91 \cdot 16500}{100} = 480,15 \text{ кг/ч}$$

- мольный расход компонентов:

$$g_{\text{водород}} = \frac{222,75}{2} = 111,375 \text{ кмоль/ч}$$

$$g_{\text{циклогексан}} = \frac{143,55}{84,16} = 1,706 \text{ кмоль/ч}$$

$$g_{\text{циклогексанон}} = \frac{10982,40}{98,144} = 111,900 \text{ кмоль/ч}$$

$$g_{\text{циклогексанол}} = \frac{4512,75}{100,15888} = 45,056 \text{ кмоль/ч}$$

$$g_{\text{фенол}} = \frac{0}{94,11} = 0 \text{ кмоль/ч}$$

3. Рассчитаем каталитическую активность кальций цинкового катализатора по циклогексанолу по следующей формуле:

$$A_{\text{циклогексанол}} = \frac{G_{\text{циклогексанол}}^{\text{1 поток}} - G_{\text{циклогексанол}}^{\text{2 поток}}}{G_{\text{циклогексанол}}^{\text{1 поток}}} \cdot 100, \quad (3)$$

Получаем:

$$A_{\text{цик.-рек.}} = \frac{15064,50 - 4512,75}{15064,50} \cdot 100 = 70\%$$

4. Рассчитаем селективность процесса по циклогексанону при использовании кальций цинкового катализатора по следующей формуле:

$$\varphi_{\text{циклогексанон}} = \frac{G_{\text{циклогексанон}}^{\text{2 поток}} - G_{\text{циклогексанон}}^{\text{1 поток}}}{G_{\text{циклогексанол}}^{\text{1 поток}} - G_{\text{циклогексанол}}^{\text{2 поток}}} \cdot 100, \quad (4)$$

Получаем:

$$\varphi_{\text{циклогексанон}} = \frac{10982,40 - 1018,05}{15064,50 - 4512,75} \cdot 100 = 94,43\%$$

Полученные данные занесем в сводную таблицу материального баланса.

Таблица 13 – Сводная таблица материального баланса

СТАТЬЯ ПРИХОДА				СТАТЬЯ РАСХОДА			
Состав потока циклогексанол-ректификат				Состав потока циклогексанон-сырец			
Компонент	кг/ч	кмоль/ч	%	Компонент	кг/ч	кмоль/ч	%
Водород	0	0	0	Водород	222,75	111,35	1,35
Циклогексан	143,55	1,706	0,87	Циклогексан	143,55	1,706	0,87
Циклогексанон	1018,05	10,373	6,17	Циклогексанон	10982,40	111,900	66,56
Циклогексанол	15064,50	150,406	91,3	Циклогексанол	4512,75	45,056	27,35
Фенол	6,60	0,07	0,04	Фенол	0	0	0
Легкокипящие компоненты	4,95	-	0,03	Легкокипящие компоненты	158,40	-	0,96
Тяжелокипящие компоненты	262,35	-	1,59	Тяжелокипящие компоненты	480,15	-	2,91
Всего:	16500	162,555	100	Всего:	16500	270,012	100

### 3.1.2 Расчет материального баланса реакторов с использованием нового кальций цинкового катализатора с добавлением смеси терморасширенного графита и шунгита

Исходные данные к расчету:

- активность кальций цинкового катализатора по циклогексанолу-ректификату с добавлением смеси терморасширенного графита и шунгита по таблице 9 составляет  $A_{\text{цикл.-рек.}} = 93,6\%$ , согласно патенту [15].

- селективность процесса по циклогексанону при использовании кальций цинкового катализатора с добавлением смеси терморасширенного графита и шунгита с соотношением 1:0,1 по примеру 1 составляет  $\varphi_{\text{циклогексанон}} = 99,5\%$ , согласно патенту [15].

- состав потоков циклогексанола-ректификата и циклогексанона-сырца взяты из таблицы 6.

1. Рассчитаем количество циклогексанола, который вступил в реакцию на образование циклогексанона из формулы активности:

$$0,936 = \frac{15064,50 - X}{15064,50}, \quad (5)$$

$$G_{\text{циклогексанол}}^2 = X = 15064,50 - 0,936 \cdot 15064,50 = 964,13 \text{ кг/ч}$$

$$g_{\text{циклогексанол}}^2 = \frac{964,13}{100,15888} = 9,63 \text{ кмоль/ч}$$

2. Количество циклогексанона на выходе из реактора дегидрирования:

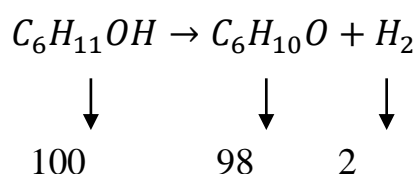
$$0,995 = \frac{Y - 1018,05}{15064,50 - 964,128}$$

$$G_{\text{циклогексанон}}^2 = Y = (15064,50 - 964,128) \cdot 0,995 + 1018,05 = 13087,41 \text{ кг/ч}$$

$$g_{\text{циклогексанон}}^2 = \frac{13087,41}{98,144} = 133,35 \text{ кмоль/ч}$$

Из полученных расчетных данных можно сделать вывод о том, что с применением кальций цинкового катализатора с добавлением смеси терморасширенного графита и шунгита с соотношением 1:0,1, количество циклогексанона увеличилось на  $133,35 - 111,900 = 21,45$  кмоль/ч., или на  $13087,41 - 10982,40 = 2105,01$  кг/ч.

