

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)

Химическая технология органических и неорганических веществ

(профиль)

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА (БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА)

на тему Модернизация реакционного узла омыления эфиров в процессе производства
капролактама

Обучающийся

М. В. Королева

(Инициалы Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

к.х.н., доцент, И.В. Цветкова

(ученая степень, ученое звание, Инициалы Фамилия)

Тольятти 2024

Аннотация

Бакалаврскую работу выполнила: Королева Марина Владимировна.

Тема работы: Модернизация реакционного узла омыления эфиров в процессе производства капролактама.

Научный руководитель: к.х.н., доцент, Цветкова Ирина Васильевна.

Бакалаврская работа состоит из 54 страниц, 9 рисунков, 20 таблиц, использован 31 источник.

Объектом исследования является стадия омыления продуктов окисления, которая применяется в технологии получения циклогексанона окислением циклогексана для производства капролактама на ПАО «КуйбышевАзот».

Данная работа актуально, поскольку на стадии окисления циклогексана до циклогексанона невозможно предотвратить образование побочных продуктов, таких как эфиры и моно- и дикарбоновые кислоты. Стадия омыления эфиров необходима и требует оптимизации, она сказывается на количестве конечного продукта – капролактама.

В выпускной квалификационной работе рассмотрено предложение по замене каскада из трех реакторов на один и подбор оптимального перемешивающего устройства.

Проведены расчеты материального, теплового баланса стадии омыления, а также технологический расчет.

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

Abstract

Dissertation title: “Modernization of the reaction unit at the stage of saponification of esters in the process of caprolactam production”.

The thesis consists of an introduction, three chapters, conclusion, tables, flowcharts, list of used literature and sources, including foreign ones.

All three parts are aimed at improving the efficiency of the process of neutralization of esters from oxidate to obtain more numerical proluent cyclohexanone.

The key issue of the thesis work is the replacement of a cascade of three reactors with a single reactor and the replacement of the stirring device.

The aim of the work is to increase the yield of cyclohexanol by modernizing the reaction unit for saponification of esters

The thesis can be divided into several logically connected parts, which include: analysis of the operation of the cyclohexanone saponification reaction unit, justification of the necessity of the proposed modernization, selection of equipment for replacement, calculation of reactor dimensions and selection of the optimal device for circulation of the reaction mixture.

In conclusion, the data of design calculations are given. This work allows saving space on the industrial site and increasing the efficiency of ester neutralization.

In conclusion, we would like to emphasize that this work is relevant to increase the yield of cyclohexanone, to solve the problem of saving working space and effective carrying out of the process of neutralization of esters with obtaining more pure cyclohexanone and cyclohexanol. Also similar technological and constructive solutions can be used for reconstruction of other reaction units.

Содержание

Введение	5
I. Теоретическая часть.....	6
1. Теоретические основы процесса получения циклогексанона окислением циклогексана.....	6
1.1 Литературный обзор.....	6
1.2 Физико-химические основы процесса.....	8
1.3 Характеристика сырья и готовой продукции.....	12
1.4 Нейтрализация и омыление	16
1.5 Патентный поиск	18
II. Практическая часть.....	22
1.6 Описания существующей схемы омыления	22
1.7 Описание предлагаемой модернизация реакционного узла на стадии омыления	27
2 Расчетная часть.....	30
2.1 Материальный баланс стадии нейтрализации и омыления	30
2.2 Тепловой баланс реактора омыления	35
2.3 Технологический расчёт основного аппарата.....	39
3. Контроль за производством и управление технологическим процессом ...	44
Заключение	50
Список используемой литературы и используемых источников	51
Приложение А	54

Введение

«Жидкофазное окисление циклогексана является широко распространенным способом получения циклогексанола и циклогексанона основных полупродуктов синтеза капролактама. Внедрению этого процесса в промышленность предшествовали обширные исследования механизма и кинетики реакции окисления циклогексана, определения оптимальных условий ее протекания, влияния на нее различных факторов, в первую очередь температуры. Исследовались разные условия и также отрабатывались инженерные решения, связанные в основном с реакторным узлом» [18]. «Было предпринято много усилий для разработки новых катализаторов» [29].

На российском рынке капролактама сегодня три ведущих производителя: ПАО "Куйбышевазот" (более 50% рынка), Кемеровский КАО "Азот" и ООО "Щекиноазот". Эти предприятия являются крупнейшими производителями капролактама в странах СНГ. Кроме того, данная продукция экспортируется практически во все страны мира.

Получение циклогексанона окислением циклогексана - это начальное звено цепочки производства капролактама. Стадия омыления эфиров является промежуточной, входит в отделение ректификации.

Цель работы: увеличение выхода циклогексанола за счет модернизации реакционного узла омыления сложных эфиров.

Задачи:

1. Провести анализ получения циклогексанона в производстве капролактама на ПАО «КуйбышевАзот».
2. Рассмотреть действующую схему узла омыления сложных эфиров.
3. Представить вариант предлагаемой модернизации узла.
4. Провести расчет материального, теплового баланса стадии омыления.
5. Провести технологический расчет реактора и перемешивающего устройства.

I. Теоретическая часть

1. Теоретические основы процесса получения циклогексанона окислением циклогексана

1.1 Литературный обзор

«Капролакта́м является предшественником многих промышленных химических производств, таких как производство нейлона, пластмасс, лакокрасочной промышленности, синтез лизина и сшивание полиуретанов» [27].

Существует несколько способов получения капролактама из ароматического сырья, на рисунке 1 представлена схема.

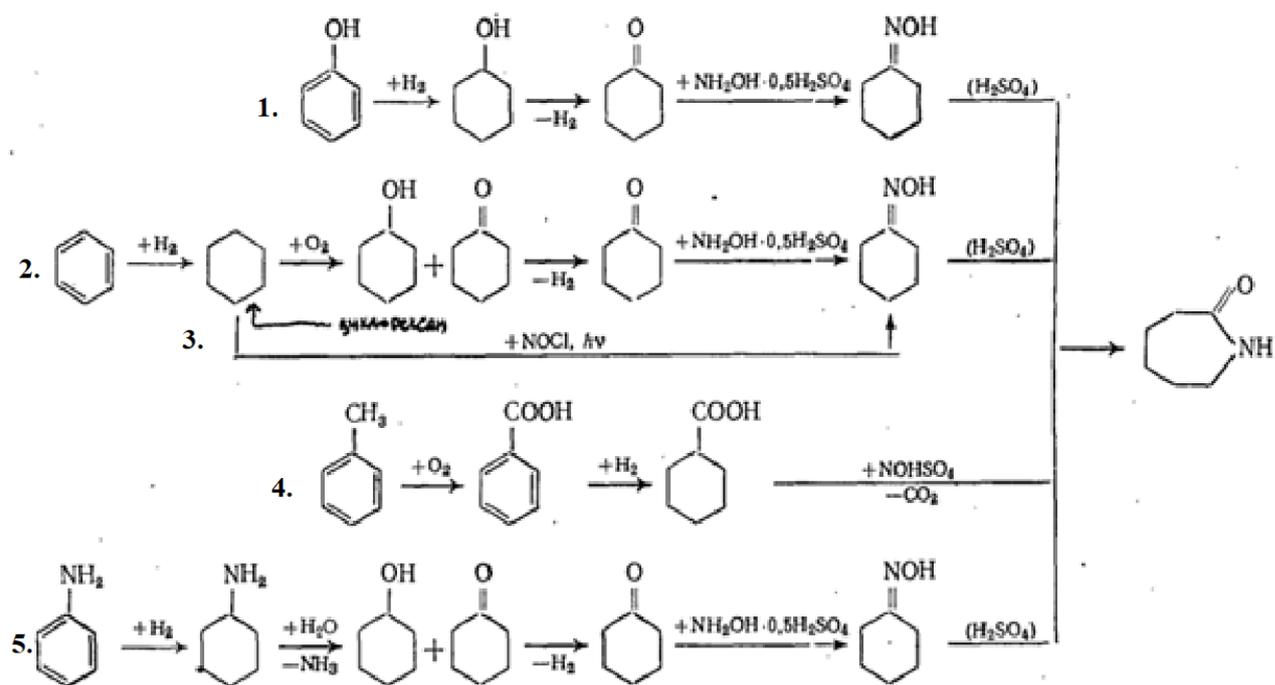


Рисунок 1 – Существующие схемы получения капролактама, основанные на использовании ароматического сырья

1 способ. Получение капролактама из фенола.

«Метод получения капролактама из фенола включает гидрирование фенола в циклогексанол в газовой фазе при 120-140 °С и 1-1,5 МПа, катализаторы процесса Pb/Al_2O_3 . Затем дегидрирование полученного продукта в циклогексанон и дальнейшую обработку как в методе синтеза бензола. Выход капролактама в расчете на фенол 86-88%» [18]. Данный способ является лучшим из представленных, но из-за низкого значения ПДК и высокой стоимости сырья, т. е. фенола, он не используется в промышленных масштабах.

2 способ. Синтез капролактама из бензола.

Наиболее распространен в промышленности метод синтеза капролактама из бензола.

«Систематические исследования процесса окисления циклогексана с целью получения из него циклогексанона, циклогексанола и адипиновой кислоты были начаты только в сороковых годах в связи с развитием промышленности синтетических волокон. До этого исследования представляли только теоретический интерес» [26].

Проводились многочленные исследования процесса окисления циклогексана различными способами. Наибольшее распространение получило окисление молекулярным кислородом. Второе место по количеству опубликованных работ занимает метод окисления циклогексана азотной кислотой. Работ, посвященных окислению циклогексана перманганатом калия и другими окислителями, а также окислению в газовой фазе, в электрическом разряде, значительно меньше.

«Одновременно исследовали методы некаталитического и каталитического окисления циклогексана. По аналогии с процессами окисления других углеводородов в качестве катализаторов были использованы соли металлов переменной валентности такие как кобальт, марганец, железо и др.» [18].

«Технологическая схема включает гидрирование бензола в циклогексан в присутствии Pb/Al_2O_3 или никель-хромового катализатора при 250-350 °С и 130-220 °С соответственно. Жидкофазное окисление циклогексана в циклогексанол в присутствии нафтената или стеарата кобальта. Получающийся циклогексанол превращают в циклогексанон путем дегидрирования. Превращение в оксим проводят действием избытка водного раствора сульфата гидроксилamina в присутствии щелочи. Завершающая стадия синтез капролактама, перегруппировкой Бекмана» [17].

3 способ. Фотохимический синтез капролактама.

«В основе фотохимического синтеза капролактама лежит гидрирование бензола в циклогексан, взаимодействие циклогексана с нитрозил хлоридом, изомеризацию циклогексаноноксима в капролактама и его очистку. Данный способ актуален в лабораторных условиях. В промышленных масштабах это не выгодно, так как необходимо специфическое оборудование, например, мощные лампы-излучатели. Это большие энергетические и финансовые затраты» [18].

4 способ. Получение капролактама из толуола.

«Толуольная схема получения капролактама включает окисление толуола в бензойную кислоту, ее гидрирование в циклогексанкарбоновую кислоту, нитрозирование с образованием капролактама» [18]. Недостатком этого способа является необходимость олеума с содержанием свободного серного гидроксида более 60%, это дорого и опасно.

5 способ. Получение капролактама из анилина.

