

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

Институт химии и инженерной экологии

(наименование института полностью)

Кафедра «Химия, химические процессы и технологии»

(наименование кафедры)

18.03.01 Химическая технология

(код и наименование направления подготовки, специальности)

Химическая технология органических веществ

(направленность (профиль)/специализация)

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

на тему «Модернизация узла осушки циклогексаноноксима производства капролактама ПАО «КуйбышевАзот»»»

Студент

Д.К. Здрогова

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

В.С. Писарева

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Допустить к защите

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

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

(личная подпись)

« ____ » _____ 2018г.

Тольятти 2018

АННОТАЦИЯ

Выпускная квалификационная работа выполнена на 64 с., содержит 19 рисунков, 14 таблиц, 6 л. графического материала, использовано 30 источника литературы.

ОКСИМИРОВАНИЕ, ОКСИМИРОВАНИЕ ЦИКЛОГЕКСАНОНА, ЦИКЛОГЕКСАНОНОКСИМ, ОСУШКА ЦИКЛОГЕКСАНОНОКСИМА, ОКСИМ, ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА, ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

Объектом исследования является технология оксимирования циклогексанона на установке ПАО «КуйбышевАзот».

Цель работы: модернизация блока осушки циклогексаноноксима с целью снижения в нем количества воды и, следовательно, повышения качества целевого продукта – капролактама.

Бакалаврская работа включает в себя следующие разделы: литературный обзор, технологическая часть, расчетная часть.

В теоретической части рассмотрены физико-химические основы процесса оксимирования циклогексанона: параметры и механизм процесса, характеристики сырья и продуктов процесса и технологическое оформление процесса.

В технологической части рассмотрена технологическая схема процесса ПАО «КуйбышевАзот», материальный и тепловой балансы реакторного блока, аналитический контроль производства, предложен способ модернизации.

В расчетной части произведен расчет материального и теплового баланса колонны осушки оксима, определены основные размеры аппарата.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	8
1.1 Физико-химические основы процесса	10
1.1.1 Параметры процесса.....	10
1.1.2 Химизм процесса.....	13
1.1.3 Механизм процесса.....	14
1.2 Характеристика сырья и готовой продукции	17
1.3 Технология оксимирования циклогексанона.....	18
2 ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	22
2.1 Описание технологии оксимирования циклогексанона на ПАО «КуйбышевАзот»	22
2.1.1 Материальный баланс процесса.....	28
2.1.2 Тепловой баланс реактора.....	31
2.1.3 Аналитический контроль процесса.....	35
2.2 Патентный поиск.....	36
2.3 Выбор способа модернизации.....	45
2.3.1 Описание предлагаемой технологии осушки циклогексанооксида	45
3 РАССЧЕТНАЯ ЧАСТЬ	47
3.1 Материальный баланс колонны осушки.....	47
3.2 Тепловой баланс.....	50
3.3 Определение основных размеров колонны осушки с упорядоченной насадкой.....	53
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	61
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	62

ВВЕДЕНИЕ

В 1899 г. был осуществлен первый синтез капролактама, который получил свое широкое применение в получении полиамидных материалов. Производство полиамидных волокон было налажено в 40-х годах 20-го века. Первоначально страной, выпускающей данный продукт, стали США, где впервые был получен нейлон 66. Одновременно с США исследования в области капролактама и полиамидных волокон проводились в Германии.

В Тольятти промышленный процесс получения капролактама был налажен в 1974 г. на предприятии «КуйбышевАзот».

Синтез капролактама на «КуйбышевАзоте» создавалось в две очереди. В основе обеих очередей лежит совместная проектная работа российских проектировщиков из ГИАП и исследователей восточно-германской фирмы «Хемия Анлагенбау». В 1995 году на первой и второй очередях производства были построены и включены в технологическую схему установки ионообменной очистки, гарантирующие высокое качество кристаллического капролактама.

Капролактама, произведенный в Российской Федерации, составляет конкуренцию известным европейским фирмам, лидирующим в его производстве. Производительность установки получения капролактама на ПАО «КуйбышевАзот» неуклонно растет, а регулярно повышающиеся требования к качеству целевого продукта требуют постоянной модернизации и совершенствования технологии производства.

Целью выпускной квалификационной работы является модернизация блока осушки циклогексаноноксима установки получения капролактама ПАО «КуйбышевАзот».

В работе решались следующие задачи:

1. Анализ теоретических основ процесса оксимирования: физико-химические основы процесса, механизм процесса оксимирования циклогексанона, существующие варианты технологического оформления процесса.

2. Рассмотрение технологии оксимирования циклогексанона на ПАО «КуйбышевАзот»;

3. Проведение патентного поиска на тему способов получения циклогексаноноксима, возможного аппаратного оформления процесса, способов осушки циклогексаноноксима;

4. Предложение способа модернизации технологии осушки циклогексаноноксима;

5. Расчет материального и теплового баланса, а также конструктивных особенностей предлагаемого аппарата.

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Способность альдегидов и кетонов взаимодействовать с гидроксиламином является основой процесса оксимирования. В основе химических превращений лежат реакции нуклеофильного присоединения по карбонильной группе, в результате которых отщепляется молекула воды (рис. 1.1).

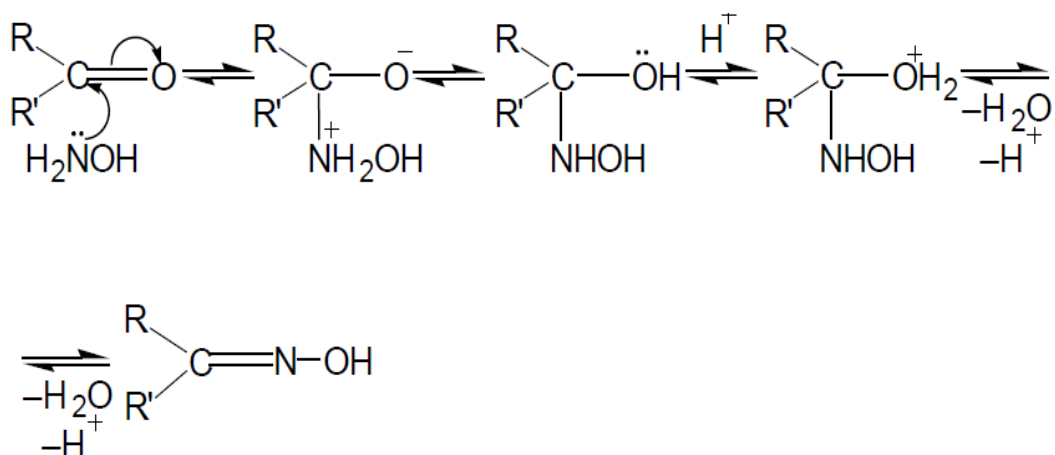


Рисунок 1.1 – Превращения в результате процесса оксимирования

Стадия дегидратации является лимитирующей, протекающей с наименьшей скоростью, в нейтральной и щелочной средах. В кислой же среде роль лимитирующей играет стадия присоединения гидроксиламина, представляющего собой нуклеофил. На значение pH, обеспечивающее максимально возможную скорость протекания реакции, влияет основность нуклеофильного атома азота, т.е. природа реагента, взаимодействующая с карбонильным соединением. В среде высокой кислотности сильное основание - гидроксилламин – теряет свои нуклеофильные свойства. Поэтому процесс оксимирования протекает быстрее в среде малой кислотности.

Оптимальным значением pH, при котором достигается необходимое значение скорость реакции, является pH = 3 – 4,5 при степени превращения сырья 90-95%. С увеличением данного значения до 6,4 снижается скорость реакции, но увеличивается конверсия и достигает своего максимального значения 99,5%.

В промышленности процесс оксимирования осуществляется по противоточной схеме, предусматривающей две ступени.

Первая ступень включает в себя взаимодействие циклогексанона с избытком гидроксиламинсульфатом (ГАС). Температура процесса поддерживается в пределах 70-80°C при pH = 4,5 с целью обеспечения максимальной скорости.

На второй ступени процесс осуществляется в избытке циклогексанона. Температура поддерживается в пределах значений 40-50°C при pH = 6,5. На данной стадии обеспечиваются условия, необходимые для осуществления процесса с максимальной степенью превращения. Значения pH среды регулируются подачей 25% водного раствора аммиака [1].

В настоящее время в ряде зарубежных стран – Голландия, Япония и т.д. – в промышленности практикуется синтез ГАС путем жидкофазного восстановления нитратных солей водородом во взвешенном слое катализатора - палладий на угле - в буферном растворе аммиачной соли ортофосфорной кислоты [2]. Процесс оксимирования по данной методике осуществляется в среде толуола по противоточной системе, включающей в себя шесть реакторов, каждый из которых снабжен сепаратором. Первые пять реакторов работают при температуре процесса 50°C. pH процесса снижается от 1,8 до 0,8. В шестом реакторе, куда подается свежий ГАС с аммиачной водой, происходит оксимирование остаточного количества циклогексанона.

Растворенный в толуоле циклогексанооксим подвергается двухступенчатой отгонке толуола. Данный процесс осуществляется в вакууме при температуре, не превышающей 150°C, из-за низкой термостабильности оксима. Кубовый продукт второй колоны отгонки толуола представляет собой безводный оксим с содержанием толуола не более 50 млн⁻¹ г.

Основным преимуществом данного способа осуществления процесса оксимиrowания является возможность использования олеума с концентрацией 5% вместо 30%. Также в данном процессе не образуется сульфат аммония, тем самым сокращается расход серосодержащего сырья; существенно уменьшается количество сточных вод.

Процесс оксимиrowания гидроксиламиннитратом был запатентован фирмой BASF, Германия. Технологическая схема осуществления процесса практически не отличается от процесса с ГАС, однако вместо сульфата аммония получают более ценную аммиачную селитру, а оксим, содержащий влаги не более 5%, не требует дополнительной осушки перед перегруппировкой [3].

1.1 Физико-химические основы процесса

Циклогексаноноксим образуется в результате реакции нуклеофильного присоединения гидроксиламина, выполняющего роль слабого азотистого основания, к циклогексанону (электрофилу). Данная реакция была впервые осуществлена Юлиусом Лотаром Мейером, немецким химиком-органиком, в 1882 г.

Учитывая низкую стабильность водных растворов гидроксиламина и особенность его промышленного получения в представленной реакции реакцию осуществляют между сульфатом гидроксиламина (ГАС) и циклогексаноном [2].

1.1.1 Параметры процесса

Технология синтеза оксима циклогексанона в промышленности представлена двухступенчатой противоточной схемой. Синтез осуществляется в реакторах, снабженных мешалками, при атмосферном давлении и температуре 57°C на первой ступени и 72-85°C на второй.

Реальный технологический процесс характеризуется интервалом значений рН от 4,5 до 5,8, хотя оптимальными является диапазон от 3 до 4,5. Однако такой диапазон значений кислотности среды смещает равновесие реакции оксимирования циклогексанона в сторону образования оксима, а также обеспечивает содержание непрореагировавшего циклогексанона в реакционной смеси менее 0,1% [4].

Повышение рН среды более 5,8 негативно сказывается на процессе, т.к. происходит выделение газообразных продуктов за счет разложения ГАС. Это влечет за собой высокие потери ГАС и осложняет процесс очистки целевого продукта за счет содержания в реакционной смеси газообразных компонентов.

На скорость процесса оксимирования также влияет интенсивность перемешивания, т.к. химические превращения протекают на границе раздела фаз реагирующих компонентов [5].

Главным в процессе получения циклогексаноноксима является достижение максимальной степени превращения циклогексанона в соответствующий оксим, т.к. наличие анона в продуктах реакции значительно снижает качество целевого продукта. Это связано с тем, что циклогексанон в процессе перегруппировки оксима в среде олеума подвергается процессу автоконденсации, в результате чего образуются непредельные соединения, которые отрицательно сказываются на качестве капролактама.

С целью максимального увеличения степени превращения циклогексанона в оксим и снижения загрязнения целевого продукта процесс оксимирования осуществляется по двухступенчатой противоточной схеме.

Первая стадия характеризуется созданием избытка циклогексанона, вторая стадия - избытком ГАС.

20-40%-ный мольный избыток ГАС на второй ступени оксимирования необходим для максимально возможного снижения количества циклогексанона в продуктах реакции. Избыточное количество ГАС извлекается из раствора сульфата аммония в дальнейшем на первой стадии процесса синтеза оксима.

В кислой среде циклогексанон при высоких температурах может подвергаться альдольно-кетоновой конденсации. В результате данной реакции, представленной на рис. 1.2, образуется циклогексилиденциклогексанона. Этот факт необходимо учитывать при подборе температурного режима процесса оксимирования.

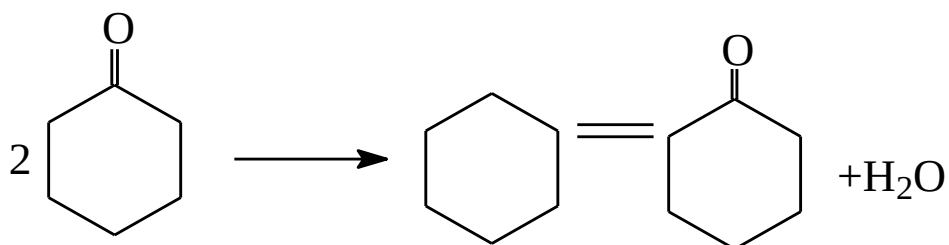


Рисунок 1.2 – Реакция образования циклогексилиденциклогексанона

Поэтому температурный режим первой ступени процесса оксимирования соответствует интервалу температур от 50 до 57°C. Данный диапазон сводит образование побочных продуктов к минимуму. Снижение температуры процесса менее 40°C влечет за собой возможность кристаллизации смеси циклогексанона с соответствующим оксимом в оборудовании, в т.ч. трубопроводах.

На второй ступени оксимирования минимальным и максимальным значением температуры осуществления процесса являются 72 и 85°C соответственно. Минимальное значение определяется температурой кристаллизации циклогексаноноксида. А повышение температуры сверх заявленного максимального значения приводит к образованию побочных продуктов.