Как уже было сказано в теоретической части, процесс дегидрирования проходит по реакции с отщеплением водорода:



3. Следовательно, из-за увеличения образования циклогексанона, с применением кальций цинкового катализатора с добавлением смеси терморасширенного графита и шунгита количество водорода также возрастет в количестве:

$$g_{\text{водород}}^2 = 111,35 + 21,45 = 132,80 \text{ кмоль/ч}$$

4. Тогда масса водорода будет составлять:

$$G_{\text{водород}}^2 = 132,80 \cdot 2 = 265,60 \text{ кг/ч}$$

5. Определим количество побочных продуктов при протекании реакции по следующей формуле:

$$G_{\text{поб.прод.}}^2 = G_1 - G_{\text{водород}}^2 - G_{\text{циклогексанон}}^2 - G_{\text{циклогексанол}}^2 - G_{\text{циклогексан}}^1 \quad (6)$$

Получаем:

$$G_{\text{поб.прод.}}^2 = 16500 - 265,60 - 13087,41 - 964,13 - 143,55 = 2039,31 \text{ кг/ч}$$

6. Определим количество легкокипящих компонентов:

$$G_{\text{л.к.}}^2 = \frac{2039,31}{4} = 509,83 \text{ кг/ч}$$

7. Определим количество тяжелокипящих компонентов:

$$G_{\text{т.к.}}^2 = 2039,31 - 509,83 = 1529,48 \text{ кг/ч}$$

Полученные данные занесем в сводную таблицу материального баланса.

Таблица 14 – Сводная таблица материального баланса

СТАТЬЯ ПРИХОДА				СТАТЬЯ РАСХОДА			
Состав потока циклогексанол-ректификат				Состав потока циклогексанон-сырец			
Компонент	кг/ч	кмоль/ч	%	Компонент	кг/ч	кмоль/ч	%
Водород	0	0	0	Водород	265,60	132,80	1,60
Циклогексан	143,55	1,706	0,87	Циклогексан	143,55	1,706	0,87
Циклогексанон	1018,05	10,373	6,17	Циклогексанон	13087,41	133,35	79,13
Циклогексанол	15064,50	150,406	91,3	Циклогексанол	964,13	9,63	6,03
Фенол	6,60	0,07	0,04	Фенол	0	0	0
Легкокипящие компоненты	4,95	-	0,03	Легкокипящие компоненты	509,83	-	3,09
Тяжелокипящие компоненты	262,35	-	1,59	Тяжелокипящие компоненты	1529,48	-	9,28
Всего:	16500	162,555	100	Всего:	16500	277,486	100

## **Вывод по материальным балансам**

После составления расчетной части материальных балансов можно сделать вывод о том, что применяемый кальций цинковый катализатор с добавлением смеси терморасширенного графита и шунгита с соотношением 1:0,1, будет эффективней, нежели использовать существующий обычный кальций цинковый катализатор. Новый катализатор увеличит количество получаемого циклогексанона на 2105,01 кг/ч на три агрегата. Следовательно, один агрегат будет вырабатывать циклогексанон-сырец в количестве 4362 кг/ч., вместо заявляемой мощности 3661 кг/ч, согласно регламенту цеха [23]. Данная активность и селективность применяемого нового катализатора доказывает, что он обладает повышенной удельной поверхностью, а также механической прочностью в сравнении с обычным кальций цинковым катализатором.

Из-за неправильных выбранных катализаторов повышается и температурный режим процесса дегидрирования, который составляет не более 450°C, согласно технологическому регламенту цеха №22. Поэтому стоит выполнить расчет тепловых балансов реакторов, с использованием существующего кальций цинкового катализатора и нового применяемого кальций цинкового катализатора с добавлением смеси терморасширенного графита и шунгита.

### **3.2 Расчет тепловых балансов реакторов, с использованием существующего кальций цинкового катализатора и нового кальций цинкового катализатора с добавлением смеси терморасширенного графита и шунгита**

#### **3.2.1 Тепловой баланс реакторов, с использованием существующего кальций цинкового катализатора**

Перед составлением теплового баланса следует рассмотреть тепловые потоки, которые указаны на рисунке 12.

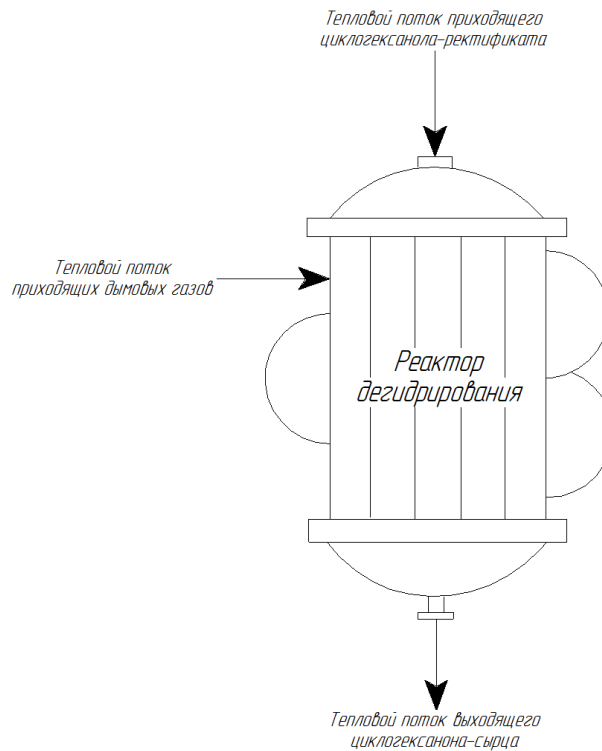


Рисунок 12 – Схема тепловых потоков

Тогда уравнение теплового баланса примет следующий вид:

$$Q_{\text{вход}} + Q_{\text{дым.г.}} = Q_{\text{реак.}} + Q_{\text{вых.}} + Q_{\text{потери}}, \quad (7)$$

где:  $Q_{\text{вход}}$  – тепловой поток входящего циклогексанола-ректификата, кДж;

$Q_{\text{дым.г.}}$  – тепловой поток входящих дымовых газов;

$Q_{\text{реак.}}$  – количество тепла, затрачиваемое на проведение эндотермической реакции, кДж;

$Q_{\text{вых.}}$  – тепловой поток выходящего циклогексанола-сырца;

$Q_{\text{потери}}$  – тепловой поток, выбрасываемый в окружающую среду

$Q_{\text{потери}} = 5\%$ .

Согласно теоретической части тепловой эффект реакции составляет  $q = -15420$  кДж/ч.



Температура входящего потока циклогексанола-ректификата в реактор составляет 340°C.

Температура выходящего потока циклонексанона-сырца из реактора составляет 400°C.

Для составления теплового баланса принимается материальный баланс таблицы 8.

1. Рассчитаем количество тепла, затрачиваемое на проведение эндотермической реакции, кДж:

$$Q_{\text{реак.}} = q \cdot (g_{\text{циклогексанон}}^{\text{расход}} - g_{\text{циклогексанон}}^{\text{приход}}), \quad (8)$$

Получаем:

$$Q_{\text{реак.}} = -15420 \cdot 111,900 - 10,373 = -1725508,37 \frac{\text{ккал}}{\text{ч}}$$

Переведем ккал/ч в кДж/ч умножив на 4,1868.

Получаем:

$$Q_{\text{реак.}} = -1725508,373 \cdot 4,1868 = -7224358,46 \text{ кДж/ч}$$

Тепло исходных компонентов, поступающих в реактор дегидрирования:

$$Q_i = c_i \cdot g_i \cdot t, \quad (9)$$

где:  $c_i$  — теплоемкость компонента, при температуре  $t$ , Дж/моль·град.;

$t$  — температура вещества исходных компонентов, поступающих в реактора дегидрирования, °C;

$g_i$  — мольный расход вещества (берется из материального баланса таблицы 8).

Воспользуемся справочником по теплофизическим свойствам веществ [6], для нахождения теплоемкости каждого компонента, участвующих в тепловом балансе:

- для водорода [21]:

$$\text{при } t = 340 \text{ }^{\circ}\text{C} \quad c_p = 29,353 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot ^{\circ}\text{C}}$$

$$\text{при } t = 400 \text{ }^{\circ}\text{C} \quad c_p = 29,418 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot ^{\circ}\text{C}}$$

- для циклогексана [32]:

$$\text{при } t = 340 \text{ }^{\circ}\text{C} \quad c_p = 147,66 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot ^{\circ}\text{C}}$$

$$\text{при } t = 400 \text{ }^{\circ}\text{C} \quad c_p = 178,20 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot ^{\circ}\text{C}}$$

- для циклогексанона [32]:

$$\text{при } t = 340 \text{ }^{\circ}\text{C} \quad c_p = 178,52 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot ^{\circ}\text{C}}$$

$$\text{при } t = 400 \text{ }^{\circ}\text{C} \quad c_p = 192,17 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot ^{\circ}\text{C}}$$

- для циклогексанола [32]:

$$\text{при } t = 340 \text{ }^{\circ}\text{C} \quad c_p = 168,94 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot ^{\circ}\text{C}}$$

$$\text{при } t = 400 \text{ }^{\circ}\text{C} \quad c_p = 181,78 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot ^{\circ}\text{C}}$$

- для фенола [3]:

$$\text{при } t = 340 \text{ }^{\circ}\text{C} \quad c_p = 134,7 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{ }^{\circ}\text{C}}$$

$$\text{при } t = 400 \text{ }^{\circ}\text{C} \quad c_p = 134,7 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{ }^{\circ}\text{C}}$$

Тогда тепло каждого исходного компонента поступающего в реактор дегидрирования составит:

- для водорода:

$$Q_{\text{водород}} = 29,353 \cdot 0 \cdot 340 = 0 \text{ кДж/ч}$$

- для циклогексана:

$$Q_{\text{циклогексан}} = 147,66 \cdot 1,706 \cdot 340 = 85648,71 \text{ кДж/ч}$$

- для циклогексанона:

$$Q_{\text{циклогексанон}} = 178,52 \cdot 10,373 \cdot 340 = 629607,91 \text{ кДж/ч}$$