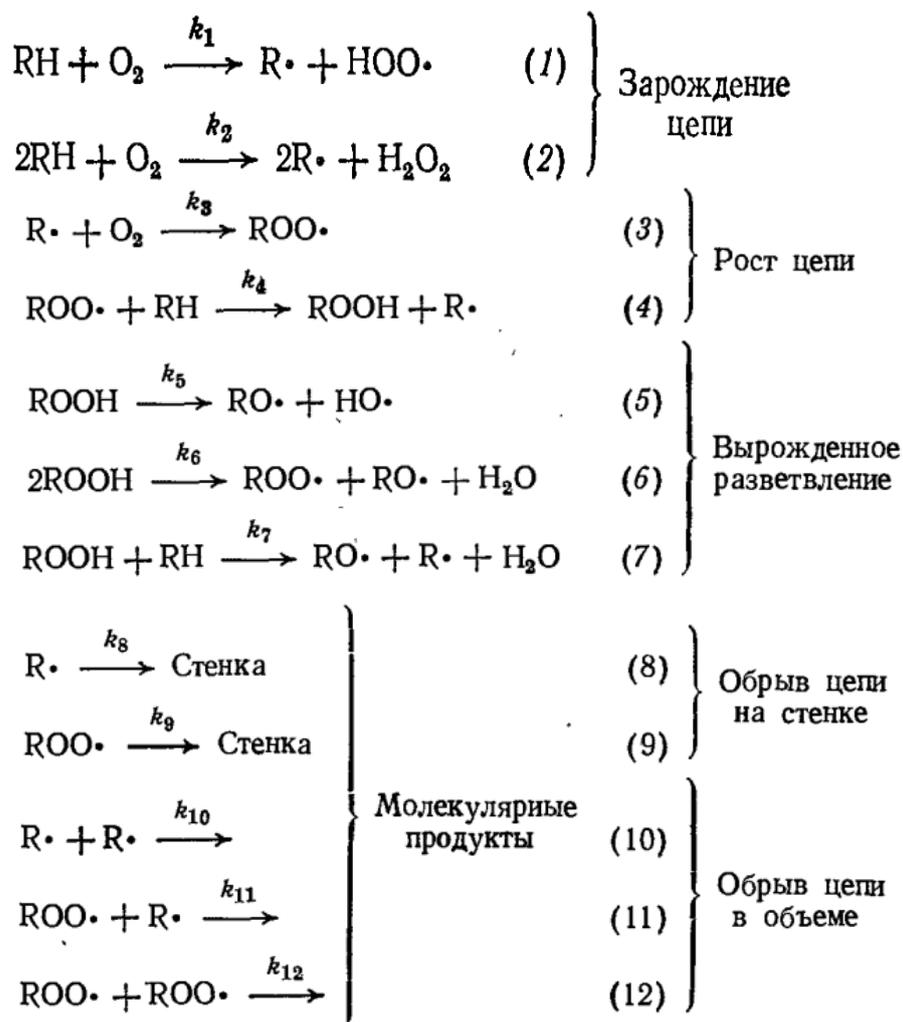
Данный способ не получил большой популярности, он экономически не выгоден, так как анилина нет в природе, его необходимо получать.

1.2 Физико-химические основы процесса

«Механизм и кинетика окисления углеводородов в жидкой фазе. Окисление углеводородов в жидкой фазе протекает по цепному механизму с

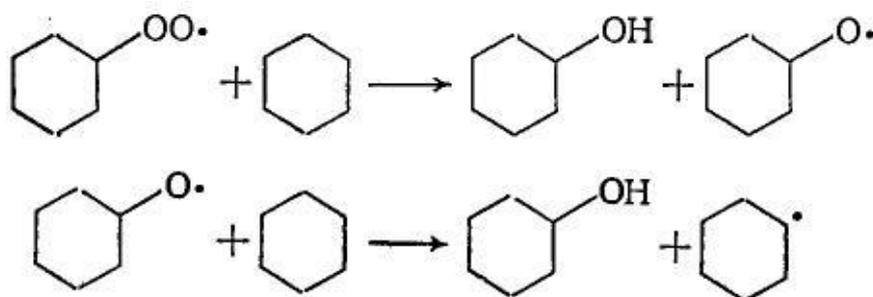
вырожденным разветвлением. Цепной механизм окислительных процессов оказывается наиболее энергетически выгодным, так как каждый из образующихся радикалов приводит к превращению многих молекул исходного вещества в кислородсодержащие соединения» [3].

«Схема процессов окисления состоит из четырех основных стадий: зарождение цепи, приводящее к образованию первичных свободных радикалов; продолжение цепи, включающее образование перекисных радикалов $ROO\cdot$ и промежуточной гидроперекиси $ROOH$; разветвление цепи в результате распада $ROOH$ на свободные радикалы - вырожденное разветвление; обрыв цепи, в частности, рекомбинация радикалов с образованием молекулярных продуктов» [3]. Ниже представлена схема реакции жидкофазного окисления циклогексана и других углеводородов в общем виде.



«Экспериментально установлено, что при каталитическом разложении гидроперекиси циклогексила можно получить спирт и кетон с выходами, близкими к количественному, причем 25-51 % циклогексанона образуется через циклогексанол, а остальное количество непосредственно разложением гидроперекиси. Превращение гидроперекиси циклогексила может происходить одновременно с образованием моно- и дикарбоновых кислот, например, адипиновой» [20].

До 50 % циклогексанола образуется из циклогексанона по следующим реакциям:



Основная часть циклогексанона образуется в результате вторичных процессов.

«В молекулах циклогексананола и циклогексанона связи, находящиеся по соседству с атомом кислорода, значительно ослаблены, поэтому эти соединения окисляются быстрее, чем исходный циклогексан. Данный фактор лимитирует (замедляет) продолжительность процесса окисления и степень превращения исходного циклогексана. Причем константа скорости окисления циклогексананола примерно в 30 раз ниже соответствующей константы для циклогексанона. Поэтому ускорение окисления и образование большей части побочных продуктов связано с превращениями циклогексанона в процессе окисления циклогексана» [12].

На рисунке 2 представлена последовательность превращения продуктов окисления циклогексана.

«Данные о влиянии температуры показывают, что оптимальными являются пределы температур 140 – 160 °С при 25 – 30 минут пребывания циклогексана в реакторе с учетом 10 – 15 % газонаполнения. В связи с тем, что количество побочных продуктов возрастает с ростом степени превращения циклогексана, степень превращения принимается низкой – 3,5-5 %. Остальные 94-95 % циклогексанона отгоняются из реакционной смеси и рециркулируются. Общий выход полезных продуктов составляет не менее 75 % от превращенного циклогексана» [20].

1.3 Характеристика сырья и готовой продукции

Готовой продукцией стадии получения циклогексанона окислением циклогексана в производстве капролактама являются: циклогексанон технический [7], циклогексанол технический.

«Циклогексанон. Химическая формула $C_6H_{10}O$. Бесцветная легко воспламеняющаяся жидкость, маслянистая, с ацетоново-мятным запахом. Слаборастворим в воде. ПДК - 30,0 мг/м³. Относится к 3 классу опасности по степени воздействия на организм» [13]. Требования к циклогексанону указаны в таблице 1.

Таблица 1 – Требования, применяемые к циклогексанону техническому

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

Для производства капролактама к циклогексанону предъявляются повышенные требования и показатели должны соответствовать нормам, указанным в таблице 2.

Таблица 2 – Требования, предъявляемые к циклогексанону на производстве

Наименование показателя	Норма
Массовая доля циклогексанона, % не менее	99,90
Массовая доля циклогексанола, % не более	0,05
Массовая доля гептанона-2, % не более	0,01
Массовая доля легколетучих, % не более	0,01
Массовая доля тяжелокипящих, % не более	0,01
Массовая доля воды, % не более	0,10
Перманганатный индекс, не более	20,0
Оптическая плотность, не более	0,10

В таблице 3 представлены физико-химические свойства циклогексанона (C₆H₁₀O).

Таблица 3 - Физико-химические свойства циклогексанона

Наименование показателей	Норма
Плотность при 20 °С	948,8 кг/м ³
Температура плавления	- 40,2 °С
Температура кипения	155,6 °С
Температура вспышки	40 °С
Плотность паров по воздуху	3,38
Растворимость циклогексанона в воде	
- при температуре 10 °С	10,5 %,
- при температуре 60 °С	6 %

«Циклогексанол. Химическая формула C₆H₁₁ОН. Бесцветная прозрачная маслянистая жидкость или бесцветные гигроскопические кристаллы с эфирикамфорным запахом. Слаборастворим в воде. ПДК – не определен. Относится к 3 классу опасности по степени воздействия на организм» [13]. Требования указаны в таблице 4.

Таблица 4 - Физико-химические свойства циклогексанола

Наименование показателей	Норма	
	Высший сорт	Первый сорт
Плотность при 25 °С, г/см ³	0,945±0,020	0,945±0,020
Массовая доля циклогексанола,%, не менее	95,0	85,0
Массовая доля примесей, %, не более, в том числе:	5,0	10,0
циклогексанона, % не более	4,0	9,0
Массовая доля воды, %, не более	0,1	0,5
Температура кипения при 760 мм рт. ст.	+161,1 °С	
Температура плавления	+24 °С	
Температура вспышки	+67 °С	

Сырье для стадии получения циклогексанона окислением циклогексана: «Циклогексан [6]. Химическая формула C₆H₁₂. Легко воспламеняющаяся жидкость с характерным эфирным запахом. В воде не растворим. Пары циклогексана с воздухом образуют взрывоопасную смесь. ПДК - 80,0 мг/м³. Относится к 4 классу опасности по степени воздействия на организм» [13]. Требования указаны в таблице 5.

Таблица 5 – Характеристика циклогексана

Наименование показателя	Норма
Плотность при температуре + 20 °С	778 кг/см ³
Температура плавления	+ 6,2...6,6 °С
Температура кипения при 760 мм рт. ст.	+ 80,75 °С
Температура самовоспламенения	+ 260 °С
Температура вспышки	- 18 °С
Пределы взрываемости паров в смеси с воздухом (объемная доля)	нижний - 1,2 % верхний - 10,6 %

«Катализатор – нафтенат кобальта. Твердая, размягчающаяся при нагревании масса темно-фиолетового цвета. Температура размягчения не менее 50 °С, содержание кобальта 10,5...13 % вес. Нафтенат кобальта трудногорюч, горит в сильном пламени, выделяя значительное количество копоти, невзрывоопасен. Хорошо растворим в циклогексане, ароматических углеводородах, нерастворим в воде и этиловом спирте. В процессе окисления применяется в виде слабого раствора катализатора в циклогексане, поэтому свойства его близки со свойствами циклогексана» [13].

«Натр едкий технический. ГОСТ 550664-2012, ГОСТ 11078-78, ТУ 2132-034-46696320-2006. Поступает из цеха №23 корпус 702. Химическая формула NaOH. Бесцветная или окрашенная жидкость. Представляет собой едкое вещество. ПДК – 0,5 мг/м³. Относится ко 2 классу опасности по степени воздействия на организм» [13].

«Азот газообразный. Поступает с ООО «Праксайр-Азот». Химическая формула N₂, бесцветный газ без запаха и вкуса. При обычных условиях не реагирует с металлом, газом. Не горюч и не поддерживает горения. Содержание азота в воздухе 78,0 % об.» [13].

«Водно-щелочной сток (адипаты натрия) – негорючая жидкость темно-коричневого цвета со слабым эфирным запахом. При температуре 100 °С превращается в вязкую массу. Имеет щелочную реакцию - содержание свободного едкого натра до 1,5 %; при хранении и использовании взрывоопасных концентраций не образует» [13].

«Водно-кислый сток (ВКС) – прозрачная жидкость с резким запахом, имеет кислую реакцию, представляет собой смесь кислот – капроновой, валериановой, пропионовой, уксусной, адипиновой» [13].

Плотность – 1,01...1,05 г/м³. Концентрация органических кислот 2...4 % вес.

Готовой продукцией отделения окисления является органический слой. В таблице 6 представлен его состав.

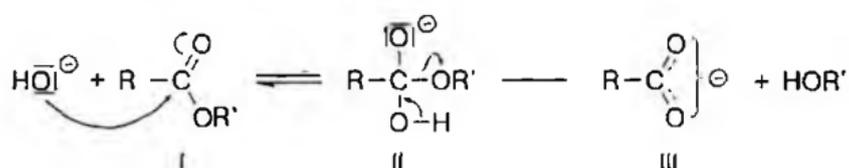
Таблица 6 – Состав органического слоя

Компонент	Процентное содержание
Циклогексан	15...40 %
Эфиры	н/б 1,5 %
Кислоты	н/б 0,5 %
Гидроперекись	н/б 0,3 %

1.4 Нейтрализация и омыление

«Реакционная смесь после реакторов окисления подвергается обработке водным раствором едкого натра. При этом одновременно происходят процессы нейтрализации кислот, разложение гидроперекиси и частичное омыление эфиров» [13]. При разложении гидроперекиси циклогексила получается дополнительное количество циклогексанона и циклогексанола, но заметного увеличения их содержания не наблюдается, так как параллельно с разложением гидроперекиси под действием щелочи протекает нежелательная реакция конденсации циклогексанона.