Снижение количества побочных продуктов реакции оксимирования достигается путем введения в реакцию 20-40% мольного избытка ГАС. При этом значительно возрастает скорость образования оксима циклогексанона по сравнению с протеканием реакций альдольно-кетоновой конденсации циклогексанона.

Наличие примесей в исходных реагентах могут значительно повлиять на процесс оксимирования и как следствие на чистоту конечного продукта. Так повышенное содержание циклогексилового спирта в циклогексаноне приводит к увеличению значения оптической плотности капролактама. Повышенное содержание гептанона-2 в циклогексаноне значительно увеличивает содержание летучих примесей (оснований) в капролактаме [6].

1.1.2 Химизм процесса

Реакцию получения оксима циклогексанона можно описать следующим уравнением (рис. 1.3)

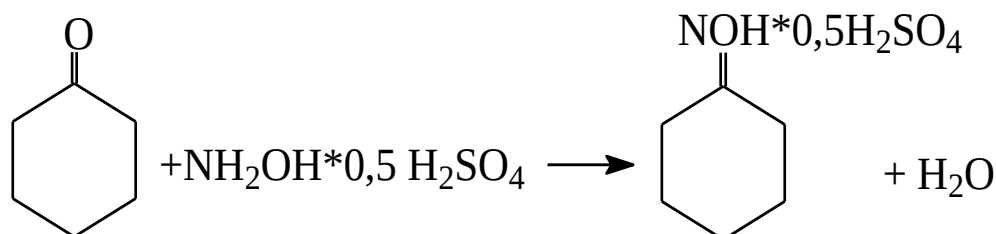


Рисунок 1.3 – Реакция циклогексанона с ГАС

В кислой среде циклогексаноноксим из-за существенной основности атома азота представлен в форме гидросульфата.

Для разрыва связи с серной кислотой с целью образования оксима и предотвращения гидролиза образовавшегося соединения в кислой среде в систему вводят газообразный аммиак. Аммиак, являясь сильным основанием, связывает серную кислоту с образованием сульфата аммония (рис. 1.4).

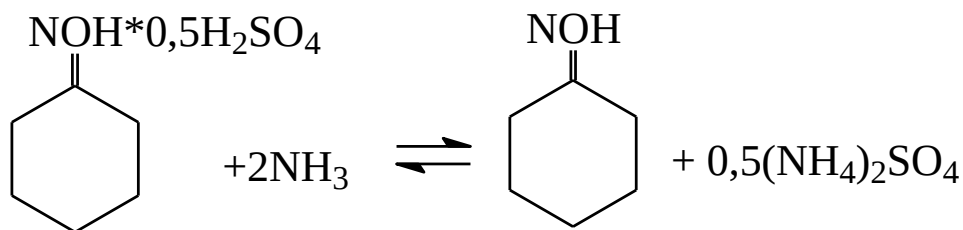


Рисунок 1.4 – Образование оксима

Введение аммиака вместе с ГАС необходимо для поддержания нужного значения pH среды.

1.1.3 Механизм процесса

Механизм процесса можно представить в следующем виде:

Первая стадия характеризуется протонированием нуклеофильного атома кислорода карбонильной группой анона. При этом атом углерода приобретает положительный заряд (рис. 1.5):

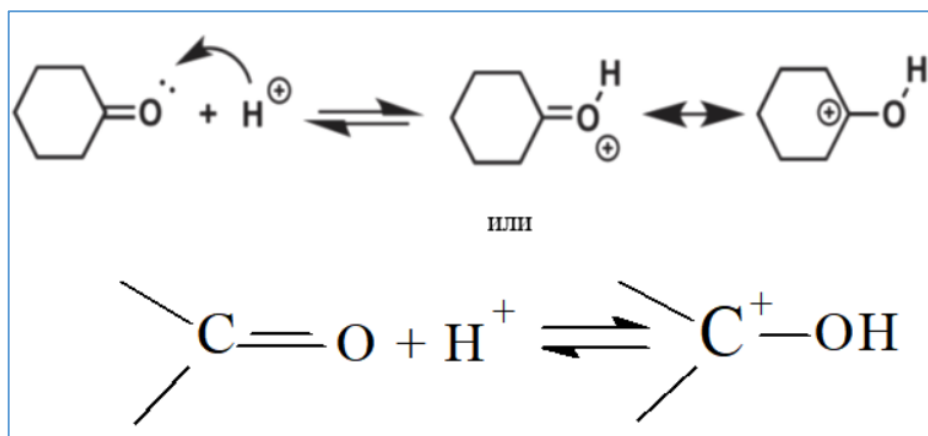


Рисунок 1.5 – Приобретение положительного заряда

Далее протонированная форма циклогексанона за счет повышенной электрофильности атома углерода взаимодействует с атомом азота, входящего в гидроксилламин (рис. 1.6):

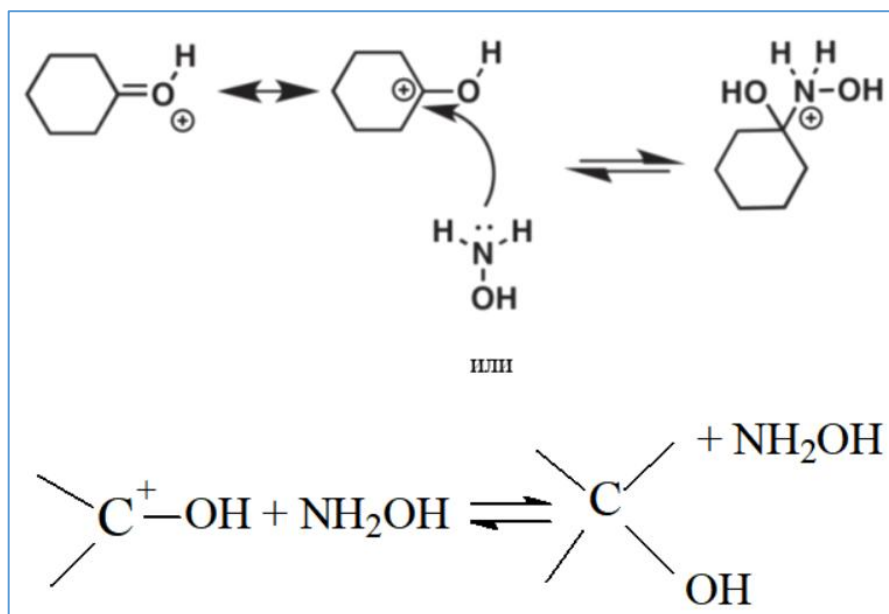


Рисунок 1.6 – Взаимодействие с атомом азота

В последствии происходит отщепление протона водорода от атома азота и присоединение его к кислородному атому карбонильной группы (рис. 1.7):

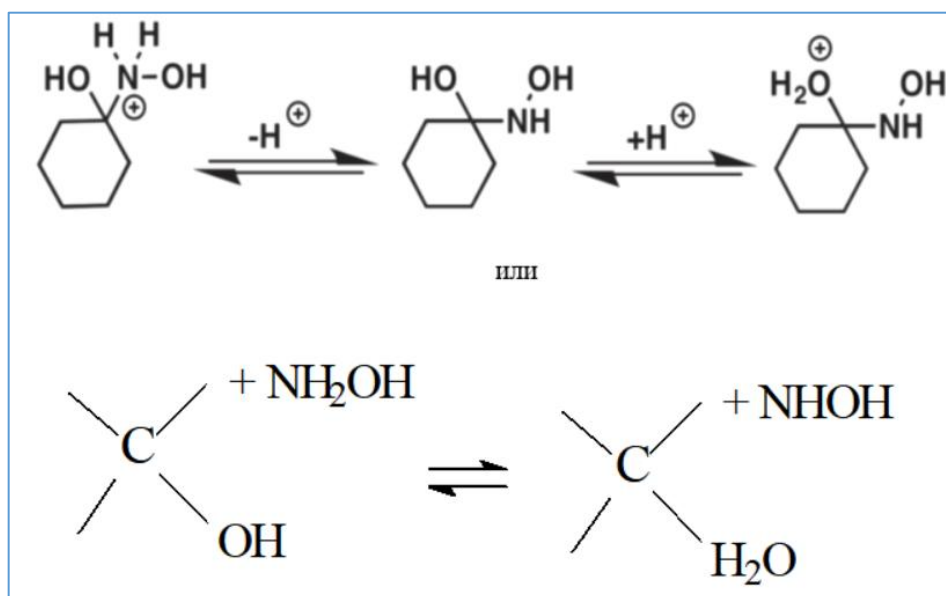


Рисунок 1.7 – Отщепление протона водорода

Отщепление молекулы воды (рис. 1.8):

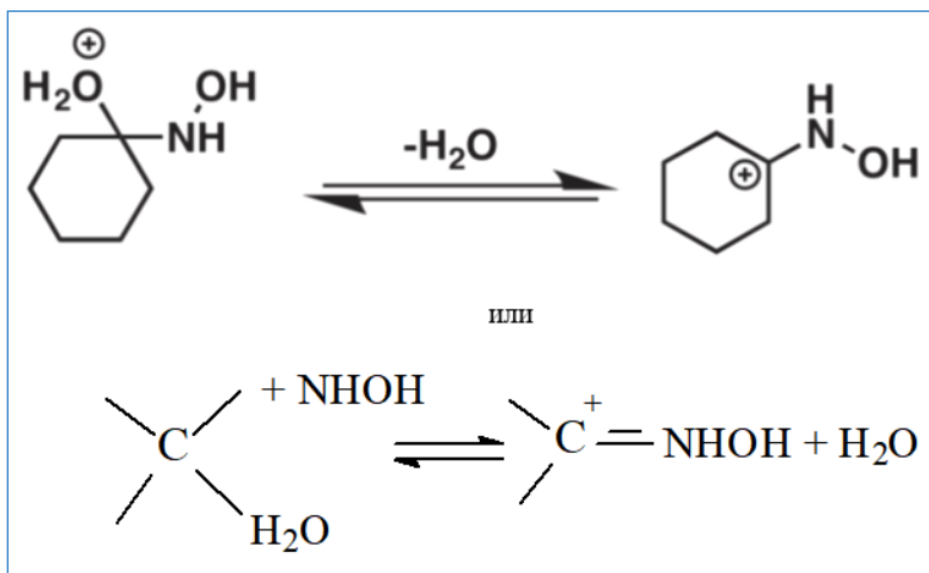


Рисунок 1.8 – Отщепление воды

Образование молекулы оксима с выделением протона водорода (рис. 1.9):

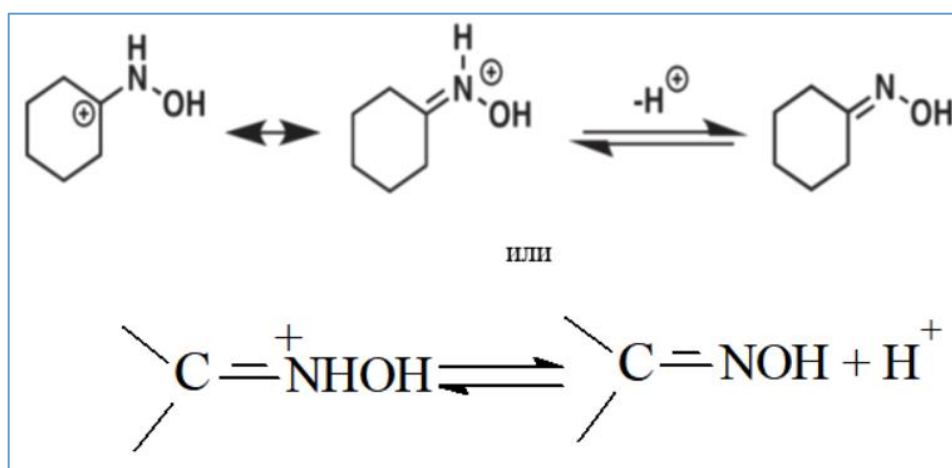
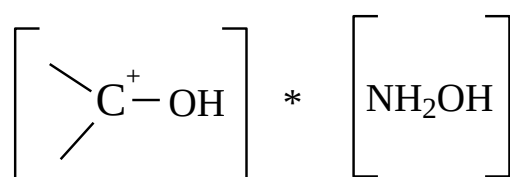


Рисунок 1.9 – Образование молекулы оксима

Наивысшая скорость достигается при максимальном произведении концентраций:



1.2 Характеристика сырья и готовой продукции

Циклогексанон технический поступает на стадию оксимирования с температурой не более 45 °С, расходом не более 16 м³/ч и концентрацией циклогексанона не менее 99,8 %. Циклогексанон является легко воспламеняемой жидкостью с характерным запахом. Плотность 0,948 г/см³; $T_{\text{плavl}} = -40,2$ °С; $T_{\text{кип}} = 155,6$ °С; $T_{\text{вспышки}} = 40$ °С; пределы взрываемости в смеси с воздухом 1,3 - 9 % (об). Циклогексанон – токсичное вещество, ПДК 30 мг/м³, класс опасности 3. Вызывает головные боли, раздражение глаз, носа и горла.

Гидроксиламинсульфата раствор - (NH₃OH)₂SO₄ – поступает на стадию оксимирования с температурой 40 - 43 °С, расходом не более 50 м³/ч и концентрацией ГАС марки А не менее 275 г/дм³ (марки Б не менее 260 г/дм³). Водный раствор ГАС – жидкость без цвета, без запаха, обладающая сильно коррозионными и токсичными свойствами, не горит, не взрывается, вызывает ожоги, класс опасности 3, ПДК 1 мг/м³. $T_{\text{крист}} = -7$ °С.

Аммиак газообразный поступает с расходом не более 6000 м³/ч, давлением не менее 1,8 кгс/см², температурой 14 - 18 °С. Применяется для нейтрализации серной кислоты на стадии оксимирования. Аммиак пожаровзрывоопасен, токсичен, ПДК 20 мг/м³, относится к 4 классу опасности. Аммиак вызывает острое раздражение слизистых оболочек глаза, носа, гортани. Опасность для жизни представляет наличие 350 - 700 мг/м³ аммиака в воздухе производственных помещений.