- для циклогексанола:

$$Q_{\text{циклогексанол}} = 168,94 \cdot 150,406 \cdot 340 = 8639260,48 \text{ кДж/ч}$$

- для фенола:

$$Q_{\text{фенол}} = 134,7 \cdot 0,07 \cdot 340 = 3205,86 \text{ кДж/ч}$$

Общий приход тепла исходных компонентов в реактор дегидрирования:

$$\begin{aligned}
Q_{\text{выход}} &= Q_{\text{водород}} + Q_{\text{циклогексан}} + Q_{\text{циклогексанон}} + Q_{\text{циклогексанол}} + Q_{\text{фенол}} \\
&= 0 + 85648,71 + 629607,91 + 8639260,48 + 3205,86 \\
&= 9357722,96 \text{ кДж/ч}
\end{aligned}$$

Тепло компонентов, выходящих из реактора дегидрирования:

$$Q_i = c_i \cdot g_i \cdot t, \quad (10)$$

где:  $c_i$  – теплоемкость компонента, при температуре  $t$ , Дж/моль·град.;

$t$  – температура вещества компонентов, выходящих из реактора дегидрирования, °С;

$g_i$  – мольный расход вещества (берется из материального баланса таблицы 8).

Тогда тепло каждого компонента выходящего из реактора дегидрирования составит:

- для водорода:

$$Q_{\text{водород}} = 29,418 \cdot 111,35 \cdot 400 = 1310277,72 \text{ кДж/ч}$$

- для циклогексана:

$$Q_{\text{циклогексан}} = 178,20 \cdot 1,706 \cdot 400 = 121603,68 \text{ кДж/ч}$$

- для циклогексанона:

$$Q_{\text{циклогексанон}} = 192,17 \cdot 111,900 \cdot 400 = 8601529,20 \text{ кДж/ч}$$

- для циклогексанола:

$$Q_{\text{циклогексанол}} = 181,78 \cdot 45,056 \cdot 400 = 3276111,87 \text{ кДж/ч}$$

- для фенола:

$$Q_{\text{фенол}} = 134,7 \cdot 0 \cdot 400 = 0 \text{ кДж/ч}$$

Выход тепла продуктов из реактора дегидрирования:

$$\begin{aligned} Q_{\text{вых.}} &= Q_{\text{водород}} + Q_{\text{циклогексан}} + Q_{\text{циклогексанон}} + Q_{\text{циклогексанол}} + Q_{\text{фенол}} = \\ &= 1310277,72 + 121603,68 + 8601529,20 + 3276111,87 + 0 = \\ &= 13309522,47 \text{ кДж/ч} \end{aligned}$$

Согласно регламенту цеха №22 потери в окружающую среду составляет 5%. Следовательно, потери рассчитывается по следующей формуле:

$$Q_{\text{вых.}} + Q_{\text{реак.}} = 0,95 \cdot Q_{\text{расход}}, \quad (11)$$

$$Q_{\text{расход}} = \frac{Q_{\text{вых.}} - (-Q_{\text{реак.}})}{0,95}, \quad (12)$$

Тогда расход тепла составит:

$$Q_{\text{расход}} = \frac{13309522,47 - (-7224358,46)}{0,95} = 21614611,51 \text{ кДж/ч}$$

Тогда потери тепла в окружающую среду составит:

$$Q_{\text{потери}} = 0,05 \cdot 21614611,51 = 1080730,58 \text{ кДж/ч}$$

Рассчитаем количество тепла, которое вносится с дымовыми газами по следующей формуле:

$$Q_{\text{дым.газ.}} = Q_{\text{расход}} - Q_{\text{вход}}, \quad (13)$$

Получаем:

$$Q_{\text{дым.газ.}} = 21614611,51 - 9357722,96 = 12256888,55 \text{ кДж/ч}$$

Полученные данные занесем в таблицу теплового баланса

Таблица 15 – Тепловой баланс установки дегидрирования

Состав прихода тепла			Состав расхода тепла		
Компоненты	кДж/ч	%	Компоненты	кДж/ч	%
Общий приход тепла исходных компонентов в реактор дегидрирования	9357722,96	43,29	Тепло, затрачиваемое на проведение эндотермической реакции	7224358,46	33,42
Тепло, вносимое с дымовыми газами	12256888,55	56,71	Выход тепла продуктов из реактора	13309522,47	61,58
			Потери тепла в окружающую среду	1080730,58	5,00
Всего:	21614611,51	100	Всего:	21614611,51	100

Согласно регламенту цеха № 22 дымовые газы поступают в реактор дегидрирования с температурой  $t_{\text{н}} = 470^{\circ}\text{C}$ , а на выходе из реактора  $t_{\text{к}} = 400^{\circ}\text{C}$ . Зная количество теплоты, которое вносится с дымовыми газами и температуру на входе и выходе из реактора находим общий расход дымовых газов по формуле:

$$G_{\text{дым.газ.}} = \frac{Q_{\text{дым.газ.}}}{c_{p\text{дым.газ.}} \cdot (t_{\text{н}} - t_{\text{к}})}, \quad (14)$$

где:  $c_{p\text{дым.газ.}}$  — теплоемкость дымовых газов при разности температур 470-400=70. Принимается по справочнику [13],  $c_{p\text{дым.газ.}} = 1,060 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot ^\circ\text{С}}$ .