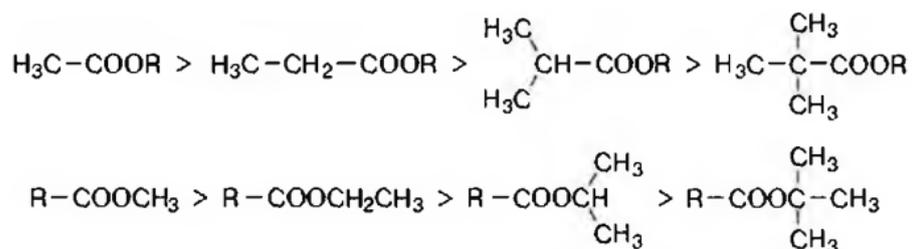
«Ниже приведен механизм гидролиза, катализируемого гидроксид-ионами, иначе омыление. Гидроксид-ион принимает участие в реакции как основание с большой нуклеофильностью и малым объемом, поэтому присоединяется к сложному эфиру значительно легче, чем вода:



Последняя стадия реакции (II→III) необратима, потому что в щелочной среде равновесие постоянно сдвинуто вправо, в сторону гидролиза» [2].

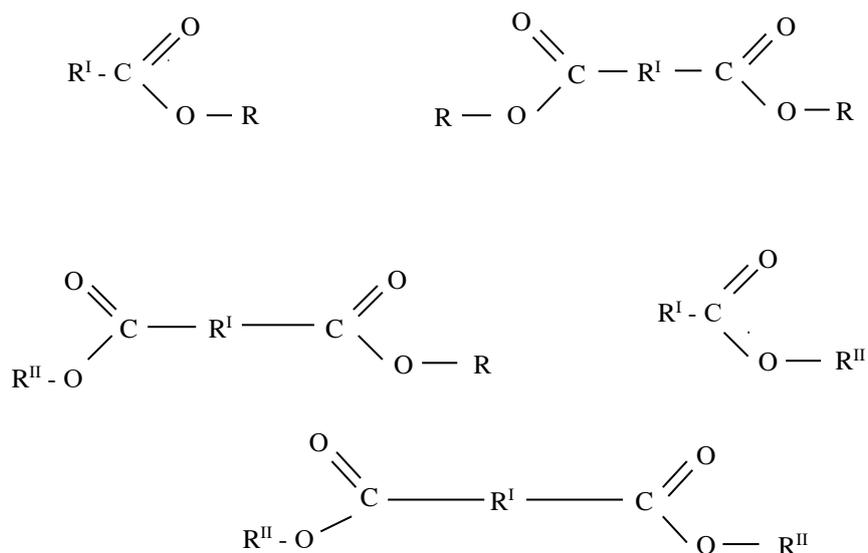
Из [30], [31] известно, что реакция щелочного гидролиза сложных эфиров описывается кинетическим уравнением второго порядка: первый порядок по концентрации эфира и первый порядок по концентрации гидроксильных ионов.

«Сложные эфиры в общем случае омыляются тем легче, чем легче они образуются, т. е. омыление, как и этерификация, сильно зависят от электрофильной активности карбонильной группы и от пространственных факторов. Так скорость омыления падает в следующих рядах:



В процессе окисления циклогексана в качестве побочных продуктов образуются: кислоты монокарбоновые (муравьиная, уксусная, пропионовая, масляная, валериановая) и дикарбоновые (глутаровая, адипиновая и другие), алифатические спирты жирного ряда (бутанол, пентанол и другие)» [2].

«Кислоты реагируют и с циклогексанолом, и с жирными спиртами с образованием различных сложных эфиров, например, циклогексилформиата, дициклогексиладипината и других» [13]. Весь комплекс образующихся сложных эфиров можно представить общими формулами:



Где R – углеродный остаток циклогексил – C₆H₁₁;

R^I - углеродный остаток карбоновых кислот;

R^{II} - углеродный остаток жирных спиртов.

«Для увеличения выхода полезных продуктов и предотвращения загрязнения целевых продуктов эфирами производится омыление последних щелочью» [28].



Реакция омыления других эфиров происходит аналогично.

«Таким образом при омылении образуются натриевые соли карбоновых кислот и спирты (циклогексанол или спирты жирного ряда). Натриевые соли карбоновых кислот экстрагируются технологическим конденсатом (они хорошо растворимы в воде) и отделяются от органических продуктов, которые в воде не растворяются. Водный слой выводится из системы, а органические продукты разделяются методом ректификации» [13].

1.5 Патентный поиск

При разработке метода оптимизации стадии омыления эфиров для увеличения выхода циклогексанола в производстве капролактама был произведен анализ технических решений с целью нахождения наиболее эффективных и экономических способов получения капролактама. Результаты патентного поиска представлены в таблице 7.

Таблица 7 – Патентный поиск

Предмет поиска (объект исследования)	Классификац ионный индекс патента	Заявитель (патентообладатель), Дата приоритета Дата публикации	Название изобретения Цель и сущность изобретения
1	2	3	4
Способ омыления сложных эфиров в производстве капролактама, установка для его осуществления, способ утилизации натриевых солей органических кислот и установка для его осуществления	Патент № RU 2 479 564 C1 МПК: C07C 29/09 C07C 45/80 B01D 9/00 B01J 19/00 F23G 7/04	Владелец патента: Открытое акционерное общество "Щекиноазот" (RU) Автор: Сокол Борис Александрович, Сурба Анатолий Константинович, Савош Эдуард Казимирович, Таракановский Игорь Викторович, Дульченко Григорий Иванович, Пугач Фёдор Владимирович. Начало действия: 2012.04.10 Публикация: 2013.04.20 Подача: 2012.04.10	«Изобретение относится к способу омыления сложных эфиров и к способу утилизации натриевых солей в производстве капролактама, а также к установкам для их осуществления. Способ омыления заключается в переработке реакционной жидкости, содержащей циклогексан, циклогексанон, циклогексанол, гидроперекись циклогексила, эфиры и органические кислоты, и включает дистилляцию реакционной жидкости, с отделением части оборотного циклогексана, смешивание кубовой жидкости с нейтрализующим агентом, нейтрализацию и омыление полученной смеси, с выделением органического слоя и водного раствора натриевых солей органических кислот, отгонку нейтрального циклогексана, осушку кетоно-спиртовой смеси, с выделением циклогексана и подачи его на стадию дистилляции нейтрального циклогексана, ректификацию осушенной кетоно-спиртовой смеси с выделением циклогексанона и термическое разложение натриевых солей органических кислот. Затем суммарный поток растворов натриевых солей органических кислот подают на термическое разложение с образованием плава кальцинированной соды состава 93-95% Na ₂ CO ₃ и 5-7% NaOH, который затем в виде раствора в концентрации 11-17% подают в качестве нейтрализующего агента на первую стадию омыления и нейтрализации. Установка для утилизации натриевых солей органических кислот снабжена узлом растворения плава соды, состоящим из двух секций с переливной перегородкой между ними, одна из секций соединена с узлом подачи химически очищенной воды и снабжена паровым барботером, а вторая - снабжена выходом раствора в усреднитель-накопитель с рециркуляцией избытка в узел растворения» [22].

Продолжение таблицы 7

Предмет поиска (объект исследования)	Классификационный индекс патента	Заявитель (патентообладатель), Дата приоритета Дата публикации	Название изобретения Цель и сущность изобретения
1	2	3	4
Способ получения циклогексанола	Патент № RU 2 705 581 C1 МПК: C07C 29/20 C07C 35/08	Владелец патента: Публичное акционерное общество "КуйбышевАзот" (RU) Авторы: Ардамаков Сергей Витальевич, Герасименко Александр Викторович. Начало действия: 2019.04.11 Публикация: 2019.11.08 Подача: 2019.04.11	«Настоящее изобретение относится к способу получения циклогексанола парофазным гидрированием фенола. Циклогексанол - промежуточный продукт для синтеза циклогексанона, который используется в производстве капролактама. Большинство способов получения циклогексанола гидрированием фенола относятся к жидкофазным процессам. Известен способ получения циклогексанола парофазным гидрированием фенола в присутствии никельхромового катализатора при температуре до 150°C и давлении 5-10 атм. При гидрировании фенола в циклогексанол основным побочным продуктом является циклогексанон, выход которого увеличивается при повышении температуры и снижении давления. Другими побочными продуктами являются циклогексен (за счет дегидратации циклогексанола), циклогексан и метан. Гидрирование проводят в трубчатом реакторе с никельхромовым катализатором в одной реакционной зоне при температуре 140-150°C и давлении 10-20 атм.» [23].
Способ получения циклогексанона	Патент № RU 2 768 141 C1 МПК: C07C 45/00 C07C 49/403	Владелец патента: Публичное акционерное общество "КуйбышевАзот" (RU) Автор: Канаев Сергей Александрович,	«Настоящее изобретение относится к способу получения циклогексанона дегидрированием циклогексанола в присутствии катализатора, содержащего оксид цинка, при повышенной температуре путем пропускания паров циклогексанола через трубное пространство, содержащее катализатор и обогреваемое дымовыми газами, полученными при сжигании природного газа в токе воздуха. При этом используют катализатор состава (мас.%): оксид меди (II) 23-33, оксид цинка 23-33, оксид марганца (II) 0,6-1,5, оксид алюминия остальное, процесс проводят в интервале температур 220-270°C, подаваемый на сжигание воздух предварительно нагревают за счет тепла

Продолжение таблицы 7

Предмет поиска (объект исследования)	Классификационный индекс патента	Заявитель (патентообладатель), Дата приоритета Дата публикации	Название изобретения Цель и сущность изобретения
1	2	3	4
		Герасименко Александр Викторович, Аникушин Сергей Александрович. Начало действия: 2021.01.18 Публикация: 2022.03.23 Подача: 2021.01.18	отходящего парогазового потока продуктов реакции. Дымовые газы подают противотоком к циклогексанолу, а используемый в процессе катализатор перед его применением фракционируют с получением двух фракций частиц: фракции мелких частиц с размером частиц ~5 мм, которую располагают в начале трубного пространства, считая по направлению движения парогазового потока реагента и продуктов реакции, и фракции крупных частиц с размером частиц ~10 мм, которую располагают в трубном пространстве после фракции мелких частиц, считая по направлению движения парогазового потока реагентов и продуктов реакции. Предлагаемый способ позволяет значительно снизить энергозатраты при одновременном достижении высоких показателей по степени конверсии циклогексанола и выходу целевого продукта - циклогексанона.»[25].
Способ получения циклогексанона и циклогексанола	Патент № RU 2 723 547 C1 МПК: C07C 27/10 C07C 29/48 C07C 45/27 C07C 31/135 C07C 49/303	Владелец патента: Публичное акционерное общество "КуйбышевАзот" (RU) Автор: Ардамаков Сергей Витальевич, Герасименко Александр Викторович. Начало действия: 2019.12.04 Публикация: 2020.06.16 Подача: 2019.12.04	«Изобретение относится к способу получения циклогексанона и циклогексанола, которые являются полупродуктами в синтезе капролактама. Способ заключается в жидкофазном окислении циклогексана при температуре 130-160°C и давлении 9-15 атм в присутствии в качестве катализатора раствора нафтената кобальта с концентрацией 0,1-0,006 мас.% в расчете на кобальт в четырехсекционном барботажном реакторе с вводом катализатора в первую по ходу движения технологического потока секцию барботажного реактора. При этом в качестве катализатора используют раствор нафтената кобальта в циклогексаноне и/или циклогексаноле, а процесс проводят при дополнительном введении бромида натрия во вторую, третью и четвертую секции реактора при мольном отношении [бромид натрия]:[нафтенат кобальта], равном 1:5-1:10. Предлагаемый способ позволяет увеличить селективность процесса по циклогексанону и циклогексанолу до 96,5%.» [24].

Рассмотрение патентной документации позволяет сделать вывод о том, что производство циклогексанола и циклогексанона окислением циклогексана играет важную роль в современной химической технологии. Стадия омыления эфиров важна, как так она повышает выход циклогексанола, что позволяет повысить производительность капролактама.

Вывод к I части: На основании литературного обзора в процессе окисления циклогексана образование циклогексанона и циклогексанола термодинамически обусловлено. Часть циклогексанола тратится на образование побочных продуктов – сложных эфиров. Стадия омыления эфиров способствует возврату циклогексанола в процесс. За счет дегидрирования анола можно увеличить выход анона.

II. Практическая часть

1.6 Описание существующей схемы омыления

«Отделение ректификации предназначено для проведения процессов омыления органического слоя, экстракции солей органических кислот из омыленного органического слоя и разделения омыленного органического слоя на циклогексан, циклогексанон, циклогексанол, спиртовую фракцию и X-масло» [13].

Разделение омыленного органического слоя происходит в ректификационных колоннах, после чего циклогексанол ректификат отправляется на дегидрирование для увеличения выхода циклогексанона.

На рисунке 4 представлена технологическая схема стадии омыления эфиров, которая реализована на ПАО «КуйбышевАзот» [16].