Циклогексаноноксим с содержанием воды не более 5,0 % и анона не более 0,2 % поступает со стадии оксимирования на стадию двухступенчатой перегруппировки. Оксим белое кристаллическое вещество, плохо растворимое в воде. $T_{\text{пл}} = 80$ °С, $T_{\text{кип}} = 204$ °С. Оксим пожаровзрывоопасен. Температура вспышки паров 82 °С, самовоспламенения 265 °С, пределы взрываемости пыли оксима в смеси с воздухом 61 - 80 % объемных,

токсичен, ПДК 10 мг/м³, относится к 3 классу опасности. Вызывает раздражение слизистых оболочек, кожи.

1.3 Технология оксимирования циклогексанона

Технологическая схема процесса представлена на рис. 1.10.

Реакционная смесь после реактора 1 ст. разделяется в сепараторе 13 на органическую и водную фазы. Разделение происходит за счет разности плотностей раствора сульфата аммония и раствора оксима в аноне.

В колонне 11 происходит выделение из водной фазы оксима свежим циклогексаноном, который также вступает в реакцию с остаточным количеством ГАС. После чего полученный раствор, предварительно нагреваясь в подогревателе 2, направляется в колонну 10 для отпарки острым паром циклогексанона.

Отходящие с верха колонны пары поступают в виде конденсата в сепаратор 8, где происходит его разделение на две фазы – водную и органическую. Органическая фаза, содержащая в себе циклогексанон, возвращается на стадию оксимирования. Водный слой - в колонну 10.

Куб колонны 10 поступает в цех сульфата аммония для дальнейшего выпаривания.

Органическая часть сепаратора 13 поступает на вторую стадию оксимирования (реактор 3), куда одновременно поступает свежий раствор ГАС и аммиак. Значение pH в реакторе поддерживается около 4.

В реакторы второй стадии оксимирования 3, 4, 5 предусмотрена подача аммиачной воды для поддержания pH = 4,5 – 5. Температура процесса 75-80°C.

После реактора 5 реакционная смесь подается в сепаратор 6 для отделения оксима. Верхний слой отделенного оксима в дальнейшем

поступает на стадию перегруппировки. А раствор сульфата аммония подается на первую стадию оксимирования [2].

На рисунке 1.11 представлена технологическая схема процесса оксимирования с применением циркуляционного контура. Данная технология предусматривает циркулирование реакционной смеси в системе «реактор 1 – холодильник 8 – эжектор 9 – реактор 1». Эжектор применяется для подачи аммиака. Такая же циркуляционная система предусмотрена в реакторах второй ступени. Осуществление подобного контура в остальных реакторах не имеет смысла, т.к. оксимирование в данных аппаратах составляет около 1% от поданного сырья.

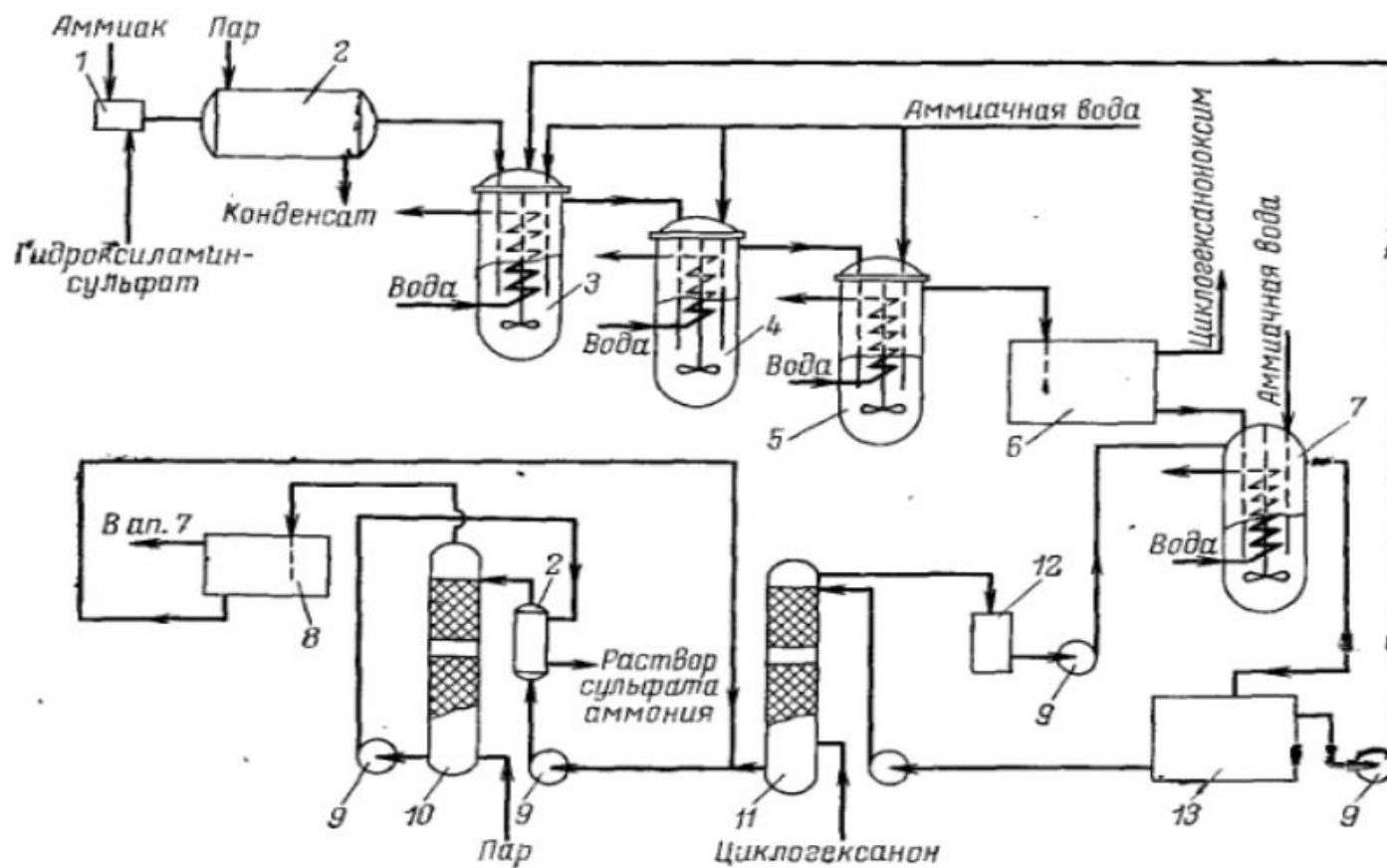


Рисунок 1.10 – Технологическая схема оксимиrowания циклогексанона

1 – нейтрализатор, 2 – подогреватели, 3,4,5 – реакторы 2 ст. оксимиrowания, 6,8,13 – сепараторы, 7 – реактор 1 ст., 9 – насосы, 10 – отпарная колонна, 11 – экстрактивная колонна, 12 – сборник



1 – испаритель, 2 – отпарная колонна, 3,13 – конденсаторы, 4 – насосы, 5,10,15 – сепараторы, 6 – экстрактор оксима, 7 – реактор, 8 – холодильник, 9 – эжектор, 11 – осушитель, 12 – выпарной аппарат, 14 – реакторы второй ст.

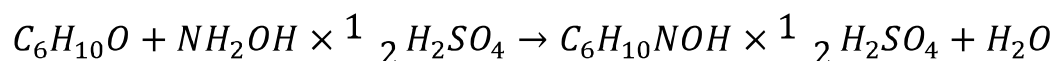
2 ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

2.1 Описание технологии оксимирования циклогексанона на ПАО «КуйбышевАзот»

Технологическая схема процесса оксимирования ПАО «КуйбышевАзот» представлена на рис. 2.1. Спецификация оборудования и характеристика потоков представлены в таблице 2.1 и 2.2 соответственно.

Оксимирование циклогексанона на ПАО «КуйбышевАзот» осуществляется по двухступенчатой противоточной схеме при атмосферном давлении и диапазонах температур $45 \div 55^{\circ}\text{C}$ на первой ступени и $72 \div 85^{\circ}\text{C}$ на второй ступени.

Реакция оксимирования протекает по следующему уравнению:



+118кДж/моль

В кислой среде циклогексаноноксим (оксим) находится в форме соединения с серной кислотой.

Первая стадия оксимирования заключается во взаимодействии циклогексанона, поступающего в избытке, с раствором ГАС. ГАС поступает на первую стадию после второй ступени оксимирования, а на вторую стадию, где необходима реакция с непрореагировавшим на первой стадии аноном, подается свежий раствор.

Анон из корпуса производства циклогексанона поступает в вертикальную колонну, выполненную в виде цилиндра. Колонна снабжена турбинной мешалкой.

Таблица 2.1 – Основное технологическое оборудование..

Обозначение	Наименование	Количество
1	2	3
1	Смеситель	1
2,3,17,21	Разделительная емкость	4
2,24	Буферная емкость	2
5,7,10,23	Насос	4
6	Реактор оксимирования (1 ступень)	1
8	Смесительное сопло	1
9	Холодильник	1
11	Реактор оксимирования (2 ступени)	1
12	Абсорбер	1
13/1,2	Насос	2
14	Фороксиматор	1
15,20	Теплообменник	2
16	Реактор	1
18	Смеситель	1
19	Аппарат смешения	1
22	Емкость	1
25/1,2	Насос	2

Таблица 2.2 – Наименование потоков

Условные обозначения трубопроводов	Наименования среды в трубопроводе
1	2
-1-1-	Вода обратная
-4-4-	Азот
-11-11	Аммиак
-28-28-	Циклогексанон
-29-29	Сульфат аммония
-30-30-	Смесь после смесителя 1
-31-31-	Циклогексанон с органическими примесями
-32-32-	Слабый раствор гидроксиламинсульфата
-33-33-	Реакционная смесь
-34-34-	Циклогексанон с циклогексаноноксидом
-35-35-	Раствор гидроксиламинсульфата
-36-36-	Газовая фаза
-37-37-	Отдувки
-38-38	Циклогексаноноксид

Циклогексанон (анон), поступающий из корпуса производства циклогексанона подается в вертикальный цилиндрический аппарат поз. 1, снабженный турбинной мешалкой. В данном аппарате – смесителе – осуществляется смешение поступившего на установку анона с раствором сульфата аммония. Последний подается в аппарат из емкости поз. 2 (разделитель).

Полученная реакционная масса из колонны поз. 1 подается в разделитель поз. 3. Данный аппарат представляет собой вертикальную емкость, предназначенную для разделения органического и неорганического слоев, расслаивающихся за счет разности удельных весов. Верхний слой является органическим и содержит в себе циклогексанон с органическими примесями. Нижний слой (неорганической) представляет собой водный раствор сульфата аммония, содержащим в себе около 0,2% анона.

Неорганический слой с низа аппарата выводится в буферную емкость поз. 4. После чего поток направляется в колонну отгонки циклогексанона поз.6 с помощью насоса поз. 5.

Верхний органический слой после разделителя направляется в реактор оксимиrowания первой ступени поз. 6.

В данный аппарат через фороксиматор подается сульфат аммония, содержащий до 40 г/дм³ непрореагировавшего на второй стадии оксимиrowания ГАС.

Процесс оксимиrowания на первой стадии протекает в диапазоне температур от 15 до 55°C при нормальном давлении. Также в процессе образуются серная кислота и вода. Для поддержания требуемых значений pH (4,5÷5,5) процесса в процесс вводится газообразный аммиак через смесительное сопло поз.8. По величине расхода газообразного аммиака при постоянном расходе циклогексанона на установку можно судить о

содержании слабого ГАС в растворе сульфата аммония из разделителя поз.17.

После реактора поз. 6 продукты оксимирования выводятся в разделитель поз. 2. Аналогично аппарату 3, в нем образуются два слоя за счет разности удельных весов компонентов.

Верхний слой, содержащий оксим и непрореагировавший анон, с помощью насоса поз. 13 в реактор направляется оксимирования второй ступени поз. 11..

Некоторое количество раствора ГАС, содержащего не менее 275 г/дм³ ГАС, подается в абсорбер поз. 12. Данный аппарат представляет собой вертикальную цилиндрическую колонну, внутри которой располагаются кольца Рашига. Стекая по данной насадке, раствор ГАС поглощает содержащиеся в составе газовой смеси из воздушников аппаратов первой ступени органические соединения, после чего подается в колонну поз. 11.

Другая часть ГАС через фороксиматор направляется в реактора поз. 11.

Реакция оксимирования на второй ступени протекает в двух установленных последовательно реакторах поз.11 и поз.16.

С целью нейтрализовать образующуюся кислоту в колонну через смеситель поз.14 подается газообразный аммиак. Количество его определяется из требований к значению рН процесса в диапазоне 4,5-5,5.

После реактора поз. 11 реакционная масса подается в вертикальный цилиндрический аппарат поз. 16. Данный аппарат предусматривает наличие в нем турбинной мешалки, а также наружного змеевика. Процесс в данном реакторе осуществляется в диапазоне температур от 72 до 85°С при нормальном давлении.

После реактора поз. 16 реакционная смесь поступает в разделитель поз. 17, в котором за счет разности плотностей образуется два слоя –

органический (верхний) и неорганический (нижний). Верхний слой представлен оксимом, нижний – сульфатом аммония с непрореагировавшим ГАС.

Верхний слой из разделителя поз. 17 направляется в смеситель поз. 18, где осуществляется смешения его с 38-42% раствором сульфата аммония, подающегося в смеситель насосом поз. 5 после теплообменника поз. 20 с температурой 72-85°C. Полученная смесь направляется в реактор, оборудованный мешалкой, поз. 19. Наружный обогрев аппарата осуществляется горячей водой.

В аппарат с мешалкой поз.19 подается в небольших количествах ГАС для уменьшения содержания анона в оксиме и подавления реакции гидролиза.

Продукты оксимирования после аппарата поз. 19 самотеком направляются на разделение в емкость поз. 21. Разделитель представляет собой горизонтальный цилиндрический аппарат, разделенный перегородкой на две части, предназначенный для отделения органического слоя от неорганического.