Тогда общий расход дымовых газов составит:

$$G_{\text{дым.газ.}} = \frac{12256888,55}{1,060 \cdot (470 - 400)} = 165187,18 \text{ кг/ч}$$

### **3.2.2 Тепловой баланс реакторов, с использованием нового кальций цинкового катализатора с добавлением смеси терморасширенного графита и шунгита**

Для составления теплового баланса принимается материальный баланс таблицы 9.

Так как температура на входе в реактор принимается 340°C, то тепло каждого исходного компонента поступающего в реактор дегидрирования будут использоваться из таблицы 10 теплового баланса:  $Q_{\text{циклогексан}} = 85648,71 \text{ кДж/ч}$ ;  $Q_{\text{циклогексанон}} = 629607,91 \text{ кДж/ч}$ ;  $Q_{\text{циклогексанол}} = 8639260,48 \text{ кДж/ч}$ ;  $Q_{\text{фенол}} = 3205,86 \text{ кДж/ч}$ .

Общий приход тепла исходных компонентов в реактор дегидрирования:

$$\begin{aligned} Q_{\text{вход}} &= Q_{\text{водород}} + Q_{\text{циклогексан}} + Q_{\text{циклогексанон}} + Q_{\text{циклогексанол}} + Q_{\text{фенол}} = \\ &= 0 + 85648,71 + 629607,91 + 8639260,48 + 3205,86 = \\ &= 9357722,96 \text{ кДж/ч} \end{aligned}$$

Воспользуемся справочником по теплофизическим свойствам веществ [6], для нахождения теплоемкости каждого компонента, участвующих в тепловом балансе:

- для водорода [21]:

$$\text{при } t = 350 \text{ }^{\circ}\text{C} \quad c_p = 29,363 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{ }^{\circ}\text{C}}$$

- для циклогексана [32]:

$$\text{при } t = 350 \text{ }^{\circ}\text{C} \quad c_p = 166,77 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{ }^{\circ}\text{C}}$$

- для циклогексанона [32]:

$$\text{при } t = 350 \text{ }^{\circ}\text{C} \quad c_p = 179,60 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{ }^{\circ}\text{C}}$$

- для циклогексанола [32]:

$$\text{при } t = 350 \text{ }^{\circ}\text{C} \quad c_p = 172,76 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{ }^{\circ}\text{C}}$$

- для фенола [3]:

$$\text{при } t = 350 \text{ }^{\circ}\text{C} \quad c_p = 134,7 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{ }^{\circ}\text{C}}$$

Тепло каждого компонента выходящего из реактора дегидрирования составит:

- для водорода:



$$Q_{\text{водород}} = 29,363 \cdot 132,80 \cdot 350 = 1364792,24 \text{ кДж/ч}$$

- для циклогексана:

$$Q_{\text{циклогексан}} = 166,77 \cdot 1,706 \cdot 350 = 99578,37 \text{ кДж/ч}$$

- для циклогексанона:

$$Q_{\text{циклогексанон}} = 179,60 \cdot 133,35 \cdot 350 = 8382381 \text{ кДж/ч}$$

- для циклогексанола:

$$Q_{\text{циклогексанол}} = 172,76 \cdot 9,63 \cdot 350 = 582287,58 \text{ кДж/ч}$$

- для фенола:

$$Q_{\text{фенол}} = 134,7 \cdot 0 \cdot 350 = 0 \text{ кДж/ч}$$

Выход тепла продуктов из реактора дегидрирования:

$$\begin{aligned} Q_{\text{вых.}} &= Q_{\text{водород}} + Q_{\text{циклогексан}} + Q_{\text{циклогексанон}} + Q_{\text{циклогексанол}} + Q_{\text{фенол}} = \\ &= 1364792,24 + 99578,37 + 8382381 + 582287,58 + 0 = \\ &= 10429039,19 \text{ кДж/ч} \end{aligned}$$

Согласно регламенту цеха №22 потери в окружающую среду составляет 5%. Следовательно, потери рассчитывается по следующей формуле:

$$Q_{\text{вых.}} + Q_{\text{реак.}} = 0,95 \cdot Q_{\text{расход}}, \quad (15)$$

$$Q_{\text{расход}} = \frac{Q_{\text{вых.}} - (-Q_{\text{реак.}})}{0,95}, \quad (16)$$

Тогда расход тепла составит:

$$Q_{\text{расход}} = \frac{10429039,19 - (-7224358,46)}{0,95} = 18582523,84 \text{ кДж/ч}$$

Тогда потери тепла в окружающую среду составит:

$$Q_{\text{потери}} = 0,05 \cdot 18582523,84 = 929126,19 \text{ кДж/ч}$$

Рассчитаем количество тепла, которое вносится с дымовыми газами по следующей формуле:

$$Q_{\text{дым.газ.}} = Q_{\text{расход}} - Q_{\text{вход}}, \quad (17)$$

Получаем:

$$Q_{\text{дым.газ.}} = 18582523,84 - 9357722,96 = 9224800,88 \text{ кДж/ч}$$

Полученные данные занесем в таблицу 11 теплового баланса.