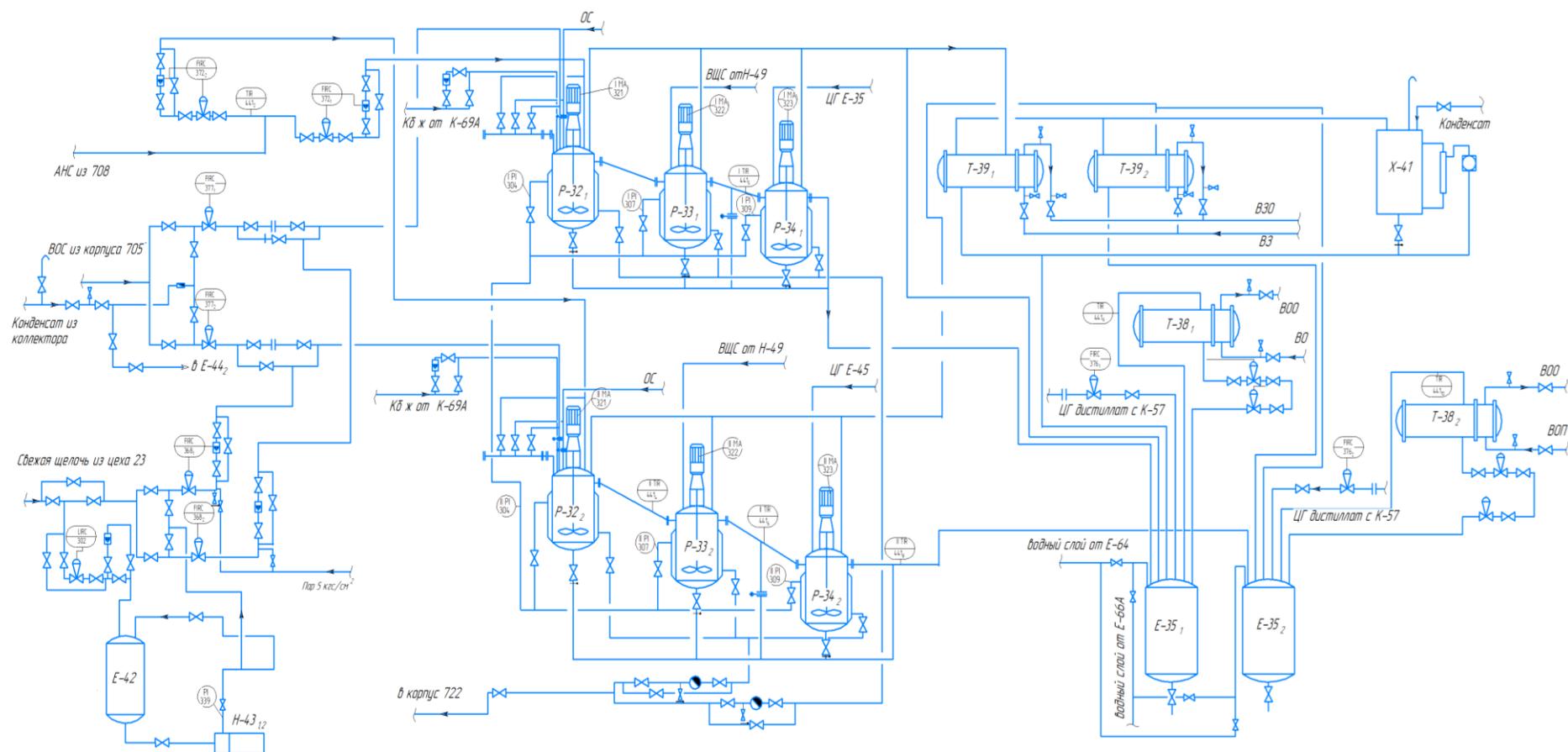


Рисунок 4 – Технологическая схема стадии омыления продуктов окисления

На стадию омыления эфиров поступают:

- Продукты окисления циклогексана после предварительной отгонки основного количества циклогексана (кубовый продукт колонны К-20) следующего состава – таблица 8.

Таблица 8 – Продукты окисления циклогексана

Наименование компонента	Массовая доля в %
Циклогексан	20,03
Анон	30,75
Анол	46,12
Спирты	0,22
Эфиры	1,43
Кислоты	0,02
Тяжелокипящие	1,43

- Продукты дегидрирования циклогексанола корпуса 707 следующего состава – таблица 9.

Таблица 9 – Продукты окисления циклогексана

Наименование компонента	Массовая доля в %
Анол	27,74
Анон	68,43
Легкокипящие	0,98
Циклогексан	0,88
Тяжелокипящие	1,98

- Водно-органический слой - дистиллят колонны отгонки циклогексанона и циклогексанола из водно-щелочных и кислых стоков поз. К-43 отделения окисления циклогексана кор. 705.

- Кубовая жидкость колонны К-69А.

Кубовый продукт колонн поз. К-20 А, Б, охлаждается в теплообменнике поз. Т-30 до температуры не более 65 °С, выдается в емкости поз. Е-01_{1,2} корп. 708.

Органический слой из емкостей поз. Е-01_{1,2} корп. 708 подаётся в ректора омыления поз. Р-32_{1,2}. Схемой предусмотрена возможность подачи органического слоя с колонн поз. К-20А,Б непосредственно в реактора омыления, минуя Т-30 и Е-01.

В продуктах окисления, кроме циклогексанона и циклогексанола, содержатся эфиры, дициклогексил, дианон и другие производные продуктов окисления циклогексана.

«С целью стабилизации щелочного режима в линию водно-органического слоя в реактора омыления поз. Р-32_{1,2} предусмотрена подача конденсата с теплового пункта производства (корп.722) цеха № 25 и 25-44 %-ного раствора едкого натра» [15].

При отсутствии в кубовой жидкости колонны поз. К-69 А продуктов, требующих омыления и экстракции схемой предусмотрена возможность выдачи кубовой жидкости колонны поз. К-69А в емкость поз. Е-45.

«Омыление эфиров производится в 3-х каскадно расположенных реакторах поз. Р-32_{1,2}, Р-33_{1,2}, Р-34_{1,2} при температуре 83-95 °С и давлении не более 0,01 МПа (0,1 кгс/см²), давление в реакторах поддерживается уровнем в гидрозатворе поз. Х-41» [13].

«Реактор омыления представляет собой цилиндрический аппарат с рубашкой, снабженный мешалкой пропеллерного типа. Заданная температура в реакторах омыления поддерживается регулировкой подачи греющего пара с давлением Р=0,5 МПа (5 кгс/см²) и температурой 143 °С в рубашке» [15].

«Омыление эфиров производится 25-44 %-ным раствором едкого натра, подаваемого насосом поз. Н-43_{1,2} из сборника поз. Е-42 или непосредственно с базисного склада цеха №23, минуя сборник поз.Е-42, в линию водно-органического слоя для поддержания концентрации едкого натра. При

отсутствии или недостаточном расходе водно-органического слоя из корпуса 705 схемой предусмотрена подача в линию водно-органического слоя конденсата из теплопункта корпуса 722 в количестве до 4 м³/ч с температурой не более 90 °С. Количество подаваемого едкого натра определяется, исходя из необходимости поддержания массовой доли свободной щелочи в водном слое после смесителя поз. Р-35 в пределах 2-6 %» [13].

«Реакционная смесь из первого по ходу реактора омыления поз. Р-32_{1,2} по переливному трубопроводу поступает во второй реактор омыления поз. Р33_{1,2}; из второго – в третий реактор поз. Р-34_{1,2}. Суммарное время пребывания смеси в трех реакторах омыления при максимальной нагрузке составляет не менее 60 минут. Из реактора поз. Р-34_{1,2} реакционная смесь самотеком поступает в смеситель поз. Р-35_{1,2}, в который добавляется циклогексан-дистиллят колонны поз. К-57 с целью лучшего отделения в экстракционных колоннах поз. К-44_{1,2,А} органического слоя от водного. В смеситель поз. Р-35_{1,2} также поступает самотеком водный слой из дистиллятной емкости поз. Е-64 колонны поз. К-57 и водный слой из дистиллятной емкости поз. Е-60А колонны К-57А» [13].

«Циклогексанон и циклогексанол хорошо растворяются в циклогексане (экстрагируются), вода в циклогексане практически нерастворима. Поэтому в экстракторах поз. К-44_{1,2}, К-44А вода, с растворенными в ней натриевыми солями, в основном адипиновой кислоты, отделяется от органического слоя, состоящего из раствора циклогексанона и циклогексанола в циклогексане» [13].

При концентрации циклогексана в органической фазе емкости поз. Е-55_{1,2} ниже 30 % часть циклогексанона и циклогексанола переходит в водную фазу (до 6 % мас.), что приводит к потерям целевых продуктов и появляется вероятность проскока водной эмульсии (в результате плохого разделения водной и органической фаз в экстракторах К-44) в емкость Е-45, что ухудшает показатели готового продукта (индекс, оптическая плотность).

Заданное количество циклогексана, подаваемого из разделительного сосуда поз. Е-64 насосом поз. Н-66 поддерживается автоматически постоянным регулятором расхода, исходя из необходимости поддержания массовой доли циклогексана в органическом слое из смесителя поз. Р-35_{1,2} в пределах 30-50 %.

Перемешивание жидкости достигается циркуляцией с помощью насоса поз. Н-36_{1,2,3}. Заданная в смесителе температура 58÷62 °С поддерживается автоматически с помощью взаимодействующих клапанов, установленных один на линии подачи части циркулирующих продуктов через выносной холодильник поз. Т-38_{1,2} насосом поз. Н-36_{1,2,3} в смеситель поз. Р-35_{1,2}, а второй – на перепускной линии от насоса Н-36_{1,2,3} в смеситель поз. Р-35.

«Пары циклогексана и воды из реакторов поз. Р-32_{1,2}, Р-33_{1,2}, Р-34_{1,2} и смесителя поз. Р-35_{1,2} поступают в конденсаторы поз. Т-39_{1,2}, охлаждаемый захоложенной водой. Жидкость из конденсаторов возвращается в смеситель поз. Р-35_{1,2}, а газовая фаза через гидрозатвор поз. Х-41 с высотой гидравлического затвора 1000 мм вод. ст., выводится в атмосферу» [13].

Уровень в смесителе поддерживается постоянным автоматическим выводом реакционной смеси с помощью насоса поз. Н-36_{1,2,3} в экстракционные колонны поз. К-44_{1,2}, а затем в экстракционную колонну поз. К-44А.

1.7 Описание предлагаемой модернизация реакционного узла на стадии омыления

1. Предложена замена каскада из трех реакторов на один, расчет его габаритов и скорости перемешивания реакционной смеси исходя из материальных потоков.

Достоинства:

- увеличение выхода циклогексанола и соответственно циклогексанона;
- увеличение свободного пространства на промплощадке за счет сокращения оборудования;

- облегчение обслуживания данной установки;
- сокращение трат на ежегодные технические осмотры.

2. Рассмотрено перемешивание реакционной массы двумя способами: насосом и мешалкой. Циркуляция в обоих случаях имеют свои преимущества.

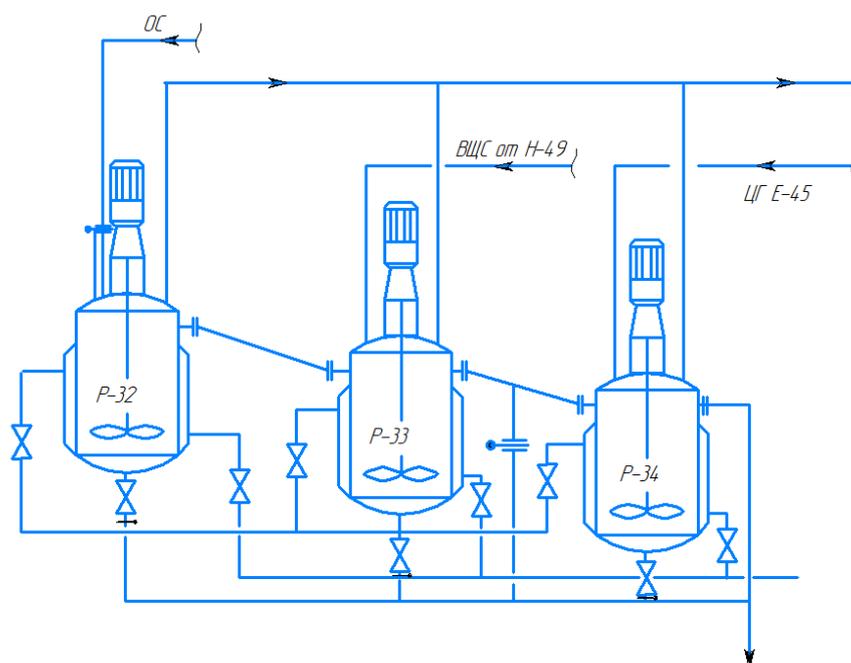
Преимущества циркуляции насосом:

- уменьшение вибрационной нагрузки (вибрационная нагрузка способствует нарушению химической защиты);
- облегчение ремонтных работ (при поломке мешалки необходима остановка технологического процесса, а при поломке насоса, в работу можно подключить резервный насос).