Органический слой, концентрирующийся в верхней части аппарата, через перегородку переливается во вторую его часть, после чего направляется в емкость поз. 22.

Из буферной ёмкости поз.24 раствор сульфата аммония со следами оксима и остаточным содержанием ГАС насосом поз.25 выдается в реактор оксимирования поз.16.

Осуществление процесса оксимирования требует максимально возможных значений конверсии циклогексанона в оксим. Содержащейся в продуктах оксимирования циклогексанон в среде олеума на стадии перегруппировки Бекмана образует соединения, значительно ухудшающие качество целевого продукта – капролактама. Это является причиной

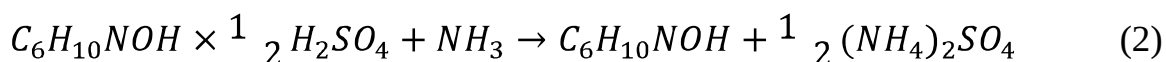
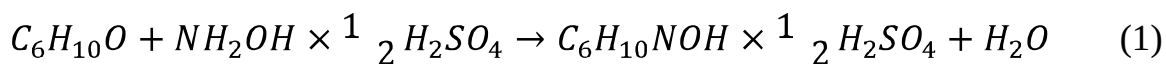
проведения процесса в две стадии, на первой из которых оксимирование ведут в избытке анона, на второй – раствора ГАС,

Сдвиг равновесия в процессе образования оксима в сторону целевых продуктов реакции значительно зависит от значения pH среды. Известно, что содержание циклогексанона в продуктах реакции в количестве 0,1 % осуществляется при величине pH равной 4,0-5,0. Однако, при превышении данного показателя отметки 5,8, ГАС подвергается интенсивному процессу деструкции с образованием летучих продуктов.

Так как реакция оксимирования протекает на границе раздела фаз, на ее скорость значительно влияет интенсивность перемешивания. Примеси, содержащиеся в аноне, растворе ГАС и аммиаке, влияют на качество оксима и в дальнейшем капролактама.

При выборе температуры процесса оксимирования необходимо иметь в виду, что циклогексанон в кислой среде при умеренно высоких температурах частично димеризуется. На первой ступени, при понижении температуры – менее 45 °С возникает опасность кристаллизации образовавшегося оксима. На второй ступени, работающей с избытком ГАС и температурой 72÷85 °С, можно не опасаться конденсации анона в той степени, как первой на ступени, где в избытке находится анон.

2.1.1 Материальный баланс процесса



Исходные данные:

1. Производительность 125 тыс. т/год [8];

2. Состав водного слоя: 40% сульфата аммония; 0,2% ГАС; 0,3% оксима [2];
3. Состав органического слоя: 4,5% воды [2];
4. Выход циклогексаноноксима 99% от пропущенного циклогексанона;
5. Количество оксима в нижнем слое продуктов реакции составляет 1,024% мас. от оксима в верхнем слое;
6. Длительность капитального ремонта установки 15 дней в году.

Схема материальных потоков представлена на рис. 2.2

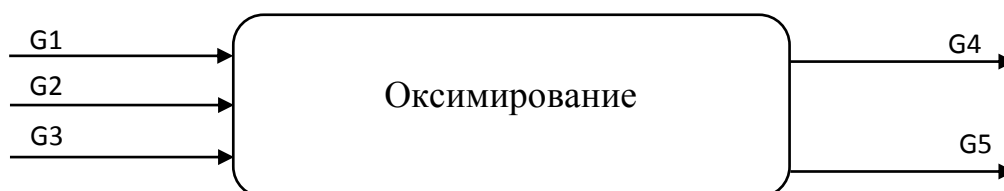


Рисунок 2.2 – Схема материальных потоков стадии оксимирования

G1 – циклогексанон, G2 – водный раствор ГАС, G3 – аммиак, G4 – верхний органический слой, G5 – нижний водный слой

Часовая производительность по циклогексаноноксиму:

$$G = \frac{125000000}{350} \cdot 24 = 14880 \text{ кг/ч}$$

$$g_{\text{оксим}} = G/M_{\text{оксим}}$$

$$g_{\text{оксим}} = \frac{14880}{113} = 131.7 \text{ кмоль/ч}$$

При выходе 100% количество оксима:

$$G_{\text{теор оксим}} = \frac{14880}{0.99} = 15030 \text{ кг/ч}$$

$$g_{\text{теор оксим}} = G1/M_{\text{анон}}$$

$$g_{\text{теор оксим}} = \frac{15030}{113} = 133 \text{ кмоль/ч}$$

Отсюда количество непрореагировавшего анона:

$$g_{\text{анон непр}} = 133 - 131.7 = 1.3 \text{ кмоль/ч}$$

$$G_{\text{анон непр}} = 1.3 \cdot 98 = 127.4 \text{ кг/ч}$$

Количество поступившего анона:

$$G_{\text{анон}} = 133 \cdot 98 = 13034 \text{ кг/ч}$$

Количество образовавшегося сульфата аммония (р-я 2):

$$g_{(NH_4)_2SO_4} = g_{\text{оксим}} / 2$$

$$g_{(NH_4)_2SO_4} = \frac{131.7}{2} = 65.85 \text{ кмоль/ч}$$

$$G_{(NH_4)_2SO_4} = 65.85 \cdot 132 = 8692.2 \text{ кг/ч}$$

Требуемое количество аммиака:

$$g_{NH_3} = 2 \cdot g_{\text{оксим}}$$

$$g_{NH_3} = 131.7 \text{ кмоль/ч}$$

$$G_{NH_3} = 131.7 \cdot 17 = 2238.9 \text{ кг/ч}$$

Количество образующейся воды (р-я 1):

$$g_{H_2O} = 131.7 \text{ кмоль/ч}$$

$$G_{H_2O} = 131.7 \cdot 18 = 2370.6 \text{ кг/ч}$$

Требуемое количество ГАС:

$$g_{\text{ГАС}} = 131.7 \text{ кмоль/ч}$$

$$G_{\text{ГАС}} = 131.7 \cdot 82 = 10799.4 \text{ кг/ч}$$

Состав водного слоя:

Сульфат аммония – 8692,2 кг/ч или 65,85 кмоль/ч

ГАС – 43,46 кг/ч или 0,265 кмоль/ч

Оксим – 65,19 кг/ч или 0,57 моль/ч

Вода – 12929 кг/ч или 718 кмоль/ч

Рассчитаем состав органического слоя:

Оксима – 14814,81 кг/ч или 131,1 кмоль/ч

Анон – 127,4 кг/ч или 1,3 кмоль/ч

Вода – 705,08 кг/ч или 38,5 кмоль/ч

Материальный баланс процесса представлен в табл. 2.3.

Таблица 2.3 – материальный баланс процесса

Статья прихода				Статья расхода			
Вещество:	кг/ч	кмоль/ч	%	Вещество:	кг/ч	кмоль/ч	%
Циклогексанон	13034	133	34,9	Верхний слой:			
Водный р-р ГАС:					Оксим	14815	131,1
ГАС	10842	132,23	29,0		Анон	127,4	1,3
вода	11262,5	616,86	30,1		Вода	705,1	38,5
Аммиак	2238,9	131,7	6,0	Нижний слой:			
					Оксим	65,19	0,57
					Сульфат аммония	8692,2	65,85
					ГАС	43,46	0,265
					Вода	12929	709,5
Итого:	37377,4	1013,79	100,0		37377,4	947,085	100

2.1.2 Тепловой баланс реактора

Уравнение теплового баланса аппарата в общем виде:

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

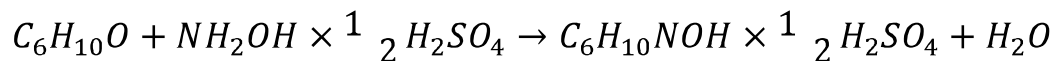
где Q_1 -тепловой эффект химической реакции, кДж/ч;

Q_2 -тепловой поток реагентов на входе в реактор, кДж/ч;

Q_3 -тепловой поток реакционной смеси на выходе из реактора, кДж/ч;

Q_4 -теплопотери в окружающую среду, кДж/ч;

Q_5 -тепло вносимое теплоносителем, кДж/ч [14].



+118000 Дж/моль

$$Q_1 = q \cdot g_{\text{оксим}},$$

где q – тепловой эффект образования одного моля вещества, кДж/кмоль;

$g_{\text{оксим}}$ – количество образовавшегося оксима в результате реакции, кмоль/ч.

$$Q_1 = 118000 \cdot 131.7 = 15540600 \text{ кДж/ч}$$

Физическое тепло веществ, поступающих и покидающих реактор, рассчитывается по формуле:

$$Q = c \cdot g \cdot T,$$

где c –молярная теплоемкость вещества при данной температуре, Дж/моль·К;

g - мольный расход вещества, моль/ч;

T – температура вещества на входе в реактор, К.

Теплоемкости исходных веществ при данной температуре рассчитываются по формулам [12]:

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

или

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

Результаты расчетов приведены в табл. 2.4.

Таблица 2.4 – Средние молярные теплоемкости веществ

Вещество	C_p при $T=323K$	C_p при $T=353K$
Анон	200,6	221,97
ГАС	195	197
Оксим		192,5
Аммиак	36,42	
Вода	75,25	75,51
Сульфат аммония		212,5

Результаты расчета физического тепла, поступающего в реактор вместе с реагентами и покидающего его с продуктами реакции, представлены в табл. 2.5.

Таблица 2.5 – Расчет физического тепла сырья и продуктов реакции

Вещество	Тепло реагентов при $T=323 K$			Тепло продуктов при $T=353 K$		
	C_p , Дж/моль·К	g , кмоль/ч	Q_2 , кДж/ч	C_p , Дж/моль·К	g , кмоль/ч	Q_3 , кДж/ч
Анон	200,6	133	8617575,4	221,97	1,3	101862,0
ГАС	195	132,23	8328506,6	197	131,7	9158549,7
Оксим				192,5	0,265	18007,4
Аммиак	36,42	131,7	1549274,0			
Вода	75,25	616,86	14993244,9	75,51	748	19937962,4
Сульфат аммония				212,5	65,85	4939573,1
Итого:			33488600,9			34155954,7

Приход тепла:

$$Q_{\text{пр}} = Q_1 + Q_2$$

$$Q_{\text{пр}} = 15540600 + 33488600,1 = 49029200,1 \text{ кДж/ч}$$

Потери тепла процесса составляют 3%:

$$Q_4 = 0,03 \cdot Q_{\text{пр}}$$

$$Q_4 = 0,03 \cdot 49029200,1 = 1470876 \text{ кДж/ч}$$

Из уравнения теплового баланса найдем тепло, уносимое с теплоносителем для поддержания температурного режима процесса:

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

$$Q_5 = 49029200,1 - 1470876 - 34155954,7 = 13402369,4 \text{ кДж/ч}$$

Тепловой баланс процесса представлен в табл. 2.6.

Таблица 2.6 – Тепловой баланс процесса.

Статья прихода	кДж/ч	%	Статья расхода	кДж/ч	%
Тепловой эффект реакции, Q_1	15540600	31,7	Физическое тепло продуктов, Q_3	34155954,7	24,65
Физическое тепло реагентов, Q_2	33488600,1	68,3	Потери тепла, Q_4	1470876	1,06
			Отводимое тепло, Q_5	13402369,4	9,67
Итого:	49029200,1	100	Итого:	138569862,4	100,00

Для расчета материального и теплового балансов использовались методики, описаны в [9-14].

2.1.3 Аналитический контроль процесса

Аналитический контроль производства представлен в табл. 2.7.

Таблица 2.7 – Аналитический контроль процесса оксимирования

Наименование стадии технологического процесса, место отбора проб	Контролируемый параметр	Норма, единица измерения	Частота и способ контроля	Кто контролирует
Стадия оксимирования				
Гидроксиламинсульфат до аппарата с мешалкой поз. 12 Ап 1-1	массовая доля ГАС	не менее 275 г/дм ³	по требованию	ОТК
	массовая доля сульфата аммония	не более 20 г/дм ³	по требованию	ОТК
	массовая доля свободной серной кислоты	не более 35 г/дм ³	по требованию	ОТК
Реакционная смесь после реактора поз. 6 Ап 1-2	рН раствора	3,0÷7,0	1 раз в смену	ОТК
Реакционная смесь после реактора поз. 11 Ап 1-3	рН раствора	4,5÷5,5	по требованию	ОТК
Циклогексанон , из корпуса производства циклогексанона Ап 1-4	перманганатный индекс	не более 20	1 раз в смену	ОТК
	оптическая плотность	не более 0,1	1 раз в смену	ОТК
	сумма массовой доли летучих компонентов	не более 0,01 %	1 раз в смену	ОТК
	массовая доля гептанона-2	не более 0,01 %	1 раз в смену	ОТК
	массовая доля циклогексанола	не более 0,05 %	1 раз в смену	ОТК
	массовая доля циклогексанона	не менее 99,9 %	1 раз в смену	ОТК
	массовая доля тяжелых компонентов	не более 0,01 %	1 раз в смену	ОТК
	массовая доля воды	не более 0,1 %	1 раз в смену	ОТК
	массовая доля сульфата аммония	28÷30 %	по требованию	ОТК
	массовая доля ГАС	не более 0,25 %	по требованию	ОТК
	рН среды	4,5÷5,5	по требованию	ОТК

Продолжение табл. 2.7

1	2	3	4	5
Сульфат аммония из нижнего слоя емкости поз. 2 в аппарат с мешалкой поз. 1 Ап 1-5	массовая доля анона	Факультативно %	по требованию	ОТК
	массовая доля сульфата аммония	28÷30 %	по требованию	ОТК
	массовая доля ГАС	не более 0,25 %	по требованию	ОТК
	рН среды	4,5÷5,5	по требованию	ОТК
«Слабый» ГАС из нижней части емкости поз. 17 в реактор 6. Ап 1-8	рН раствора	4,5÷5,5	1 раз в смену	ОТК
	массовая концентрация ГАС	15÷40 г/дм ³	1 раз в смену	ОТК
	массовая доля сульфата аммония	28÷32 %	по требованию	ОТК
Сульфат аммония Ап 1-9	рН раствора	4,5÷5,5	1 раз в смену	ОТК

2.2 Патентный поиск

Найденные патенты на тему получения циклогексаноноксима и осуществления процесса оксимирования представлены в табл. 2.8.