Таблица 16 – Тепловой баланс установки дегидрирования

Состав прихода тепла			Состав расхода тепла		
Компоненты	кДж/ч	%	Компоненты	кДж/ч	%
Общий приход тепла исходных компонентов в реактор дегидрирования	9357722,96	43,29	Тепло, затрачиваемое на проведение эндотермической реакции	7224358,46	33,42

Продолжение таблицы 16

Тепло, вносимое с дымовыми газами	9224800,88	56,71	Выход тепла продуктов из реактора	10429039,19	61,58
			Потери тепла в окружающую среду	929126,19	5,00
Всего:	18582523,84	100	Всего:	18582523,84	100

Согласно полученным данным дымовые газы поступают в реактор дегидрирования с температурой  $t_n = 420^\circ\text{C}$ , а на выходе из реактора  $t_k = 350^\circ\text{C}$ . Зная количество теплоты, которое вносится с дымовыми газами и температуру на входе и выходе из реактора находим общий расход дымовых газов по формуле:

$$G_{\text{дым.газ.}} = \frac{Q_{\text{дым.газ.}}}{c_{p\text{дым.газ.}} \cdot (t_n - t_k)}, \quad (18)$$

где:  $c_{p\text{дым.газ.}}$  – теплоемкость дымовых газов при разности температур  $420-350=70$ . Принимается по справочнику [13],  $c_{p\text{дым.газ.}} = 1,060 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot ^\circ\text{C}}$ .

Тогда общий расход дымовых газов составит:

$$G_{\text{дым.газ.}} = \frac{9224800,88}{1,060 \cdot (420 - 350)} = 124323,46 \text{ кг/ч}$$

### Вывод по тепловым балансам установок

Использование нового катализатора позволит снизить тепловую нагрузку на реактор до 14%. При этом тепло, которое вносится с дымовыми газами сократится на 3032087,67 кДж/ч, что составит 40863,72 кг/ч меньше, чем существующая установка.

Проведение процесса дегидрирования при  $350^\circ\text{C}$  с новым катализатором, позволит значительно сократить выход тепла с продуктами реакции на 21,6%, при этом большая часть циклогексанола вступит в реакцию дегидрирования.

Выполним расчет, определяющий необходимую поверхность теплообмена, для того чтобы понять сможет ли используемая установка с новым катализатором, состоящая из 3 реакторов обеспечить тепловой режим процесса.

### 3.3 Определение необходимой поверхности теплообмена

Расчет необходимой поверхности теплообмена будет выполняться по учебному пособию [22].

«По рассчитанной величине  $F_{\text{расч}}$  проверяется достаточность поверхности теплообмена выбранного реактора для осуществления данного технологического процесса.

Для этого расчетную поверхность теплообмена сравнивают с реально работающей поверхностью, которая определяется как площадь стенок аппарата или внутренних устройств, омываемых перемешиваемой средой и теплоносителем» [22].

Согласно тепловому расчету используемой установки тепло с дымовыми газами составляет  $Q_{\text{дым.газ.}} = 12256888,55$  кДж/ч.

Поверхность теплопередачи используемой установки определяется из уравнения:

$$F_{\text{исп.уст.}} = \frac{Q_{\text{дым.газ.}}}{k \cdot \Delta t_{\text{ср}} \cdot \tau}, \quad (19)$$

где:  $k$  – общий коэффициент теплопередачи от теплоносителя к реакционной массе, Вт/(м<sup>2</sup> · К), выбирается по таблице 4.5 учебного пособия [22],  $k = 6 - 20$  Вт/(м<sup>2</sup> · К);

$\Delta t_{\text{ср}}$  – средняя разность температур теплоносителя и реакционной массы,  $\Delta t_{\text{ср}} = \frac{340+400+470+400}{4} = 402,5^\circ\text{C}$ ;

$\tau$  – продолжительность процесса,  $\tau = 3600$  с.

Получаем:

$$F_{\text{исп.уст.}} = \frac{12256888,55}{10 \cdot 402,5 \cdot 3600} = 0,846 \text{ м}^2$$

Следовательно, на один реактор поверхность теплопередачи составит:

$$F_{\text{исп.реак.}} = \frac{0,846}{3} = 0,282 \text{ м}^2$$

Согласно тепловому расчету проектируемой установки тепло с дымовыми газами составляет  $Q_{\text{дым.газ.}} = 9224800,88$  кДж/ч.

Поверхность теплопередачи проектируемой установки определяется из уравнения:

$$F_{\text{проект.уст.}} = \frac{Q_{\text{дым.газ.}}}{k \cdot \Delta t_{\text{ср}} \cdot \tau}, \quad (20)$$

где:  $k$  – общий коэффициент теплопередачи от теплоносителя к реакционной массе, Вт/(м<sup>2</sup> · К), выбирается по таблице 4.5 учебного пособия [22],  $k = 6 - 20$  Вт/(м<sup>2</sup> · К);

$\Delta t_{\text{ср}}$  – средняя разность температур теплоносителя и реакционной массы,  $\Delta t_{\text{ср}} = \frac{420+350+340+350}{4} = 365^\circ\text{C}$ ;

$\tau$  – продолжительность процесса,  $\tau = 3600$  с.