Преимущества циркуляции мешалкой:

- подходит для циркуляции больших объемов;
- обеспечивает равномерное перемешивание всей реакционной массы;
- способствует равномерному распределению тепла в реакторе, не допуская образование горячих точек и обеспечивая стабильные условия реакции.

На рисунках 5 представлен реакционный узел стадии омыления эфиров до модернизации, в таблице 10 представлены его параметры.



P-32, P-33, P-34 – реактора омыления; ОС – органический слой; ВЩС – водно-щелочной слой; ЦГ - циклогексан

Рисунок 5 – Каскад реакторов омыления на ПАО «КуйбышевАзот»

Таблица 10 – Параметры реакционного узла

Параметры	Показатель
Емкость, м ³	6,3
Количество аппаратов в одной нитке	3
Диаметр аппарата, мм	1800
Высота аппарата, мм	3400
Диаметр пропеллера мешалки, мм	500
Число оборотов мешалки, об/мин	180
Мощность электродвигателя, кВт	13

2 Расчетная часть

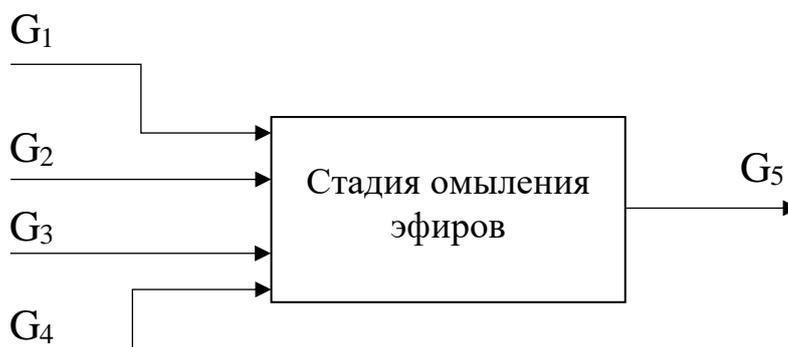
2.1 Материальный баланс стадии нейтрализации и омыления

Материальный баланс составлен на данных из постоянного технического регламента на ПАО «КуйбышевАзот». Процесс разделения продуктов окисления циклогексана и дегидрирования циклогексанола протекает в следующей последовательности:

- а) омыление эфиров;
- б) экстракция солей;
- в) разгонка смеси.

«Стадии экстракции и разгонки осуществляются без протекания химических превращений, поэтому материальный баланс рассчитан для стадии омыления эфиров. Стадия омыления предназначена для разложения эфиров органических кислот, которые способны загрязнять основные продукты (циклогексанон и циклогексанол) на стадии экстракции и ректификации. В результате взаимодействия эфиров и небольшого количества органических кислот образуются спирты и соли карбоновых кислот» [20].

На рисунке 6 представлена схема материальных потоков.



G_1 – водно-органический слой из корп. 705; G_2 – органический слой из корп. 705; G_3 – свежая щелочь на омыление; G_4 – куб колонны поз. К-69А G_5 – водно-органический слой с омыления

Рисунок 6 – Схема материальных потоков

Исходные данные [20]:

В таблицах 11, 12, 13, 14 приведены потоки, поступающие на стадию омыления.

Таблица 11 - Водно-органический слой из корп. 705, G₁

Компонент	кг/ч	% масс.
Циклогексанон	17,09	0,34
Циклогексанол	25,63	0,50
Вода	5057,01	99,16
Итого	5099,73	100,00

Таблица 12 - Органический слой из корп. 705, G₂

Компонент	кг/ч	% масс.
Циклогексан	2081,60	20,03
Циклогексанон	3195,13	30,75
Циклогексанол	4792,69	46,12
Спирты	23,01	0,22
Кислоты	2,53	0,02
Эфиры	148,25	1,43
Тяжелокипящие	148,25	1,43
Итого	10391,46	100,00

Таблица 13 - Свежая щёлочь на омыление, G₃

Компонент	кг/ч	% масс.
Вода	375,79	52,50
Гидроксид натрия	340,00	47,50
Итого	715,79	100,00

Таблица 14 - Куб колонны поз. К-69А, G₄

Компонент	кг/ч	% масс.
Циклогексанон	1034,68	76,70
Циклогексанол	285,99	21,20
Спирты	26,98	2,00
Тяжелокипящие	1,35	0,10
Итого	1349,00	100,00

Молекулярные массы компонентов:

$$M_{\text{ЦГ}} = 84 \text{ кг/кмоль};$$

$$M_{\text{H}_2\text{O}} = 18 \text{ кг/кмоль};$$

$$M_{\text{АНОН}} = 98 \text{ кг/кмоль};$$

$$M_{(\text{CH}_2)_4(\text{COOH})_2} = 146 \text{ кг/кмоль};$$

$$M_{\text{АНОЛ}} = 100 \text{ кг/кмоль};$$

$$M_{(\text{CH}_2)_4(\text{COONa})_2} = 190 \text{ кг/кмоль}.$$

$$M_{\text{NaOH}} = 40 \text{ кг/кмоль};$$

$$M_{(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OOC})(\text{CH}_2)_4(\text{COOH})_2} = 228 \text{ кг/кмоль}.$$

1. Определим общий приход компонентов из всех потоков.

$$G_{\text{ЦГ}} = 2081,60 \text{ кг/ч};$$

$$G_{\text{АНОН}} = 17,09 + 3195,13 + 1034,68 = 4246,90 \text{ кг/ч};$$

$$G_{\text{АНОЛ}} = 25,63 + 4792,69 + 285,99 = 5104,31 \text{ кг/ч};$$

$$G_{\text{СПИРТЫ}} = 23,01 + 26,98 = 49,99 \text{ кг/ч};$$

$$G_{\text{КИСЛОТЫ}} = 2,53 \text{ кг/ч};$$

$$G_{\text{ЭФИРЫ}} = 148,25 \text{ кг/ч};$$

$$G_{\text{H}_2\text{O}} = 5057,01 + 375,79 = 5432,80 \text{ кг/ч};$$

$$G_{\text{NaOH}} = 340,00 \text{ кг/ч};$$

$$G_{\text{ТЯЖЕЛ}} = 148,25 + 1,35 = 149,60 \text{ кг/ч}.$$

2. Пусть 100% образующихся кислот – дикарбоновая (адипиновая кислота).

Нейтрализация адипиновой кислоты:



Количество расходуемой щелочи:

$$G_{\text{NaOH}} = \frac{2,53 \cdot 2 \cdot 40}{146} = 1,38 \frac{\text{кг}}{\text{ч}};$$

$$F_{\text{NaOH}} = \frac{1,38}{40} = 0,0345 \frac{\text{кмоль}}{\text{ч}}.$$

Количество образующегося адипата натрия:

$$G_{\text{ад.н.}} = \frac{2,53 \cdot 190}{146} = 3,29 \frac{\text{кг}}{\text{ч}};$$

$$F_{\text{ад.н.}} = \frac{3,29}{190} = 0,0173 \frac{\text{кмоль}}{\text{ч}}.$$

Количество образующейся воды:

$$G_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{2,53 \cdot 2 \cdot 18}{146} = 0,62 \frac{\text{кг}}{\text{ч}};$$

Общий расход щелочи (100%) на нейтрализацию и омыление:

$$\Sigma G_{NaOH} = 52,02 + 1,38 = 53,40 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$$

Расход 25%-ной щелочи:

$$G_{NaOH} = \frac{53,40}{0,25} = 213,60 \frac{\text{кг}}{\text{ч}};$$

$$F_{NaOH} = \frac{213,60}{40} = 5,34 \frac{\text{кмоль}}{\text{ч}}$$

В том числе воды:

$$G_{H_2O} = 213,60 - 53,40 = 160,20 \text{ кг/ч.}$$

Непрореагировавшая щелочь:

$$G_{NaOH} = 340,00 - 53,40 = 286,60 \text{ кг/ч.}$$

Образовалось воды:

$$G_{H_2O} = 5432,80 + 12,23 = 5445,03 \text{ кг/ч.}$$

Таблица 15 – Материальный баланс стадии омыления

Приход			Расход		
Компонент	кг/ч	%	Компонент	кг/ч	%
Водно-органический слой из корп. 705, G ₁			Водно-органический слой с омыления, G ₅		
Циклогексанон	17,09	0,34	Циклогексан	2081,60	11,86
Циклогексанол	25,63	0,50	Циклогексанон	4246,90	24,19
Вода	5057,01	99,16	Циклогексанол	5166,33	29,43
Итого	5099,73	100,00	Спирты	49,99	0,28
Органический слой из корп. 705, G ₂			Легкокипящие	3,1	0,02
Циклогексан	2081,60	20,03	Тяжелокипящие	149,60	0,85
Циклогексанон	3195,13	30,75	Вода	5445,03	31,02
Циклогексанол	4792,69	46,12	Гидроксид натрия	286,60	1,63
Спирты	23,01	0,22	Соли органических кислот	126,83	0,72
Кислоты	2,53	0,02	Итого	17555,98	100,00
Эфиры	148,25	1,43			
Тяжелокипящие	148,25	1,43			
Итого	10391,46	100,00			

Продолжение таблицы 15

Приход			Расход					
Компонент	кг/ч	%	Компонент	кг/ч	%			
Свежая щёлочь на омыление, G ₃								
Вода	375,79	52,50						
Гидроксид натрия	340,00	47,50						
Итого	715,79	100,00						
Куб колонны поз. К-69А, G ₄								
Циклогексанон	1034,68	76,70						
Циклогексанол	285,99	21,20						
Спирты	26,98	2,00						
Тяжелокипящие	1,35	0,10						
Итого	1349,00	100,00						
Всего	17555,98					Всего	17555,98	

2.2 Тепловой баланс реактора омыления

Исходные данные [21]:

Температура в реакторе – 95 °С.

Температура органического слоя 110 °С (поток 2).

Температура дистиллята колонны отгонки органики из отделения окисления 90 °С (поток 1).

Температура щелочи 30 °С (поток 3).

Температура абсорбента (циклогексан и продукты дегидрирования) 100°С (поток 4).

Уравнение теплового баланса реактора:

$$Q_1 + Q_2 = Q_3 + Q_4 + Q_5, \quad (4)$$

где Q₁– теплота реакции, кДж;

Q₂ - тепловой поток исходных компонентов на входе в реактор омыления, кДж;

Q₃ – тепло теплоносителя (греющий пар), кДж;

Q₄ - тепловой поток реакционной массы на выходе из аппарата, кДж;

Q₅ - тепловые потери, кДж.

1. Расчёт количества тепла, выделившегося во время реакции, Q_1 :

$$Q_1 = \Delta G \cdot q_p, \quad (5)$$

где ΔG - масса омыленного кислого циклогексилового эфира адипиновой кислоты, кг; q_p – теплота реакции, кДж. В [21] $q_p = 511$ ккал/кг.

$$q_p = 511 \text{ ккал/кг} = 2139,45 \text{ кДж/кг.}$$

$$Q_1 = (148,25 - 0) \cdot 2139,45 = 317173,46 \text{ кДж/ч,}$$

2. Тепловой поток компонентов на входе и выходе из реактора (Q_2 и Q_3) рассчитывается по формуле:

$$Q_2 = G_i \cdot C_{p_i} \cdot T_i, \quad (6)$$

где C_{p_i} – массовая теплоемкость компонента, кДж/кг·К; T_i – температура потока, К.

В таблице 16 представлены значения теплоемкостей компонентов на входе и выходе из реакционного узла [4], [18].