Таблица 2.8 – Патенты

Номер документа	Название	Автор изобретения	Ссылка в списке используемой литературы
1	2	3	4
Авторское свидетельство № 77399	Способ получения циклогексаноноксима	С.С. Наметкин, Г.И. Зябрева и Б.А. Кренцель	15

Продолжение табл. 2.8

1	2	3	4
Авторское свидетельство №121446	Способ получения циклогексаноноксима	Я.А. Шмидт, Ю.М, Цимбал, И.К. Рубинская	16
Авторское свидетельство №140796	Способ получения циклогексаноноксима	И.В. Антипина, С.Н. Казарновский	17
Авторское свидетельство № 150493	Способ получения циклогексаноноксима	Г.М. Вайнштейн	18
Авторское свидетельство № 173777	Способ получения циклогексаноноксима	М.А. Бакин	19
Авторское свидетельство № 199766	Способ получения циклогексаноноксима	Абрагам Германус дэ Рой	20
Авторское свидетельство № 363682	Способ измерения содержания сульфата гидроксиламина в растворе сульфата аммония	В.Е. Эминов, С.А. Моисеев, Н.П. Дмитриенко, А.М. Тайков, Ю.В. Горбунов	21
Авторское свидетельство SU 1587033	Способ регулирования процесса оксимирования	Кервалишвили З.Я., Каралашвили Д.И., Пагава Г.А.	22

Продолжение табл. 2.8

1	2	3	4
Авторское свидетельство SU 1740371	Способ получения циклогексаноноксима	Виноградов С.В., Подерягин В.С., Мартынов Ю.В	23
Патент РФ № 2317977	Установка оксимирования циклогексанона в производстве капролактама	Болдырев А.П., Огарков А.А., Ардамаков С.В.	6
Патент РФ № 2465265	Способ управления осушкой циклогексаноноксима	Болдырев А.П., Канаев С.А. , Бегина О.А	24

В патенте [15] описан способ получения циклогексаноноксима, заключающийся в восстановлении нитроциклогексана в оксим с помощью дисульфоната гидроксиламина. Методика осуществляется путем добавления к водному раствору гидроксиламиндисульфоновой кислоты щелочной раствор нитроциклогексана. Температура процесса поддерживается не выше 4°C, а выход продукта составляет 80% от теоретически возможного.

Патент [16] описывает способ получения циклогексаноноксима, заключающийся во взаимодействии сернокислого гидроксиламина и циклогексанона. Способ отличается тем, что реакционная смесь каталитического окисления циклогексана, содержащая в себе циклогексанон, циклогексанол, адипиновую кислоту, циклогексан, х-масло, сразу обрабатывается водным раствором сернокислого гидроксиламина, исключая стадию выделения циклогексанона. После обработки смесь раствором, в нее добавляют 25% аммиак для перевода получившегося оксима в углеводородный слой, который в последствие обрабатывается серной кислотой. Оксим выделяется в виде сернокислой соли, которая подвергается обработке 15% аммиаком с получением белых кристаллов оксима.

В патенте [17] описывается способ получения циклогексаноноксима путем окисления перекисью водорода циклогексиламина в присутствии щелочных солей вольфрамовой, молибденовой и урановой кислот, а также трилона А и Б, с последующей экстракцией продуктов органическими растворителями. Экстракт в последствие обрабатывается избытком раствора ГАС, содержащего 11% ГАС, 28% сульфата аммония и 61% воды. Такой способ предполагает более высокий выход целевого продукта, отличающегося повышенной степенью чистоты.

Патент [18] также описывает способ получения оксима окислением циклогексиламина перекисью водорода. Оксим получают в электролизере без диафрагмы из насыщенного аммиаком метанольного или метанольно-водного раствора нитроциклогексана (7:1 об. ч. или 3:1 об. ч соответственно), который восстанавливается на платиновом катоде до циклогексилгидроксиламина, а последний на аноде окисляют до циклогексаноноксима. Выход анода 60-70%.

Патент [19] описывает способ получения оксима циклогексанона путем восстановления Na- или K-соли нитроциклогексана гидроксиамином. Для упрощения процесса восстановление соли осуществляется солянокислым гидроксиламинами при температуре 4-8°C. Выход оксима достигает 96,4%.

В патенте [20] предлагается способ синтеза оксима циклогексанона путем оксимирования циклогексанона водным раствором ГАС. Для повышения выхода целевого продукта предлагается проводить процесс оксимирования при pH 1,5-3 с последующим вводом аммиака до pH 4-5 и ГАС в нижний водный слой и направлением последнего в производственный цикл.

Патент [21] описывает способ измерения содержания ГАС в растворе сульфата аммония с целью предотвращения кристаллизации раствора, а также улучшения качества оксима. Способ представлен на рис. 2.3.

Патент [22] предлагает способ регулирования процесса оксимирования с целью повышения производительности процесса и снижения доли осмоленных продуктов. Схема регулирования представлена на рис. 2.4.

В патенте [23] описывается возможность увеличения производительности установки двухступенчатого противоточного оксимирования циклогексанона с использованием раствора ГАС концентрацией 430-566 г/л (25-43% мас.). Данное решение позволяет увеличить производительность установки по циклогексаноноксиму на 12,3-23,8 %.

В патенте [6] предложена установка оксимирования циклогексанона (рис. 2.5). Технологическая схема процесса предусматривает наличие пробоотборника между разделительным сосудом продуктов оксимирования и сборником сульфата аммония на второй ступени. По результатам лабораторного анализа смеси осуществляется подача аммиака.

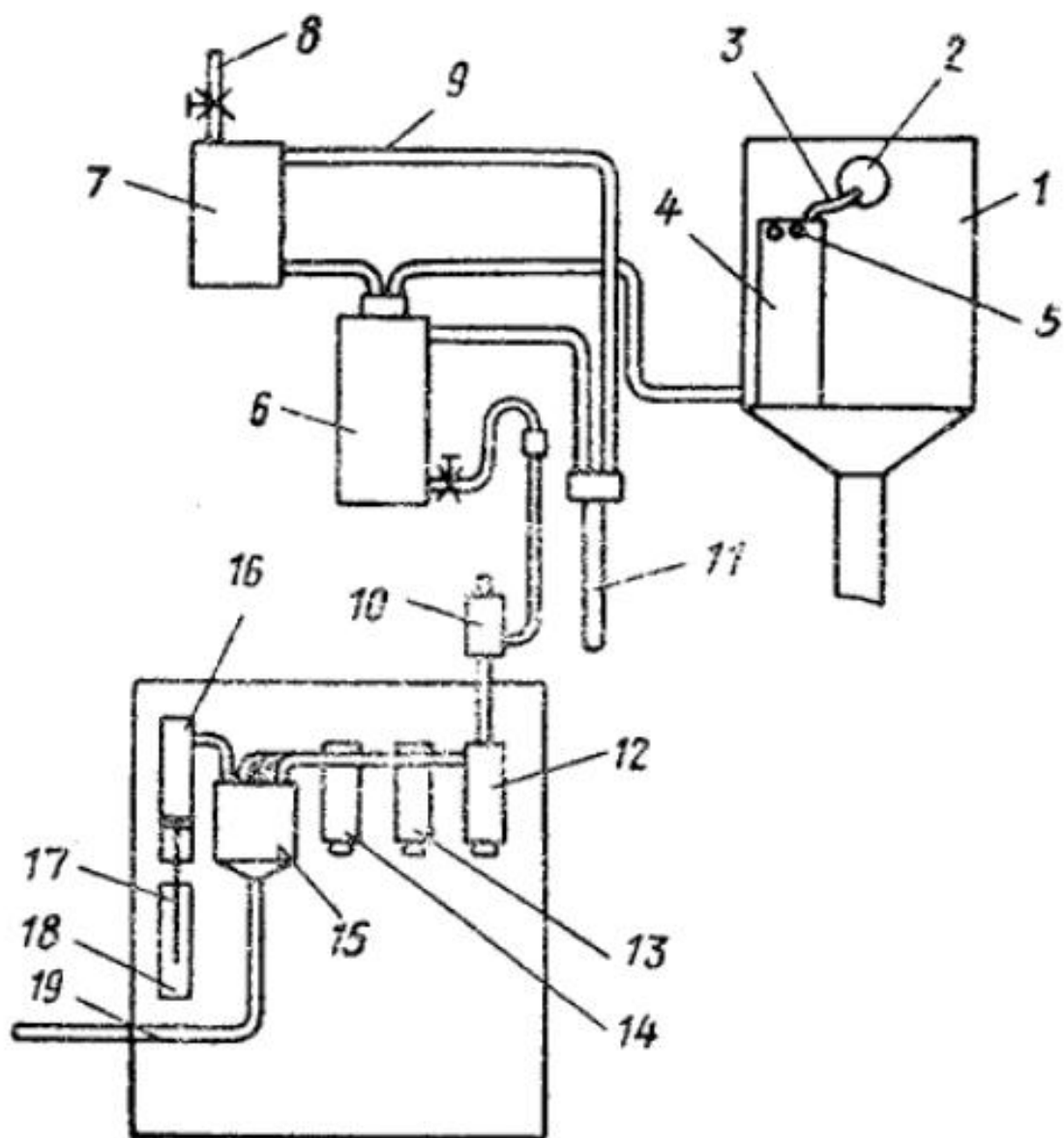


Рисунок 2.3 - Способ измерения содержания ГАС в растворе сульфата аммония

1 – сливная воронка с реакционной смесью оксима и сульфата аммония, 2 – труба, 3 – трубка, 4- разделитель, 5 – отверстие для слива оксима в технологический поток, 6, 7 – сосуды, 8 – трубка подачи воды, 9, 11, 19 – сливная трубка, 10 – воздухоотделитель, 12, 13, 14 – дозатор, 15- ячейка измерения, 16 – шприцбюретка, 17 – ферромагнитный стержень, 18 – катушка.

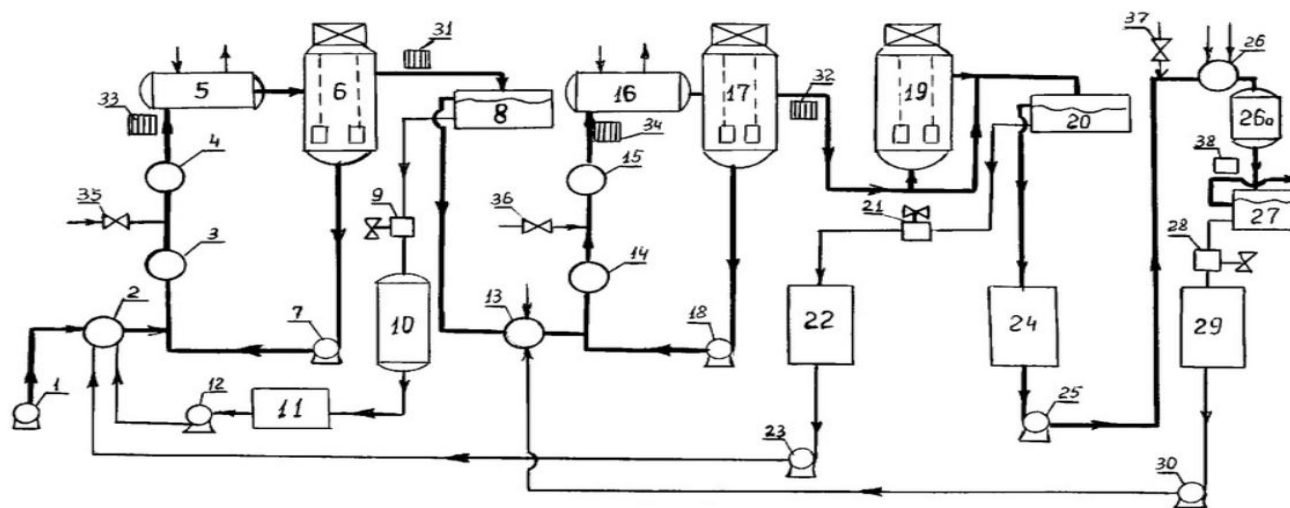


Рисунок 2.5 – Технологическая схема процесса оксимирования циклогексанона

1 - насос для подачи циклогексанона; 2 - смеситель для подачи циклогексанона и компонентов сульфата аммония с первой и второй ступени; 3 - смеситель циркуляционного контура первой ступени; 4 - смеситель циркуляционного контура первой ступени с аммиаком; 5 - теплообменник; 6 - реактор оксимирования первой ступени; 7 - насос циркуляции; 9 - устройство для регулирования отбора неорганического слоя после первой ступени; 10 - экстрактор для извлечения циклогексанона; 11 - сборник сульфата аммония после первой ступени; 12 - насос подачи сульфата аммония с первой ступени; 13 - смеситель для подачи циклогексанона, гидроксилсульфата и компонентов сульфата аммония на вторую ступень; 14 - смеситель циркуляционного контура второй ступени; 15 - смеситель циркуляционного контура второй ступени с аммиаком; 16 - теплообменник; 17 - реактор оксимирования второй ступени; 18 - насос циркуляции; 19 - реактор оксимирования второй ступени, включающийся при избытке влаги в циклогексанонаксиме, отправляемой на изомеризацию; 20 - разделительный сосуд второй ступени; 21 - устройство для регулирования отбора неорганического слоя после второй ступени; 22 - сборник сульфата аммония после второй ступени; 23 - насос подачи сульфата аммония со второй ступени; 24 - сборник концентрированного циклогексанонакса; 25 - насос подачи циклогексанонакса; 26 - смеситель для подачи циклогексанонакса, гидроксилсульфата и компонентов сульфата аммония; 26-а - осушитель продуктов оксимирования; 27 - разделительный сосуд продуктов оксимирования; 28 - устройство для регулирования отбора неорганического слоя с выхода установки; 29 - сборник сульфата аммония для второй ступени; 30 - насос подачи сульфата аммония на вторую ступень

В патенте [24] предлагается способ управления осушкой циклогексанооксида, заключающийся в установке дополнительного разделителя фаз, т.к. осушка в одну стадию неэффективна. Принципиальная схема процесса представлена на рис. 2.6.