Получаем:

$$F_{\text{проект.уст.}} = \frac{9224800,88}{10 \cdot 365 \cdot 3600} = 0,702 \text{ м}^2$$

Полученную величину  $F_{\text{проект.уст.}}$  следует увеличить на 20%.

$$0,702 + 20\% = 0,842 \text{ м}^2$$

Следовательно, на один реактор поверхность теплопередачи составит:

$$F_{\text{проект.реак.}} = \frac{0,842}{3} = 0,281 \text{ м}^2$$

Полученные величины  $F_{\text{проект.уст.}}$  и  $F_{\text{исп.уст.}}$  должны быть связаны соотношением:

$$F_{\text{проект.уст.}} < F_{\text{исп.уст.}} \quad (21)$$
$$0,281 \text{ м}^2 < 0,282 \text{ м}^2$$

Условие выполняется.

По рассчитанной величине  $F_{\text{проект.уст.}}$  можно сделать вывод о том, что используемый реактор с новым катализатором обеспечит тепловой режим процесса.

### **Вывод по расчетной части**

После определения необходимой поверхности теплообмена можно сделать вывод, что существующая установка из 3 реакторов дегидрирования способна работать с применяемым новым кальций цинковым катализатором, обеспечивая тепловой режим процесса.

## Заключение

В выпускной квалификационной работе была рассмотрена стадия дегидрирования циклогексанола цеха №22 предприятия ПАО «КуйбышевАзот» по получению циклогексанона. Проведя анализ применяемой технологической схемы, были выявлены недостатки, связанные с применением кальций цинкового катализатора, который не обладает достаточной удельной поверхностью, вследствие чего активность катализатора составляет 70%, а его селективность 95%.

Предложен вариант использования того же самого кальций цинкового катализатора, но с добавлением смеси терморасширенного графита и шунгита с соотношением 1:0,1. Проведя испытания на данном катализаторе в промышленных условиях, было выявлено, что он обладает достаточной удельной поверхностью и механической прочностью, вследствие чего активность катализатора составляет 93,6%, а его селективность 99,5%.

Согласно материальному балансу, новый катализатор увеличит количество получаемого циклогексанона на 2105,01 кг/ч на три агрегата. Следовательно, один агрегат будет вырабатывать циклогексанон в количестве 4362 кг/ч., вместо заявляемой мощности 3661 кг/ч, согласно регламенту цеха [23].

Согласно тепловому балансу, новый катализатор уменьшит тепловые потоки процесса дегидрирования, а именно подогрев исходных компонентов на 45%, вследствие чего тепло выходящих компонентов тоже снизится на 19%. Также следует отметить, что потери в окружающую среду уменьшатся на 14%.

Исходя из определения необходимой поверхности теплообмена, следует отметить, что существующая установка из 3 реакторов дегидрирования способна работать с применяемым новым кальций цинковым катализатором, обеспечивая тепловой режим процесса.

## Список используемой литературы и используемых источников

1. Арест-Якубович И.Л. и др. Производство капролактама для рабочих профессий. М.: НИИ ТЭХИМ. 1986.-100 с.
2. Бадриан А.С., Кокоулин Ф.Г., Овчинников В.И. и др. Производство капролактама. под ред. Овчинников В.И., Ручинский В.Р. М.: Химия, 1977. – 262 с.
3. Бобылев В. Н. Б72 Физические свойства наиболее известных химических веществ: Справочное пособие /РХТУ им. Д. И. Менделеева. – М., 2003.
4. Ванчурин В.И., Джумамухамедов Д.Ш., Попова Н.А. Термостабильный медьсодержащий катализатор с закрепленным активным компонентом на алюмокремнеземном носителе //Стекло и керамика. 2014. №12. с. 32-35.
5. Ванчурин В.И., Павлов Ю.Л., Петров А.Ю., Марачук Л. И., Караченко О.И., Дульнев А.В., Рудник Л.Д. Направленный синтез медного катализатора с наноструктурированным активным компонентом // Катализ в промышленности. 2016. №2. с.41-47.
6. Варгафтик Н. Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей / 2-е изд., доп. и перераб. – М.: Наука, 1972. – 721 с.
7. ГОСТ 24615-81 Циклогексанон технический. Технические условия.
8. ГОСТ 8253-79 Мел химический осажденный. Технические условия.
9. Краткая химическая энциклопедия. Ред. кол. И. Л. Кнунянц (отв. ред.) и др. М., «Советская Энциклопедия», Т.5 Т–Я. 1967. 1184 с.
10. Кулакова И. И., Лисичкин Г. В. Каталитическая химия. Часть 1. Основы катализа //Москва: МГУ им. МВ Ломоносова. – 2014.
11. Лысикова Е. А., Ванчурин В. И., Караченко О. И. Импортозамещающий катализатор для дегидрирования циклогексанола в циклогексанон //Успехи в химии и химической технологии. – 2017. – Т. 31. – №. 5 (186). – С. 79-81.



12. Макрушина Ю. А. Каталитическая система окисления циклогексана //Вестник магистратуры. – 2019. – №. 7-2. – С. 20.

13. Михеев М. А., Михеева И. М. Основы теплопередачи. Изд. 2-е, стереотип. М., «Энергия», 1977.

14. Патент № 2612216С1 Российская Федерация, МПК В01J 37/02 (2006.1), В01J 37/08 (2006.1), В01J 23/72 (2006.1), С07С 41/06 (2006.1). Способ приготовления медьсодержащего катализатора для дегидрирования циклогексанола в циклогексанон : № 2016108520 : заявл. 09.03.2016 : опубл. 03.03.2017/ Ванчуриh 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.