Таблица 16 – Массовые теплоемкости компонентов

Компонент	C_p , кДж/кг·К				
	Поток 1 (363 К)	Поток 2 (383 К)	Поток 3 (303 К)	Поток 4 (373 К)	Поток 5 (368 К)
Циклогексан		3,295			2,890
Анон	2,426	2,562		2,494	2,441
Анол	2,678	2,829		2,735	2,734
Вода	4,205		4,178		4,214
NaOH			2,200		2,200

На входе:

Поток 1

$$Q_{\text{анон}} = 17,09 \cdot 2,426 \cdot 363 = 15050,10 \text{ кДж/ч,}$$

$$Q_{\text{анол}} = 25,63 \cdot 2,678 \cdot 363 = 24915,28 \text{ кДж/ч,}$$

$$Q_{\text{H}_2\text{O}} = 5057,01 \cdot 4,205 \cdot 303 = 6443212,30 \text{ кДж/ч.}$$

Поток 2

$$Q_{\text{цг}} = 2081,60 \cdot 3,295 \cdot 383 = 2626947,97 \text{ кДж/ч,}$$

$$Q_{\text{анон}} = 3195,13 \cdot 2,562 \cdot 383 = 3135208,53 \text{ кДж/ч,}$$

$$Q_{\text{анол}} = 4792,69 \cdot 2,829 \cdot 383 = 5192913,16 \text{ кДж/ч.}$$

Поток 3

$$Q_{\text{NaOH}} = 340,0 \cdot 2,20 \cdot 303 = 226644,0 \text{ кДж/ч,}$$

$$Q_{\text{H}_2\text{O}} = 375,79 \cdot 4,178 \cdot 303 = 475725,34 \text{ кДж/ч.}$$

Поток 4

$$Q_{\text{анон}} = 1034,68 \cdot 2,494 \cdot 373 = 962523,48 \text{ кДж/ч,}$$

$$Q_{\text{анол}} = 285,99 \cdot 2,735 \cdot 373 = 291754,13 \text{ кДж/ч.}$$

$$Q_2 = \sum Q_i, \quad (7)$$

$$Q_2 = 15050,10 + 24915,28 + 6443212,30 + 2626947,97 + 3135208,53 + 5192913,16 \\ + 226644,0 + 475725,34 + 962523,48 + 291754,13 = 19394894,29 \text{ кДж/ч.}$$

На выходе:

Поток 5

$$Q_{\text{цг}} = 2081,60 \cdot 2,89 \cdot 368 = 2213823,23 \text{ кДж/ч,}$$

$$Q_{\text{анон}} = 4246,90 \cdot 2,441 \cdot 368 = 3814939,31 \text{ кДж/ч,}$$

$$Q_{\text{анол}} = 5166,33 \cdot 2,734 \cdot 368 = 519706,61 \text{ кДж/ч,}$$

$$Q_{\text{H}_2\text{O}} = 5445,0 \cdot 4,214 \cdot 368 = 8443844,64 \text{ кДж/ч,}$$

$$Q_{\text{NaOH}} = 286,60 \cdot 4,19 \cdot 368 = 41015,07 \text{ кДж/ч.}$$

$$Q_5 = \sum Q_i, \quad (8)$$

$$Q_4 = 2213823,23 + 3814939,31 + 519706,61 + 8443844,64 + 41015,07 = \\ 15033328,86 \text{ кДж/ч.}$$

3. Потери тепла составляют 3 % $Q_{\text{приход}}$.

$$Q_6 = 0,03 \cdot \sum Q_1 + Q_2. \quad (9)$$

$$Q_6 = 0,03 \cdot (317173,46 + 19394894,29) = 591362,03 \text{ кДж/ч.}$$

4. Расчет тепла греющего пара:

$$Q_3 = (Q_1 + Q_2) - (Q_4 + Q_5), \quad (10)$$

$$Q_3 = (317173,46 + 19394894,29) - (15033328,86 + 591362,03) = 4087376,86 \text{ кДж/ч.}$$

Таблица 17 – Тепловой баланс реактора омыления

Приход	кДж/ч	%	Расход	кДж/ч	%
Теплота реакции, Q ₁	317173,46	1,60	Тепло теплоносителя (греющий пар), Q ₃	4087376,86	20,74
Q ₂ - тепловой поток исходных компонентов на входе в реактор омыления, кДж;	19394894,29	98,40	Тепловой поток реакционной массы на выходе из аппарата, Q ₄	15033328,86	76,26
			Тепловые потери, Q ₅	591362,03	3,00
Итого	19712067,75	100	Итого	19712067,75	100

2.3 Технологический расчёт основного аппарата

Расчет габаритов аппарата [9].

Объемный расход реагентов:

$$V_{\tau} = \frac{G_{\text{см}}}{\rho_{\text{см}}}, \quad (11)$$

где $G_{\text{см}}$ – расход исходного сырья ($G_{\text{см}} = 17555,98$ кг/ч);

$\rho_{\text{см}}$ – плотность исходной смеси ($\rho_{\text{см}} = 1106,9$ кг/м³);

$$V_{\tau} = \frac{17555,98}{1106,9} = 15,86 \frac{\text{м}^3}{\text{ч}} = 0,00441 \frac{\text{м}^3}{\text{с}}.$$

Объем реакционной смеси:

$$V_p = V_{\tau} \cdot \tau = 15,86 \cdot 1 = 15,86 \text{ м}^3,$$

где τ – время пребывания реакционной смеси, ч.

Объем реактора:

$$V = \frac{V_p}{\Psi} = \frac{15,86}{0,65} = 24,38 \text{ м}^3 \sim 25, \text{ м}^3,$$

где Ψ – коэффициент заполнения аппарата, равный.

Максимальная загрузка аппарата:

$$V_{\text{max}} = 25 \cdot 0,65 = 16,25 \text{ м}^3,$$

что на 3 % больше от исходной загрузки в каскаде.

В таблице 18 представлены стандартные параметры реактора [8].

Таблица 18 – Параметры реактора

Параметр	Показатель
Номинальный объем V , м ³	25
Для полого аппарата	
Внутренний диаметр аппарата D , мм	2600
Высота корпуса H , мм	3850
Для аппарата с мешалкой	
Внутренний диаметр аппарата D , мм	2400
Высота корпуса H , мм	5780
Площадь аппарата, м ²	46,3

Подбор перемешивающего устройства [1], [5], [11].

Мешалка [19].

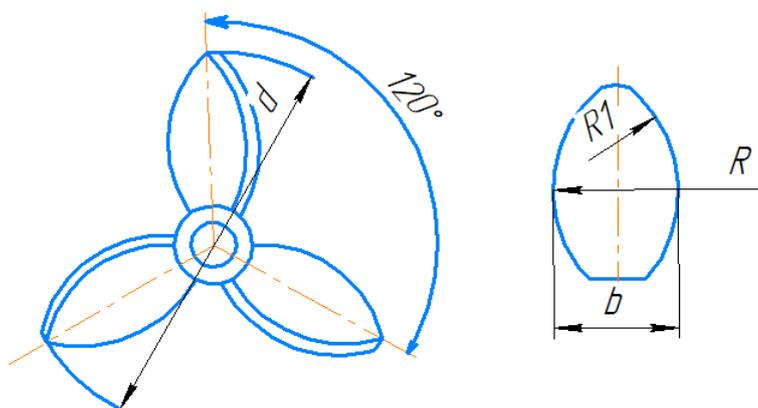
Для перемешивания реакционной массы предложено взять пропеллерную трехлопастную мешалку.

Отношение внутреннего диаметра аппарата к диаметру мешалки (D/d) в пределах от 2,0 до 6,0.

Диаметр номинальной мешалки:

$$d_m = (0,25 \div 0,3) \cdot D = (0,25 \div 0,3) \cdot 2,4 \sim 0,8 \text{ м.}$$

На рисунке 7 представлен эскиз мешалки.



$$b = 0,22 \cdot d = 0,22 \cdot 800 = 176; R = 0,4 \cdot d = 0,4 \cdot 800 = 320; R_1 = 0,064$$

Рисунок 7 – Эскиз мешалки винтового типа

Из ГОСТ 20680-75 Аппараты механические с перемешивающими устройствами вертикальные при номинальном объеме аппарата 25 м³:

- предел мощностей приводов – от 3,0 до 90 кВт;
- предел угловых скоростей выходного вала привода – от 5 до 490 об/мин.

Расчет поверхность теплообмена

$$F = \frac{Q}{k \cdot \Delta t}, \quad (12)$$

где Q – тепловая нагрузка равна, $Q_4 = 1480403,77$ кДж/ч.

Δt – средняя разность температур, °С:

$$\Delta t = 143 - 95 = 48 \text{ °С};$$

k - коэффициент теплопроводность, кДж/м² час °С.

$$k = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_1} + \frac{\sigma}{\lambda_c} + \frac{1}{\alpha_2} + r_{\text{загр}}} \quad (13)$$

где α_1 – частный коэффициент теплоотдачи от конденсирующегося пара к стенке, 41868 кДж/м²час°С; $r_{\text{загр}}$ – термическое сопротивление слоя загрязнений, 0,00005 м²час°С/кДж; σ – толщина стенки реактора, 0,006 м; λ_c – теплопроводность нержавеющей стали, 62,802 кДж/м час °С; α_2 – частный коэффициент теплоотдачи от стенки к перемешиваемой смеси, кДж/м²час°С [21].

$$\alpha_2 = \frac{\lambda}{D} \cdot c \cdot Re^m \cdot Pr^{0,33} \cdot \left(\frac{\eta_m}{\eta_w}\right)^{0,14}, \quad (14)$$

где λ – средняя теплопроводность реакционной смеси при $t = 95^\circ\text{C}$ равна 1,2267 кДж/м² час °С; D - диаметр аппарата, м; Pr – критерий Прандтля для температуры 95°С равен 3,16; Re – критерий Рейнольдса; η_m – абсолютная вязкость жидкости при 95 °С равна 1,45 кг/м. час; η_w – абсолютная вязкость жидкости при температуре стенки 110 °С равна 1,21 кг/м. час; $c = 0,36$; $m = 0,67$ [21].

$$Re = \frac{60 \cdot n \cdot d_m^2 \cdot \gamma}{\eta_m} = \frac{60 \cdot 200 \cdot 0,8^2 \cdot 878}{1,45} = 4650372,$$

где γ – средний удельный вес реакционной смеси при 95 °С, кг/м³ [21]; n – число оборотов мешалки в минуту (приняли 200 об/мин).

$$\alpha_2 = \frac{1,2267}{2,6} \cdot 0,36 \cdot 4650372^{0,67} \cdot 3,16^{0,33} \cdot \left(\frac{1,45}{1,21}\right)^{0,14} = 7467,87 \text{ кДж/м}^2 \text{ час } ^\circ\text{С}.$$

$$k = \frac{1}{\frac{1}{41868} + \frac{0,006}{62,802} + \frac{1}{7467,87} + 0,00005} = 3296,74 \text{ кДж/м}^2 \text{ час } ^\circ\text{С}, \text{ тогда}$$

$$F = \frac{1480403,77}{3296,74 \cdot 48} = 9,35, \text{ м}^2.$$

Определение мощности, затрачиваемой на перемешивание.

Из графика зависимости критерия мощности от критерия Рейнольдса $K_N = f(Re)$ определим K_N [19].

Для пропеллерной мешалки $K_N = 0,9$

Мощность, потребляемая пропеллерной мешалкой

$$N = K_N n^3 \rho_c d_M^5 = 0,9 \cdot 3,33^3 \cdot 1106,9 \cdot 0,8^5 = 12054 \text{ Вт} = 12 \text{ кВт}$$

Насос [9], [10], [14].

Расчет полного напора насоса:

$$H = H_T + \frac{p}{\rho g} + h_{BC} + h_H, \quad (15)$$

где давление в резервуаре $p = 10000 \text{ Па}$;

геометрическая высота подъема жидкости $H_T = 10 \text{ м}$;

гидравлическое сопротивление трубопроводов:

- всасывающего $h_{BC} = 9 \text{ м}$;

- нагнетающего $h_H = 10 \text{ м}$.

$$H = 10 + \frac{10000}{1106,9 \cdot 9,81} + 9 + 10 = 30,0 \text{ м}.$$

Из расчета мешалки скорость реакционной массы равна:

$$w = \frac{Re \cdot \eta_m}{d_3 \cdot \rho} = \frac{4650372 \cdot 1,24}{2,6 \cdot 1106,9} = 2003 \text{ м/ч} = 0,55 \text{ м/с}.$$

Подача насоса равна

$$Q = \frac{\pi D^2}{4} \cdot w = \frac{\pi \cdot 2,6^2}{4} \cdot 2003 = 10634,51 \text{ м}^3/\text{ч} = 2,95 \text{ м}^3/\text{с},$$

Полезной мощности центробежного насоса рассчитывается по формуле:

$$N = \frac{Q \cdot \rho \cdot g \cdot H}{\eta \cdot 1000}, \quad (16)$$

где N – мощность, потребляемая насосом, кВт; Q – подача насоса, $\text{м}^3/\text{с}$; ρ – плотность перекачиваемой жидкости, $\text{кг}/\text{м}^3$; g – ускорение свободного падения, $\text{м}/\text{с}^2$; η – общий КПД насоса, долг ед.