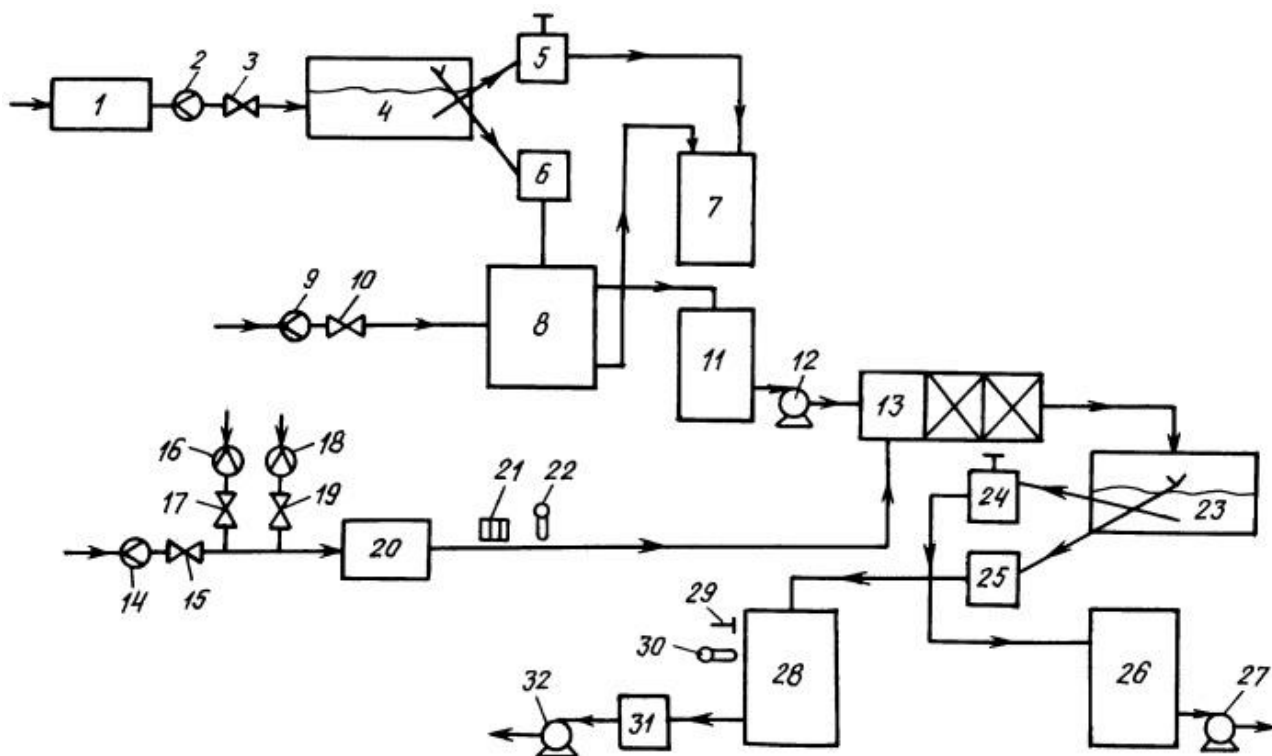


Рисунок 2.6 – Принципиальная схема способа управления осушкой оксима

1 – емкость оксима, 2 – датчик расхода, 3, 10, 15, 17, 19 – клапан, 4 – разделитель органической и неорганической фазы; 5 – сборник, 6 – трубопровод отбора оксима, 7 – сборник сульфата аммония 1 ст., 8 – разделитель 1 ст., 9, 14 - датчик расхода сульфата аммония, 11 – сборник оксима 1 ст., 12, 27, 32 – насос, 13 – вихревой смеситель, 16 – датчик расхода ГАС, 18 – датчик расхода аммиака, 20 – теплообменник, 21 – показатель pH, 22, 30 – датчик температуры, 23 – разделитель 2 ст. осушки, 24 – сборник сульфата аммония, 25 – сборник оксима, 26-сборник сульфата аммония 2 ст., 28 – сборник оксима 2 ст., 29 – датчик давления, 31 – фильтр оксима

2.3 Выбор способа модернизации

Для повышения качества циклогексаноноксима, а, следовательно, и качества капролактама, необходимо усовершенствовать систему осушки оксима перед подачей его на перегруппировку.

Одним из способов модернизации стадии осушки может стать продувка через слой оксима подогретого азота в колонном барботажном аппарате [25].

2.3.1 Описание предлагаемой технологии осушки циклогексаноноксима

По предложенной технологии циклогексаноноксिम подвергается осушке азотом в противоточном аппарате. Подача оксима осуществляется в верхней части колонны, подогретого азота – нижней. В качестве насадок используются кольца Рашига, загруженные упорядоченно.

Осушенный циклогексаноноксिम направляется на перегруппировку. Азот с примесью воды поступает на разделение в конденсатор, представленный теплообменником кожухо-трубчатого типа, в межтрубном пространстве которого циркулирует вода для охлаждения. Вода в процессе охлаждения конденсируется, а азот возвращается в стадию осушки.

Процесс осушки циклогексаноноксима основан на разности температур кипения компонентов смеси. Для воды температура кипения составляет 100°C , для оксима – $209,8^{\circ}\text{C}$. Для достижения требуемой степени очистки температура азота должна быть около 125°C . При данной температуре вода в составе оксима закипает и уносится вместе с азотом.

Технология очистки таким методом представлена на рис. 2.7.

Циклогексаноноксिम после разделительной емкости поз. 21 поступает в верхнюю часть колонны R-1. В низ колонны подается предварительно нагретый в теплообменнике E-1 азот. Осушенный оксим с содержанием воды 3% уходит с низа колонны в емкость поз. 22.

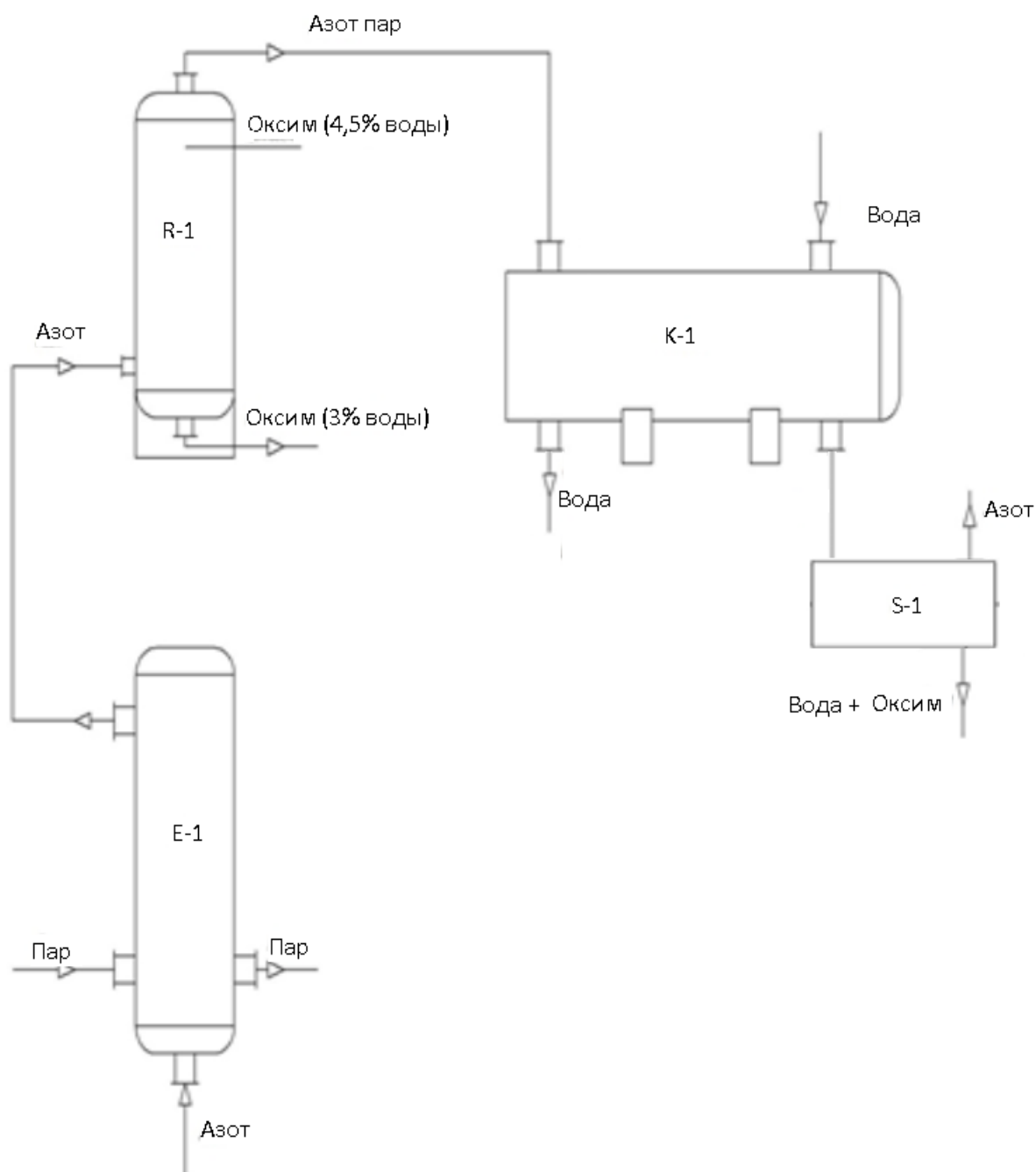


Рисунок 2.7 – Технология осушки оксима

R-1 - колонна, K-1 – конденсатор, S-1 – сепаратор, E-1 - подогреватель

.В подогревателе E-1 азот нагревается за счет тепла пара от температуры 75°C до 125°C.

Смесь азот-вода-оксим из колонны охлаждается в конденсаторе K-1 поступает в сепаратор S-1 для отделения азота от примесей. Отделившаяся водная часть направляется в разделительную емкость поз.21.

3 РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

3.1 Материальный баланс колонны осушки.

В данном разделе представлен расчет колонны с упорядоченно уложенными кольцами Рашига 25х25 для удаления из циклогексаноноксима примеси воды.

Исходные данные:

- производительность установки по оксиму 125 тыс. т/год
- температура в аппарате 130°C;
- начальное содержание воды в оксиме 4,5%
- конечное содержание воды в оксиме 3%.

В процессе десорбции протекает следующая реакция:

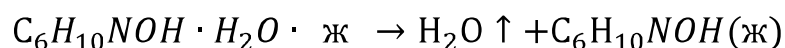


Схема материальных потоков рассматриваемой колонны представлена на рисунке 3.1.

Состав исходного циклогексаноноксима:

- Оксим 95,5%;
- Вода 4,5 %.

Часовая производительность установки по циклогексаноноксиму:

$$G_{\text{оксим}} = \frac{125000 \cdot 1000}{350 \cdot 24} = 14880 \text{ кг/ч}$$

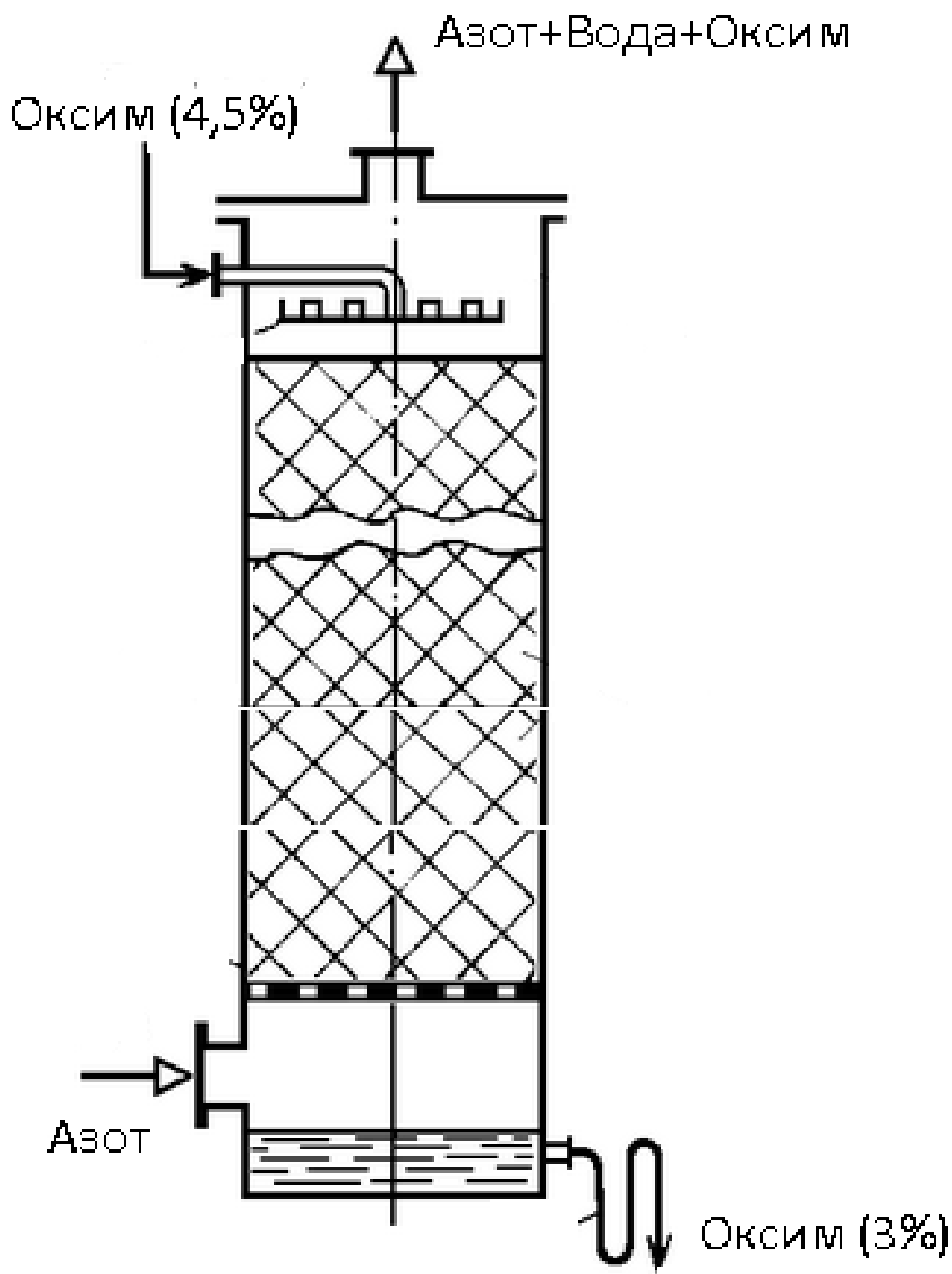


Рисунок 3.1 - Схема материальных потоков колонны с упорядоченными насадками.