15. Патент № 2593206С1 Российская Федерация, МПК В01J 23/06 (2006.01), В01J 23/02 (2006.01), В01J 27/232 (2006.01), В01J 27/236 (2006.01), В01J 21/18 (2006.01), В01J 37/04 (2006.01), С07С 45/00 (2006.01), С07С 49/403 (2006.01). Катализатор для дегидрирования циклогексанола в циклогексанон и способ его получения : № 2015126384/04 : заявл. 01.07.2015 : опубл. 10.08.2016/ Поляков В. С., Ильин А. А., Поляков И. В., Ильин А. П., Киселев А. Е., Смирнов Н. Н.

16. Патент № 2642788С1 Российская Федерация, МПК В01J 23/80 (2006.01), В01J 23/86 (2006.01), В01J 23/885 (2006.01), В01J 23/04 (2006.01), В01J 37/04 (2006.01), С01В 3/16 (2006.01). Способ получения медьцинкхромалюминиевого катализатора : № 2016149025 : заявл. 13.12.2016 : опубл. 26.01.2018/ Шаркина В. И., Серегина Л. К., Щанкина В. Г.

17. Патент № 2717342С1 Российская Федерация, МПК С07С 45/39 (2006.01), В01J 27/185 (2006.01), В01J 37/04 (2006.01), В01J 37/08 (2006.01), С07С 49/403 (2006.01). Катализаторы на основе наночастиц для превращения циклогексанола в циклогексанон : № 2018114734 : заявл. 29.09.2016 : опубл. 23.03.2020/ ЛЕВИ, Алан Б., КИНАН., Скотт Р., РАДЖА, Роберт, ДЖИЛЛ, Арран М., ПОТТЕР, Мэттью Е., ВАН АСВЕГЕН, Сиван А.

18. Патент № 2723547С1 Российская Федерация, МПК С07С 27/10 (2006.01), С07С 29/48 (2006.01), С07С 45/27 (2006.01), С07С 31/135 (2006.01), С07С 49/303 (2006.01). Способ получения циклогексанона и циклогексанола : № 2019139738 : заявл. 04.12.2019 : опубл. 16.06.2020/ Ардамаков С. В., Герасименко А. В.

19. Полякова А. И., Оленев Л. М., Гараева Ф. Г. Научно-технический сборник ЦНИИТЭНефтехим, Нефтепереработка и нефтехимия, 1970, № 8, с. 7—9.

20. Процессы органического и нефтехимического синтеза. Ч.1.: метод. указ. к лабораторным занятиям для студентов, обучающихся по напр. 240100.62 «Химическая технология» / сост. И.В. Александрова; Филиал ТюмГНГУ в г. Тобольске. – Тюмень: Издательский центр БИК, ТюмГНГУ, 2014. – 32 с.

21. Сердюк Л. С., Сб. ГССД, Изд-во стандартов, №2, 1970, стр. 39; N 3, 1971, стр 16.

22. Технологические расчеты в проектировании химических установок : учебное пособие / Ю.И. Нейн, Н.П. Бельская ; под общ. ред. М.Ф. Костериной ; Министерство науки и высшего образования Российской Федерации, Уральский федеральный университет.—Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2021.— 166 с. : ил.—Библиогр.: с. 163–164.— 30 экз.—ISBN 978-5-7996-3240-3.—Текст : непосредственный. ISBN 978-5-7996-3240-3.

23. Технологический регламент химического цеха №22 ПАО «КуйбышевАзот», 2016 г.

24. ТУ 6-09-3676-77 Цинк гидроксид карбонат (5:62) 1-водный (инк углекислый основной).

25. ТУ 2231-034-07507908-2001 Натрий карбоксиметилцеллюлоза техническая.

26. ТУ 6-05-1857-78 Метилцеллюлоза водорастворимая.

27. ТУ 2169-001-73698942-2005 Порошок шунгитовый "Экофил" для резинотехнической и шинной промышленности.

28. ТУ 2573-001-91200348-2011 Набивка сальниковая графитовая.
29. Хуснутдинова, Г.Р. Промышленный катализ : учебное пособие для СПО / Г.Р. Хуснутдинова. – Нижнекамск : НХТИ ФГБОУ ВПО «КНИТУ», 2015. – 54 с.
30. Fridman V. Z., Davydov A. A. Dehydrogenation of cyclohexanol on copper-containing catalysts: I. The influence of the oxidation state of copper on the activity of copper sites //Journal of Catalysis. – 2000. – Т. 195. – №. 1. – С. 20-30.
31. Romero A. et al. Comparative dehydrogenation of cyclohexanol to cyclohexanone with commercial copper catalysts: Catalytic activity and impurities formed //Applied Catalysis A: General. – 2011. – Т. 392. – №. 1-2. – С. 19-27.
32. Rossini F. D. et al., Selected Values of Physical and Thermodynamic properties of Hydrocarbons and Related Compounds, NBS, Pittsburg, 1953.
33. Tangale N. P. et al. Dehydrogenation of cyclohexanol over Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts prepared with different precipitating agents //Applied Catalysis A: General. – 2013. – Т. 467. – С. 421-429.