Примем $\eta = 0,6$, тогда:

$$N = \frac{2,95 \cdot 1106,9 \cdot 9,81 \cdot 30,0}{0,6 \cdot 1000} = 1601,65 \text{ кВт}.$$

Насос, соответствующий расчетным данным неэкономичен, поэтому в качестве перемешивающего устройства выбрана мешалка. На рисунке 8 представлен модернизированный реакционный узел.

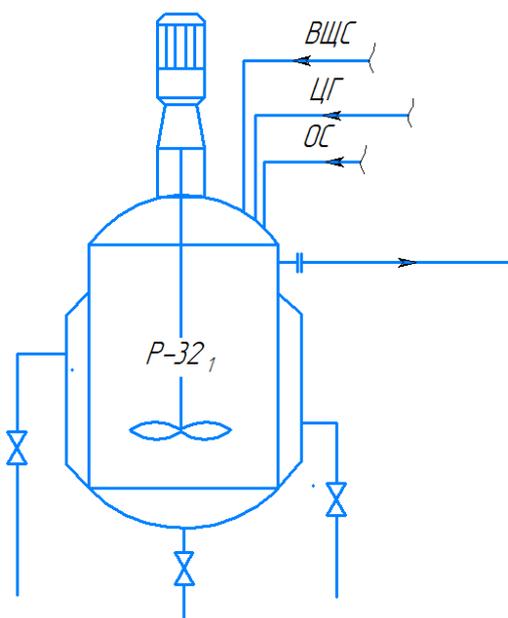


Рисунок 8 – Реактор с мешалкой

В Приложение А представлена схема стадии нейтрализации с модернизированным реакционным узлом

3. Контроль за производством и управление технологическим процессом

В таблицах 19 и 20 представлены данные по контролю за технологическим процессом [13].

Таблица 19 – Технологический контроль производства

Наименование стадии, процесса, места измерения параметра или отбора проб	Контролируемый параметр	Норма, единица измерения	Частота и способ контроля
1	2	3	4
Холодильник поз. Т-30	Температура органического слоя после холодильника Поз. TIR-305/12	От 20 до 65 °С	Периодические показания, регистрация на ЦПУ
Реактор омыления поз. Р-32/1,2	Расход оргслоя в реактор Поз. FIRC-370/1,2 Дистанционное управление клапаном на линии оргслоя в реактор Поз. FHC-370/1,2	не нормируется	Показания по вызову, регистрация на ЦПУ, Автоматическое регулирование Дистанционное регулирование, управление на ЦПУ
	Расход водно-органического слоя в реактор Поз. FIR-377/1,2	От 0 до 4 м ³ /ч	Показания по вызову, регистрация на ЦПУ
	Расход продуктов дегидрирования в реактор омыления Поз. FIRC-372/1,2 Дистанционное управление клапаном на линии подачи продуктов дегидрирования в реактор поз. FHC-372/1,2	не нормируется	Показания по вызову, регулирование, регистрация на ЦПУ, Дистанционное регулирование, управление на ЦПУ
	Давление пара в рубашке реактора Поз. PI-304/1,3	Не более 0,5 МПа (5,0 кгс/см ²)	Контроль по месту
	Температура в реакторе омыления Поз. TIR-441/3,4	От 83 до 92 °С	Показания по вызову, регистрация на ЦПУ
Реактор омыления поз. Р-33/1,2	Давление пара в рубашке реактора Поз. PI-307/1,2	Не более 0,5 МПа (5,0 кгс/см ²)	Контроль по месту
	Температура в реакторе омыления Поз. TIR-441/5,6	От 83 до 92 °С	Показания по вызову, регистрация на ЦПУ

Продолжение таблицы 19

Наименование стадии, процесса, места измерения параметра или отбора проб	Контролируемый параметр	Норма, единица измерения	Частота и способ контроля
1	2	3	4
Реактор омыления поз. Р-34/1,2	Давление пара в рубашке реактора Поз. PI-309/1,2	Не более 0,5 МПа (5,0 кгс/см ²)	Контроль по месту
	Температура в реакторе омыления Поз. TIR-441/7,8	От 83 до 92 °С	Показания по вызову, регистрация на ЦПУ
Емкость поз. Е-35/1,2	Расход возвратного циклогексана в емкость Поз. FIRC-376/1,2	От 0 до 10 м ³ /ч	Показания по вызову, регистрация, регулирование на ЦПУ
	Температура в емкости Поз. TIRC-346/1,2	От 58 до 62 °С	Показания по вызову, регистрация, регулирование на ЦПУ
	Уровень в емкости Поз. LIRC-347/1,2	От 20 до 80 %	Показания по вызову, регистрация, регулирование на ЦПУ
Центробежный насос поз. Н-36/1,2,3	Давление на нагнетании Поз. PI-340/1,2,3	От 0,2 до 0,6 МПа (от 2,0 до 6,0 кгс/см ²)	Контроль по месту
Холодильник поз. Т-38/1,2	Температура реакционной смеси на выходе из холодильника Поз. TIR-441/9,10	От 20 до 62 °С	Показания по вызову, регистрация на ЦПУ
Сборник едкого натрия поз. Е-42	Уровень в сборнике Поз. LIRC-302	от 20 до 80 %	Показания по вызову, регистрация регулирование на ЦПУ
Центробежный насос поз. Н-43/1,2	Давление на нагнетании насоса Поз. PI-339/1,2	От 0,25 до 0,6 МПа (от 2,5 до 6,0 кгс/см ²)	Контроль по месту
Экстракционная колонна поз. К-44/1,2,А	Трубопровод конденсата на К-44/1,2,А Расход Поз. FIRC-351/1,2,3	От 0,5 до 3,5 м ³ /ч	Показания по вызову, регистрация регулирование на ЦПУ
	Уровень раздела фаз Поз. I,II,III LIRC-350	От 20 до 80 %	Показания по вызову, регистрация регулирование на ЦПУ
Емкость Е-45	Уровень в емкости Поз. LIRC-348	От 20 до 80 %	Показания по вызову, регистрация, регулирование на ЦПУ
Емкость поз. Е-45/А	Уровень водно-щелочного слоя в усреднителе Поз. LIR-363	От 20 до 80 %	Показания по вызову, регистрация на ЦПУ

Продолжение таблицы 19

Наименование стадии, процесса, места измерения параметра или отбора проб	Контролируемый параметр	Норма, единица измерения	Частота и способ контроля
1	2	3	4
Центробежный насос поз. Н-46/1,2	Давление на всасе насоса Поз. PIA _L -376/1.2	От 0,03 до 0,16 МПа (0,3 - 1,6 кгс/см ²)	Непрерывные показания по месту
	Давление на нагнетании Поз. PI-346/1,2	От 0,4 до 0,6 МПа Р мин. 0,4 МПа (4 - 6 кгс/см ²)	Контроль по месту
	Трубопровод нагнетания насосов Н-346/1,2 Расход органического слоя Поз. FIR-037	От 0 до 50 м ³ /ч	Показания по вызову, регистрация на ЦПУ
Холодильник поз. Т-47/1,2	Температура конденсата после холодильника Поз. TIR-441/11,12	От 20 до 62 °С	Показания по вызову, регистрация на ЦПУ
Центробежный насос поз. Н-49/1,2,3,4 Трубопровод водно-щелочного слоя в отделение окисления копр. 705	Расход водно-щелочного слоя в корпус 705 Поз. FIRC-374/1,2	От 2,0 до 8,0 м ³ /ч	Показания по вызову, регистрация регулирование на ЦПУ
	Давление на нагнетании насоса Поз. PI-345/1,2,3,4	От 0,4 до 0,6 МПа (от 4,0 до 6,0 кгс/см ²)	Контроль по месту
Трубопровод водно-щелочного раствора в корпус 705	Плотность водно-щелочного слоя Поз. QIRC-301/1,2	от 1,05 до 1,05 г/см ³	Показания по вызову, регистрация регулирование на ЦПУ
Трубопровод органического слоя на границе установки (ректификационная колонна поз. К-57)	Температура органического слоя в трубопроводе Поз. TIR-001	От 20 до 65 °С	Показания по вызову, регистрация на ЦПУ
	Давление в трубопроводе Поз. PIR-001	От 3 до 10 бар	Показания по вызову, регистрация на ЦПУ
	Расход органического слоя в колонну Поз. FIRC-001	От 15560 до 71590 кг/ч	Показания по вызову, регистрация регулирование на ЦПУ
Помещение омыления эфиров к.706а отм. 6.00 м	Массовая доля циклогексанона в помещении насосной Поз. QS ^H A ^H -304	от 5 до 20 % НКПВ	Непрерывный анализ воздушной среды

Таблица 20 - Аналитический контроль

Наименование стадии, технологического процесса, место отбора проб	Контролируемый параметр	Норма, единица измерения	Частота и способ контроля	Кто контролирует
1	2	3	4	5
Трубопровод продуктов окисления, поступающих из корп.705 или из корп.708 в реактор омыления Q-301	Массовая доля циклогексана	Не более 35 %	По требованию Хроматографический	Лаборант ОТК
	Массовая доля кислот	Не более 0,5 %	По требованию Титриметрический	Лаборант ОТК
	Массовая доля гидроперекисей	Не более 0,3 %	По требованию Титриметрический	Лаборант ОТК
Трубопровод свежей щелочи, подаваемой из сети Q-303	Массовая гидроокиси натрия	25 - 44 %	По требованию Титриметрический	Лаборант ОТК
Трубопровод реакционной жидкости после реактора омыления поз. Р-332 Органический слой Q-307	Массовая доля эфиров	Не нормируется	По требованию Титриметрический	Лаборант ОТК
Трубопровод реакционной смеси после смесителя поз. Е-35 1/2 Q-304	Водный слой: массовая доля свободной щелочи	2 - 6 %	2 раза в смену Титриметрический	Лаборант ОТК
	Органический слой: массовая доля эфиров	Не более 0,2 %	По требованию Титриметрический	Лаборант ОТК
	Органический слой: массовая доля циклогексана	от 30 до 50 %	1 раз в смену Хроматографический	Лаборант ОТК
	Массовая доля адипата натрия (натриевых солей органических кислот в пересчёте на адипаты натрия)	Не более 0,01 %	По требованию Потенциометрический	Лаборант ОТК
Трубопровод органического слоя после экстрактора поз. К-44 Q-305	Массовая доля адипата натрия (натриевых солей органических кислот в пересчёте на адипаты натрия)	Не более 0,01 %	1 раз в сутки Потенциометрический	Лаборант ОТК
	Массовая доля эфиров	Не более 0,2 %	1 раз в сутки Титриметрический	Лаборант ОТК
	pH	Не менее 9,0 ед	1 раз в сутки Потенциометрический	Лаборант ОТК

Продолжение таблицы 20

Наименование стадии, технологического процесса, место отбора проб	Контролируемый параметр	Норма, единица измерения	Частота и способ контроля	Кто контролирует
1	2	3	4	5
	Массовая доля циклогексана	от 30 до 50 %	По требованию Хроматографический	Лаборант ОТК
	Массовая доля спиртов	1,3 - 1,8 %	По требованию Хроматографический	Лаборант ОТК
	Массовая доля тяжелокипящих	Не более 0,55 %	По требованию Хроматографический	Лаборант ОТК
	Массовая доля воды	Не более 3,5 %	По требованию Метод Дина-Старка	Лаборант ОТК
Трубопровод водно-щелочного слоя после экстрактора поз. К-44/1,2 (после добавления свежей щелочи) Q-306/1,2	Массовая доля гидроокиси натрия	6 - 10 %	По требованию Титриметрический	Лаборант ОТК
	Массовая доля адипата натрия (натриевых солей органических кислот в пересчёте на адипаты натрия)	Не нормируется	1 раз в сутки Потенциометрический	Лаборант ОТК
Трубопровод дистиллата колонны К-57 Ап-321/1	Массовая доля: циклогексанона и циклогексанола	В сумме не более 0,2 %	1 раз в смену Хроматографический	Лаборант ОТК
Трубопровод щелочи, подаваемой в мерник	Массовая доля гидроокиси калия	Не менее 25 %	По требованию Титриметрический	Лаборант ОТК
Трубопровод выдачи конденсата из корпуса 706А в корпус 722 Ап-8	Общая жесткость	Не более 5 мкг-экв/дм ³	По требованию Титриметрический	Лаборант ОТК
	Общая щелочность	Не более 85 мкг-экв/м ³	По требованию Титриметрический	Лаборант ОТК
	рН	Не менее 8,5 ед.рН	По требованию Потенциометрический	Лаборант ОТК
	Удельная электропроводность при 25 °С	Не более 8,0 мкСм/см	По требованию Кондуктометрический	Лаборант ОТК
	Массовая концентрация общего железа в пересчёте на Fe ³⁺	Не более 70 мкг/дм ³	По требованию Фотоколориметрический	Лаборант ОТК