Количество воды в исходном оксиге:

$$G_{\text{вода}} = \frac{G_{\text{оксим}} \cdot 4,5\%}{95,5\%}$$

$$G_{\text{вода}} = \frac{14880 \cdot 4,5}{95,5} = 701,15 \text{ кг/ч}$$

$$\text{или } X_{\text{н}} = 701150/14880 = 47.12 \text{ г/кг}$$

Количество воды в осушенном оксиге:

$$G_{\text{вода}} = \frac{14880 \cdot 3}{97} = 460,2 \text{ кг/ч}$$

$$\text{или } X_{\text{к}} = 460200/14880 = 30.92$$

Степень отгонки:

$$\varphi = \frac{47,12 - 30,92}{47,12} \cdot 100\% = 33,4\%$$

Количество переданной массы M компонента из жидкой фазы в газовую равно:

$$M = L(X_{\text{н}} - X_{\text{к}}),$$

где L – расход исходной жидкости.

$$M = 15581.15 \cdot 47.12 - 30.92 \cdot 10^{-3} = 252.41 \text{ кг/ч}$$

Расход газового поглотителя согласно известным рекомендациям, принимается равным:

$$G_{\text{азот}} = \frac{\rho_{\text{г}}}{\rho_{\text{ж}}} \cdot 40 \cdot L,$$

где $\rho_{\text{г}}$ – плотность азота при данной температуре, 1,210 кг/м³;

$\rho_{\text{ж}}$ – плотность жидкой фазы, 960 кг/м³.

$$G_{\text{азот}} = \frac{1,210}{960} \cdot 40 \cdot 15581,15 = 785,55 \text{ кг/ч}$$

Материальный баланс колонны представлен в табл. 3.1.

Таблица 3.1 – Материальный баланс осушки циклогексанона

Статьи прихода	кг/ч	кмоль/ч	%	Статьи расхода	кг/ч	кмоль/ч	%
<i>Жидкая фаза:</i>				<i>Жидкая фаза</i>			
- оксим	14880	131,68	95,50	- оксим	14868,54	131,58	97,00
- вода	701,15	38,95	4,50	- вода	460,2	25,57	3,00
<i>Итого:</i>	15581,15	170,63	100,00	<i>Итого:</i>	15328,74	157,15	100,00
<i>Газовая фаза:</i>				<i>Газовая фаза:</i>			
- азот	785,55	28,06		- азот	785,55	28,06	75,68
				- вода	240,95	13,39	23,21
				- оксим	11,46	0,10	1,10
				<i>Итого:</i>	1037,96	41,54	100,00
Итого:	16366,7	198,69	100	Итого:	16366,7	198,69	100

3.2 Тепловой баланс

Исходными данными для расчета теплового баланса колонны с упорядоченными насадками являются:

- температура циклогексаноксима, поступающего на осушку 75°C;
- температура азота, поступающего в абсорбер – 125°C;
- температура паровой фазы, уходящей с верха абсорбера – 110°C;
- данные материального баланса.

Количество теплоты рассчитывается по формуле:

$$Q = c \cdot g \cdot T$$

где Q – количество теплоты, кДж/ч;

c – удельная теплоемкость компонента, Дж/моль·К или Дж/моль·°C;

T – температура компонента, К или °C;

g – мольный расход вещества, моль/ч.

Температура оксима с содержанием воды 4,5%, поступающего на осушку, 75°C или 348°C . Теплоемкости компонентов при данной температуре:

$$C_{\text{оксим}} = 192,5 \text{ Дж/моль}\cdot\text{K}$$

$$C_{\text{H}_2\text{O}} = 75,51 \text{ Дж/моль}\cdot\text{K}$$

Количество теплоты, поступающее в колонну с компонентами оксима:

$$Q_{\text{оксим}} = 192,5 \cdot 131,68 \cdot 348 = 8821243,2 \text{ кДж/ч}$$

$$Q_{\text{H}_2\text{O}} = 75,51 \cdot 38,98 \cdot 348 = 1023507,8 \text{ кДж/ч}$$

Суммарное количество теплоты, поступающее в колонну с компонентами оксима:

$$Q_{\text{оксим } 4,5\%} = 8821243,2 + 1023507,8 = 9844751,1 \text{ кДж/ч}$$

Температура азота, поступающего в колонну, $t = 125^{\circ}\text{C}$ или 398 K .

Рассчитаем теплоемкости газовой фазы при данной температуре по формулам:

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

или

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

Теплоемкость азота:

$$C_{\text{N}_2} = 27,87 + 4,27 \cdot 10^{-3} \cdot 398 = 29,59 \text{ Дж/моль}\cdot\text{K}$$

Физическое тепло, поступающее в колонну вместе с азотом:

$$Q_{\text{N}_2} = 29,56 \cdot 28,06 \cdot 398 = 330122,5 \text{ кДж/ч}$$

Суммарное количество теплоты, поступающее в колонну:

$$Q_{\text{вх}} = Q_{\text{оксим 4,5\%}} + Q_{\text{азот}} = 9844751.1 + 330122.5 = 10174873,5 \text{ кДж/ч}$$

Газовая фаза с верха колонны уходит с температурой 383 К.

Удельные теплоемкости компонентов газовой фазы:

$$C_{\text{N}_2} = 27.87 + 4.27 \cdot 10^{-3} \cdot 383 = 29.5 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К};$$

$$C_{\text{H}_2\text{O}} = 30 + 10.71 \cdot 10^{-3} \cdot 383 + 0.33 \cdot 10^{-5} \cdot 383^2 = 34.58 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К};$$

$$C_{\text{оксим}} = 192.6 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$$

Физическое тепло выходящих из колонны компонентов газовой фазы:

$$Q_{\text{N}_2} = 29.5 \cdot 28.06 \cdot 383 = 317035.91 \text{ кДж/ч}$$

$$Q_{\text{H}_2\text{O}} = 34.58 \cdot 13.39 \cdot 383 = 177339.1 \text{ кДж/ч}$$

$$Q_{\text{оксим}} = 192.6 \cdot 0.1 \cdot 383 = 7376.58 \text{ кДж/ч}$$

Суммарное количество теплоты, уходящее с верха колонны:

$$Q_{\text{азот вых}} = 317035.91 + 177339.1 + 7376.58 = 501751.5 \text{ кДж/ч}$$

Пренебрегая потерями тепла в окружающую среду, найдем количество теплоты, ушедшее вместе с оксимом с низа колонны:

$$Q_{\text{оксим 3\%}} = Q_{\text{вх}} - Q_{\text{азот вых}}$$

$$Q_{\text{оксим 3\%}} = 10174873.5 - 501751.5 = 9673122.1 \text{ кДж/ч}$$

Найдем температуру выходящего с низа колонны:

$$T_{\text{оксим 3\%}} = \frac{9673122,051}{75,51 \cdot 25,57 + 131,58 \cdot 192,5} = 355 \text{ К}$$

Таким образом, максимальная температура оксима, содержащего 3% воды, на выходе из колонны составляет 82°C.

Тепловой баланс процесса осушки оксима представлен в табл. 3.2.

Таблица 3.2 Тепловой баланс процесса осушки циклогексаноноксима

Статья прихода:	кДж/ч	%	Статья расхода:	кДж/ч	%
Физическое тепло жидкой фазы, Q _{оксим 4,5%}	9844751,1	96,7	Физическое тепло жидкой фазы, Q _{оксим 3%}	9673122,1	95
Физическое тепло газовой фазы, Q _{азот}	330122,5	3,3	Физическое тепло парогазовой фазы, Q _{азот вых}	501751,5	5
Итого:	10174873,6	100	Итого:	10174873,6	100

3.3 Определение основных размеров колонны с упорядоченной насадкой

Фиктивная скорость газа в точке захлебывания (W_3) находится из следующего уравнения:

$$lg \frac{W_3^2 \cdot \alpha_g \cdot \rho_g \cdot \mu_{ж}^{0,16}}{g \cdot V_{св}^3 \cdot \rho_{ж}} = A1 - B1 \cdot \frac{L}{G}^{0,25} \cdot \frac{\rho_g}{\rho_{ж}}^{0,125}$$

где $\alpha_v = 200 \text{ м}^2/\text{м}^3$ – удельная поверхность насадки $\text{м}^2/\text{м}^3$;

$g = 9,8 \text{ м/с}^2$ – ускорение свободного падения;

$V_{св} = 0,74 \text{ м}^3/\text{м}^3$ – свободный объем насадки;

$\mu_{ж} = 2,2 \text{ мПа} \cdot \text{с}$ – динамический коэффициент вязкости жидкости;

$\rho_g, \rho_{ж}$ – плотность газа и жидкости, соответственно.

$$\rho_g = \frac{\rho_0 \cdot T_0}{T}$$

$$\rho_r = 1,25 \cdot 273 / 273 + 125 = 0,86 \text{ кг/м}^3$$

Значения коэффициентов A_1 и B_1 , применимые для колец Рашига, загружаемых в колонну упорядоченно, приведены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Зависимость коэффициентов от типа насадки

Тип насадки	A_1	B_1
Кольца Рашига упорядочено	0,251	1,75

Фиктивная скорость газа:

$$\lg \frac{W_3^2 \cdot 200 \cdot 0.86 \cdot 2.2^{0.16}}{9.81 \cdot 0.74^3 \cdot 960} = 0.251 - 1.75 \cdot \frac{15581.15}{785.55}^{0.25} \cdot \frac{0.86}{960}^{0.125}$$

$$\lg W_3^2 \cdot 0.051 = -1.28$$

$$W_3 = 1.03 \text{ м/с.}$$

Рабочая скорость газа W :

$$W = bW_3 = 0.8 \cdot 1.03 = 0.824 \frac{\text{м}}{\text{с}},$$

при $b = 0.8$.

Диаметр колонны D_k :

$$D_k = \frac{G}{\rho_{\Gamma} \cdot 0.785 \cdot W} = \frac{0.218}{0.86 \cdot 0.785 \cdot 1.03} = 0.56 \text{ м}$$

Из таблицы 3.4 выбирается ближайший стандартный диаметр колонны по ГОСТу.

$$D_{\text{гост}} = 0.6 \text{ м}$$

Тогда рабочая скорость газа:

$$W = \frac{G}{\rho_{\Gamma} \cdot S_k} = \frac{0.218}{0.86 \cdot 0.471} = 0.5 \text{ м/с}$$

где $S_k = \frac{\pi \cdot D_{\text{гост}}^2}{4} = 0,471 \text{ м}^2$ – площадь поперечного сечения колонны

Таблица 3.4 - Нормальный ряд диаметров колонн

$D_{\text{гост}}, \text{ м}$	0,4	0,5	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4	1,6	1,8	2,2	2,6	3
------------------------------	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	---

Коэффициент распределения при постоянной температуре и давлении определяется по соотношению:

$$m = \frac{E}{P}$$

где E – константа Генри, зависящая от температуры и природы газа и жидкости;

P – общее давление смеси газов или.

$$m_{\text{N}_2} = 105.4 \cdot 10^6 / 760 = 0.138 \cdot 10^6$$

Составы газа и жидкости выражены в относительных массовых концентрациях, поэтому коэффициент распределения умножаем на поправочный множитель:

$$m = m \cdot \frac{M_{\text{смж}}}{M_{\text{смг}}}$$

где $M_{\text{смг}}$ – молекулярная масса газовой смеси, кмоль/кг; $M_{\text{смж}}$ – молекулярная масса жидкой смеси, кмоль/кг.

$$M_{\text{ср}} = M_i \cdot \chi_i$$

$$M_{\text{смг}} = 28 \text{ кмоль/кг}$$

$$M_{\text{смж}} = 93 \text{ кмоль/кг}$$

$$m_{\text{N}_2} = 0.138 \cdot 10^6 \cdot 98 / 28 = 0.483 \cdot 10^6$$

Движущие силы массопередачи в нижней части колонны осушки:

$$\Delta Y_H = Y_H^* - Y_H$$

в верхней части аппарата:

$$\Delta Y_K = Y_K^* - Y_K$$

где $Y_K^* = m \cdot X_H$ – конечная равновесная концентрация компонента в газе при равновесной концентрации в жидкости X_H ;

$Y_H^* = m \cdot X_K$ – равновесная концентрация компонента в газовой фазе при концентрации данного компонента в жидкой фазе X_K на входе в аппарат, кг/кг.

$$Y_{*K} = 0,483 \cdot 10^6 \cdot 0,0512 = 24.729 \cdot 10^3 \text{ кг/кг}$$

$$Y_{*H} = 0,483 \cdot 10^6 \cdot 0,504 = 24.343 \cdot 10^3 \text{ кг/кг}$$

$$\Delta Y_{*H} = 24.3 \cdot 10^3 - 1 = 24.342 \cdot 10^3 \text{ кг/кг}$$

$$\Delta Y_{*K} = 24.7 \cdot 10^3 - 0,756 = 24.728 \cdot 10^3 \text{ кг/кг}$$

Средняя движущая сила массопередачи:

$$\Delta Y_{cp} = \frac{\Delta Y_K - \Delta Y_H}{\ln \frac{\Delta Y_K}{\Delta Y_H}} = \frac{24.728 - 23.432}{\ln \frac{24.728}{23.432}} = 24.07 \text{ кг/кг}$$

Число единиц переноса n_{0y} равно:

$$n_{0y} = \frac{Y_K - Y_H}{\Delta Y_{cp}} = \frac{24.728 - 23.432}{24.07} = 0.35$$

Коэффициенты массоотдачи в газовой и жидкой фазах можно определить по теоретическим [26, 28] или эмпирическим зависимостям [27, 29], например вида:

Для газовой фазы:

$$Nu_\Gamma = 0,407 \cdot Re_\Gamma^{0.655} \cdot Pr_\Gamma^{0.33}$$

D_Γ – коэффициент диффузии поглощаемого компонента, м²/с.

$$D_r = \frac{4,3 \cdot 10^{-7} \cdot T^{3/2}}{P(V_A^{\frac{1}{3}} + V_B^{\frac{1}{3}})^2} \cdot \frac{1}{\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}}$$

где P – абсолютное давление, кгс/см², V_A , V_B – мольные объемы газов, M_A , M_B – мольные массы газов.

$$D_r = \frac{4,3 \cdot 10^{-7} \cdot 398^{3/2}}{3,25(299,2^{\frac{1}{3}} + 628,5^{\frac{1}{3}})^2} \cdot \frac{1}{\frac{1}{28} + \frac{1}{18}} = 22,3 \cdot 10^{-6}$$

Критерий Рейнольдса:

$$Re_r = \frac{4 \cdot W \cdot \rho_r}{a_{\vartheta} \cdot \mu_r} = \frac{4 \cdot 0,5 \cdot 0,86}{200 \cdot 2086 \cdot 10^{-8}} = 412$$

где ρ_r – плотность газа; μ_r – динамический коэффициент вязкости газа, мПа·с.