Продолжение таблицы 20

Наименование стадии, технологического процесса, место отбора проб	Контролируемый параметр	Норма, единица измерения	Частота и способ контроля	Кто контролирует
1	2	3	4	5
Содержание горючих газов в трубопроводах, аппаратах и в воздухе производственных помещений при проведении огневых работ	Объемная доля: общих горючих (окись углерода, метан, водород)	Отсутствие	По требованию Хроматографический	Лаборант ОТК
Содержание горючих газов в трубопроводах, аппаратах и в воздухе производственных помещений при проведении газоопасных работ	Объемная доля кислорода	от 20 до 21 % об	По требованию Хроматографический	Лаборант ОТК
	Массовая концентрация циклогексана	Не более 80 мг/м ³	По требованию Хроматографически	Лаборант ОТК
	Массовая концентрация циклогексанона	Не более 30 мг/м ³	По требованию Хроматографически	Лаборант ОТК
	Массовая концентрация циклогексанола	Не нормируется	По требованию Хроматографически	Лаборант ОТК

Вывод ко II части: По расчетным данным предложен аппарат с номинальным объемом аппарата 25 м³, диаметром 2400 мм, высотой 5780 мм и коэффициентом заполнения 0,65. В качестве перемешивающего устройства выбрана мешалка с диаметром лопасти 800 мм и мощностью привода 12 кВт. Исходя из данного расчета, при необходимости можно увеличить поток реакционной массы на 3 %.

Заключение

В представленной работе был изучен технологический процесс получения циклогексанона на производстве капролактама (предприятие ПАО «КуйбышевАзот»).

Предложена модернизации реакционного узла омыления продуктов окисления циклогексана в процессе производства капролактама.

Данная стадия необходима, так как увеличивает количество циклогексанона за счет гидролиза побочных продуктов - сложных эфиров и влияет на качество конечного продукта. Модернизацией предусматривается замена каскада из трех реакторов на один и установка мешалки для циркуляции реакционной смеси.

Составлен материальный стадии омыления эфиров. Рассчитаны перемешивающие устройства: циркулирующий насос и мешалка. Показано преимущество использования мешалки. Рассчитан тепловой баланс реактора омыления.

Рассчитаны габариты реактора омыления и подобрана мешалка: номинальный объем – 25 м³; высота – 5780 мм; диаметр аппарата – 2400 мм; площадь поверхности – 46,3 м²; диаметр мешалки – 800 мм, мощность мешалки 12 кВт.

Предлагаемая модернизация стадии омыления эфиров позволяет увеличить загрузку аппарата на 3 % при необходимости.

Список используемой литературы и используемых источников

1. Айнштейн В. Г., Захаров М. К. и др. Общий курс процессов и аппаратов химической технологии. Под редакцией Айнштейна В. Г. М.: Логос; Высшая школа, 2002, Книга 1. - 912 с.
2. Беккер, Х. Органикум / Х. Беккер, Р. Беккер, К. Гевальд, Ф. Герц. – М.: Мир, 2008 – Т. 2 – 488 с.
3. Березин И. В., Денисов Е. Т., Эмануэль Н. М. Кинетика и химизм жидкофазного окисления циклогексана. Сб. «Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности», АН СССР, Москва, 1955 г.-273 с.
4. Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей/2-е изд., доп. и перераб. - М.: Наука, 1972. - 721 с.
5. Войтов И. В., Боровик А. А. Процессы и аппараты химической технологии. Гидромеханические процессы : учеб. пособие для студентов учреждений высшего образования по направлению «Химическая промышленность» / И. В. Войтов [и др.] ; под ред. И. В. Войтова. – Минск : БГТУ, 2019 – 352 с.
6. ГОСТ 14198-78 Циклогексан технический.
7. ГОСТ 24615-81 Циклогексанон технический.
8. ГОСТ 9931-79 Типы и исполнения корпусов емкостных аппаратов
9. Гутник С. П., Сосонко В.Е., Гутман В.Д. Расчеты по технологии органического синтеза: Учеб. Пособие для техникумов. – М.: Химия, 1988. – 272 с.
10. Гуцалюк В. К., Костицын Н. А. Центробежные герметичные электронасосы. Под редакцией Куртеева В. С. и Васильева В. В. Цинтихимнефтемаш, Москва, 1985.
11. Дытневский Ю. И. Процессы и аппараты химической технологии: Учебное пособие для вузов. Изд. 2-е. В 2-х кн.: Часть 1. Теоретические основы процессов химической технологии. М.: Химия, 1995. – 400с.

12. Инструкция ИРМ 22-6 аппаратчика окисления (6 разряда) цеха № 22 производства капролактама, 2021 – 222с.
13. Инструкция ИРМ 22-7 аппаратчика перегонки (5, 6 разряд) цеха №22 производства капролактама, 2021 – 168 с.
14. Кошман В.С., Машкарева И.П. Основы теории и особенности подбора насосов. Учебное пособие. ФГБОУ ВПО Пермская ГСХА. Пермь, 2011.
15. Куйбышевский АТЗ. Проектное задание. Производство капролактама. Том 2. Технологическая часть. Книга 5. Спецификация на основное технологическое оборудование отделения окисления, корпус 705. ГИАП, Москва, 1968 г.
16. Куйбышевский АТЗ. Проектное задание. Производство капролактама. Том 2. Технологическая часть. Книга 7. Пояснительная записка и чертежи. Отделение ректификации. Корпус № 706. ГИАП, Москва, 1968 г.
17. Лебедев Н.Н., Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. Химия, Москва, 1988. - 522 с.
18. Овчинников, В.И. Производство капролактама / В.И. Овчинников, В.П. Ручинский. – М.: Химия, 1977 – 264 с.
19. Павлов К. Ф., Романцов П. Г., Носков А. А. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов в химической технологии. Учебное пособие для вузов. Химия – 1987. - 576 с.
20. Постоянный технологический регламент № ТР-22Б получения циклогексанона цеха №22 производства капролактама. Книга 2 // ПАО «КуйбышевАзот», Тольятти, 2010.
21. Рабочий проект производства капролактама. Расчеты оборудования по отделению ректификации корпус № 706а. Министерство химической промышленности СССР. ГИАП, Москва, 1970 г.
22. Способ омыления сложных эфиров в производстве капролактама, установка для его осуществления, способ утилизации натриевых солей органических кислот и установка для его осуществления. Патент RU №:

2479564 C1, МПК: C07C 29/09, C07C 45/80, B01D 9/00, B01J 19/00, F23G 7/04, опубл. 20.04.2013.

23. Способ получения циклогексанола. Патент RU №: 2705581C1, МПК: C07C 29/20, C07C 35/08, опубл. 08.11.2019.

24. Способ получения циклогексанона и циклогексанола. Патент RU №: 2723547C1, МПК: C07C 27/10, C07C 29/48, C07C 45/27, C07C 31/135, C07C 49/303, опубл. 16.06.2020.

25. Способ получения циклогексанона. Патент RU №: 2768141C1, МПК: C07C 45/00, C07C 49/403, опубл. 23.03.2022.

26. Фурман М.С. Производство циклогексана и адипиновой кислоты окислением циклогексана / М.С. Фурман, А.С. Бадриан, А.М. Гольдман, В.В. Липес, И.Я. Лубяницкий, А.С. Наливайко, В.М. Олевский, В.А. Преображенский, В.Р. Ручинский. – М.: Химия, 1967. – 198 с.

27. Kumar R. et al. An overview of caprolactam synthesis //Catalysis Reviews. – 2019. – Т. 61. – №. 4. – С. 516-594.

28. Romero A. Comparative Dehydrogenation of Cyclohexanol to Cyclohexanone with Commercial Copper Catalysts: Catalytic Activity and 47 Impurities Formed // A. Santos, D. Escrig, E. Simon // Appl. Catal. A. – 2011. – 392. – P. 19–27.

29. Schuchardt U. et al. Cyclohexane oxidation continues to be a challenge //Applied Catalysis A: General. – 2001. – Т. 211. – №. 1. – С. 1-17.

30. Sharma, R.C. Kinetics of fast alkaline hydrolysis of esters / R. C. Sharma, M. M. Sharma // J. appl. Chem. – 1969 – VoI.19. – P. 162-166.

31. Theodorou V. et al. A simple method for the alkaline hydrolysis of esters //Tetrahedron Letters. – 2007. – Т. 48. – №. 46. – С. 8230-8233.

Приложение А

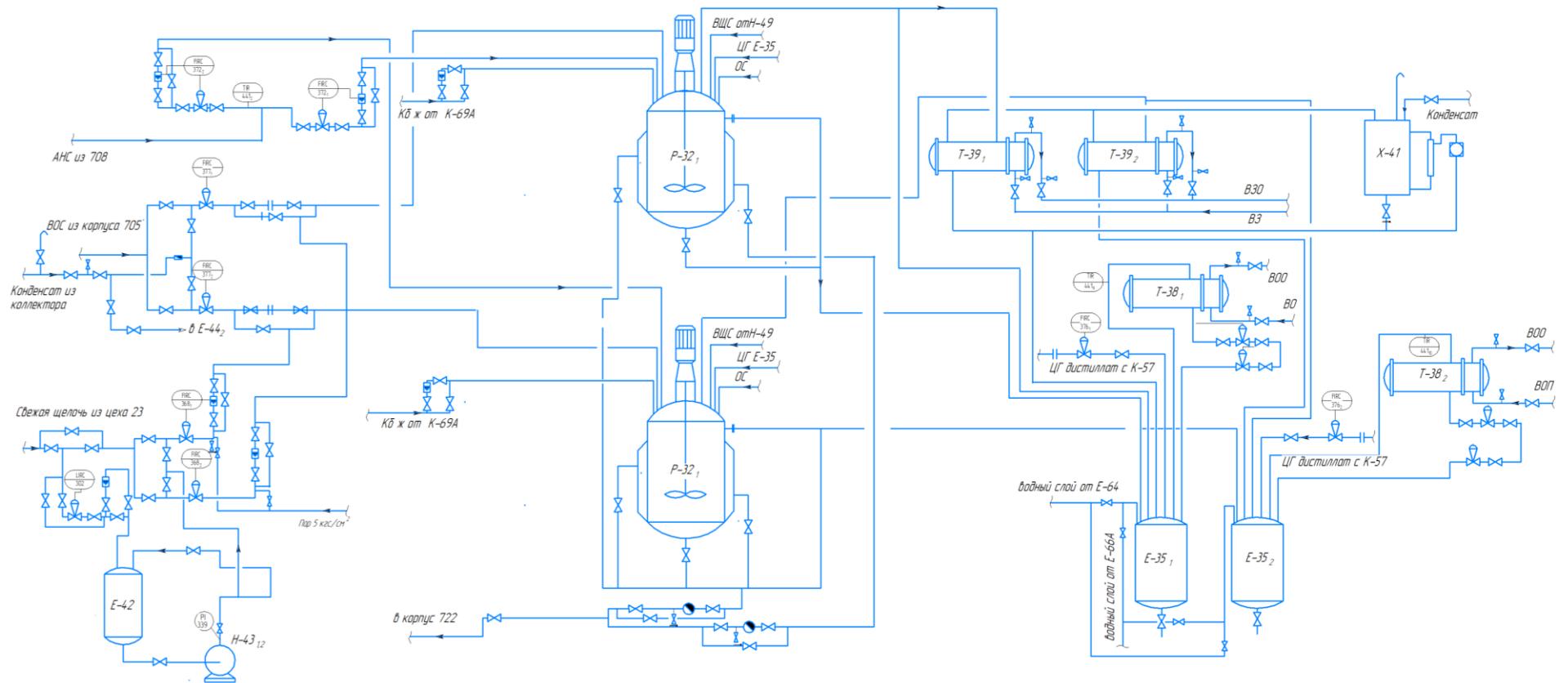


Рисунок А. 1 - Схема стадии нейтрализации с модернизированным реакционным узлом