Критерий Прандтля:

$$Pr_r = \frac{\mu_r}{D_r \cdot \rho_r} = \frac{2086 \cdot 10^{-8}}{22,3 \cdot 10^{-6} \cdot 0,86} = 1,09$$

Число Нуссельта:

$$Nu_r = 0,407 \cdot Re_r^{0,655} \cdot Pr_r^{0,33} = 0,407 \cdot 412^{0,655} \cdot 1,09^{0,333} = 21,6$$

Коэффициент массоотдачи:

$$\beta_r = \frac{Nu_r \cdot D_r}{d_{\vartheta}} = \frac{21,6 \cdot 22,3 \cdot 10^{-6}}{0,0148} = 32,5 \cdot 10^{-3} \text{ м/с}$$

При эквивалентном диаметре:

$$d_{\vartheta} = \frac{4 \cdot V}{a_{\vartheta}} = \frac{4 \cdot 0,74}{200} = 0,0148 \text{ м}$$

Для жидкой фазы используется критериальное выражение:

$$Nu_{\text{ж}} = 0,0021 \cdot Re_{\text{ж}}^{0,75} \cdot Pr_{\text{ж}}^{0,5}$$

Коэффициент диффузии газов в жидкости:

$$D_{\text{ж}} = \frac{1 \cdot 10^{-6}}{A \cdot B \cdot \overline{\mu_{\text{ж}}} (V_A^{\frac{1}{3}} + V_B^{\frac{1}{3}})^2} \cdot \overline{\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}}$$

$$D_{\text{ж}} = \frac{1 \cdot 10^{-6}}{1 \cdot 4,7 \cdot \overline{1,097 \cdot 10^{-3}} (628,5^{\frac{1}{3}} + 299,2^{\frac{1}{3}})^2} \cdot \overline{\frac{1}{28} + \frac{1}{18}} = 8,5 \cdot 10^{-9}$$

Число Рейнольдса:

$$Re_{\text{ж}} = \frac{4 \cdot L}{S_{\text{к}} \cdot a_{\text{г}} \cdot \mu_{\text{г}}} = \frac{4 \cdot 4,54}{0,5 \cdot 200 \cdot 1,097 \cdot 10^{-3}} = 165,54$$

Число Прандтля:

$$Pr_{\text{ж}} = \frac{\mu_{\text{ж}}}{D_{\text{ж}} \cdot \rho_{\text{ж}}} = \frac{1,097 \cdot 10^{-3}}{8,5 \cdot 10^{-9} \cdot 960} = 134$$

Число Нуссельта:

$$Nu_{\text{ж}} = 0,0021 \cdot Re_{\text{ж}}^{0,75} \cdot Pr_{\text{ж}}^{0,5} = 0,0021 \cdot 165,5^{0,75} \cdot 134^{0,5} = 1,12$$

Коэффициент массоотдачи:

$$\beta_{\text{ж}} = \frac{Nu_{\text{ж}} \cdot D_{\text{ж}}}{\theta_{\text{пр}}} = \frac{1,98 \cdot 1,88 \cdot 10^{-9}}{5,1 \cdot 10^{-5}} = 0,73 \cdot 10^{-4} \text{ м/с}$$

Толщина пленки жидкости:

$$\theta_{\text{пр}} = \frac{\mu_{\text{ж}}^2}{\rho_{\text{ж}}^2} \cdot g^{\frac{1}{3}} = ((1,097 \cdot 10^{-3})^2 / 960^2 \cdot 9,8)^{\frac{1}{3}} = 5,1 \cdot 10^{-5} \text{ м}$$

Коэффициент массопередачи:

$$K_{ог} = \frac{1}{\frac{1}{\beta_{\Gamma}} + \frac{m(\rho_{\Gamma} \rho_{ж})}{\beta_{ж}}} = \frac{1}{\frac{1}{32,5 \cdot 10^{-3}} + \frac{3,32(\frac{0,86}{960})}{0,73 \cdot 10^{-4}}} = 0,0139 \text{ м/с}$$

Высота единиц переноса $h_{ог}$:

$$h_{ог} = \frac{G}{\rho_{\Gamma} \cdot K_{ог} \cdot S_{к} \cdot a_{\vartheta} \cdot \psi_a} = \frac{785.55 \div 3600}{0.86 \cdot 0.0139 \cdot 0.5 \cdot 200 \cdot 0.88} = 2.07$$

Коэффициент активной поверхности массопередачи:

$$\psi_a = A_3 \cdot W_{ж}^{0,455} \cdot \sigma^{-m_3} = 2.26 \cdot 9.09^{0.455} \cdot 38^{-0.535} = 0.88$$

$$m_3 = b_3 d_{нас}^{-p_3} = 0.83 \cdot 2.5^{-0.48} = 0.535$$

Массовая скорость жидкости:

$$W_{ж} = \frac{q \cdot \rho_{ж}}{3600} = \frac{34.09 \cdot 960}{3600} = 9.09 \text{ кг/(м}^2\text{с)}$$

Плотность орошения:

$$q = \frac{L}{S_{к} \cdot \rho_{ж}} = \frac{16366.7}{0.5 \cdot 960} = 34.06 \text{ м}^2\text{/(м}^3\text{час)}$$

$\sigma = 0,038$. В расчете $\sigma \approx 38 \text{ мН/м}$ – коэффициент поверхностного натяжения.

Значения параметров A_3 , b_3 и p_3 для различных типов насадок приводятся в таблице 3.5.

Таблица 3.5 - Значения параметров в зависимости от типа насадки

Тип насадки	A_3	b_3	p_3
Кольца	2,26	0,83	0,48

Высота слоя насадки H в колонне осушки:

$$H = h_{ог} \cdot n_{ог} = 2,7 \cdot 0,35 = 1\text{ м}$$

Высоту колонны в целом определяем по формуле [30]:

$$H_k = H_n + h_v + h_n$$

где h_n – высота нижней части колонны, м;

h_v – высота верхней части колонны, м, принимается в зависимости от диаметра колонны (таблица 3.6).

Таблица 3.6 - Зависимость расстояния между насадкой и крышкой колонны и расстояния между днищем колонны и насадкой от диаметра колонны

Диаметр, мм	h_v , мм	h_n , мм
400-1000	600	1500
1200-2200	1000	2000
2400 и более	1400	2500

$$H_k = 1 + 0,6 + 1,5 = 3,1 \text{ м.}$$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результатами данной бакалаврской работы можно считать:

1. Рассмотрены теоретические основы процесса оксимирования циклогексанона, в т.ч. физико-химические основы процесса, механизм оксимирования, существующие технологии получения циклогексаноноксима;

2. Проведен анализ существующей технологии оксимирования ПАО «КуйбышевАзот» и проведен патентный поиск на тему способов и аппаратного оформления процесса оксимирования. В результате был выбран способ модернизации существующей технологии, заключающийся в совершенствовании стадии осушки получаемого в процессе оксима.

3. В качестве модернизации процесса осушки циклогексаноноксима предложено включение в технологическую схему дополнительного аппарата – колонны. Осушка оксима осуществляется азотом.

4. Проведен расчет материального баланса процесса осушки оксима в колонне. Оксим на выходе из аппарата содержит не более 3% воды.

5. Проведен тепловой баланс процесса осушки. Выяснена температура оксима на выходе из аппарата, которая составляет 82°C, и сделан вывод о том, что дополнительного охлаждения колонны не требуется.

6. Определены основные размеры колонны.

Приведенные результаты позволяют сделать вывод о том, что предлагаемое в работе решение является эффективным и в дальнейшем положительно влияет на качество целевого продукта – капролактама.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Е.И. Бунеева, С.В. Пучков. Получение капролактама. Стадии оксимирования и перегруппировки/Методические указания к лабораторным занятиям и самостоятельной работе. Кемерово, 2014.
2. Производство капролактама/ Под ред. В.И. Овчинникова, В.Р. Ручинского.-М.: Химия, 1977. – 264 с.: ил.
3. Заявка ФРГ 2100034. Способ получения циклогексаноноксима/ Tilo Möller, Günter Kästner/ Оpubл. 1971.
4. Лупанов П.А. и др. // Химическая промышленность. 1975. – N2. – С.99.
5. Семенова Е.С., сб., “Научные основы подбора и производства катализаторов”, изд. СО АН СССР , г. Новосибирск, 1964, с. 401-416.
6. Патент РФ №2317977 “Установка оксимирования циклогексанона в производстве капролактама. Заявлен 17.01.2006
7. Инструкция ИРМ 37-2 аппаратчика оксимирования 5 разряда цеха №37 производства капролактама. ОАО «КуйбышевАзот», 2014.
8. Технологический регламент установки оксимирования циклогексанона ОАО “КуйбышевАзот”, 2014.
9. Методические указания по курсовому проектированию/ ТГУ; Сост.: В. Е. Стацюк, И. В. Цветкова. Тольятти, 2006. 17с.
10. ЭповаТ.И., Пономарева Н.Н. Методические указания к выполнению курсовой работы по общей химической технологии – Тольятти, ТГУ, 2006. – 9 с.
11. Гутник С.П. Расчеты по технологии органического синтеза. М: Химия, 1988. – 272 с.
12. Справочник нефтехимика. Под ред. С.К. Огородникова – Л: Химия, 197 . Т.2. – 592 с.

13. Основные процессы и аппараты химической технологии. Пособие по проектированию. Под ред. Ю.И. Дытнерского М: Химия 1991. – 496 с.
14. Павлов. К.Ф., Романков П.Г., Носков А.А. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии. – Л: Химия, 1977. – 576 с.
15. Авторское свидетельство № 77399. Способ получения циклогексаноноксима. С.С. Наметкин, Г.И. Зябрева и Б.А. Кренцель. Оpubл. 01.01.1949.
16. Авторское свидетельство №121446. Способ получения Циклогексаноноксима. Я.А. Шмидт, Ю.М, Цимбал, И.К. Рубинская. Оpubл. 01.01.1959.
17. Авторское свидетельство №140796. Способ получения циклогексаноноксима. И.В. Антипина, С.Н. Казарновский. Оpubл. 01.01.1961
18. Авторское свидетельство № 150493. Способ получения циклогексаноноксима. Г.М. Вайнштейн. Оpubл. 01.01.1962.
19. Авторское свидетельство № 173777. Способ получения циклогексаноноксима. М.А. Бакин. Оpubл. 06.08.1965.
20. Авторское свидетельство № 199766. Способ получения циклогексаноноксима. Абрагам Германус дэ Рой, «Стамикарбон Н.Ф.», нидерланды. Оpubл. 13.07.1967.
21. Авторское свидетельство 363682. В.Е. Эминов, С.А. Моисеев, Н.П. Дмитриенко, А.М. Тайков, Ю.В. Горбунов. Оpubл 25.12.1972.
22. Авторское свидетельство SU 1587033 Способ регулирования процесса оксимирования. Институт проблем механики АН СССР. Кервалишвили З.Я., Каралашвили Д.И., Пагава Г.А. Оpubл. 23.08.1990.

23. Авторское свидетельство SU 1740371. Способ получения циклогексаноноксима. Виноградов С.В., Подерягин В.С., Мартынов Ю.В и др Институт проблем механики АН СССР. Оpubл. 15.06.1992.
24. Патент РФ 2465265. Способ управления осушкой циклогексаноноксима. Болдырев А.П., Канаев С.А. , Бегина О.А., ООО «КуйбышевАзот», Оpubл. 2011 г.
25. Бадриан А.С., Кокоулин Ф.Г., Овчинников В.И. Производство капролактама. Москва : Химия, 1977. - 263 с.
26. Жаворонков Н.М. Справочник азотчика. М: Химия, перепечатано с изд. 1987г. – М.: ООО «Альбатрос» 2009.
27. Рамм В.М. Абсорбция газов. Изд. 2-е. М.: Химия, перепечатано с изд. 1976г. – М.: Химия, 2003.
28. Лаптев А.Г., Минеев Н.Г. Разделение жидких и газовых гомогенных смесей в тарельчатых и насадочных аппаратах. Учеб. пособие / Казань: Казан. гос. энерг. ун-т, 2005.
29. Павлов К.Ф., Романков П.Г., Носков А.А. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии. Л.: Химия, доработанное, перепечатанно с изд. 1976г. – Л.:, 2001.
30. Леканова Т.Л. Расчет абсорбционных установок: учебное пособие для вузов. — Сыктывкар, 2010.