

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 «Получение циклогексанона дегидрированием циклогексанола на
низкотемпературном катализаторе»

Студент

А.К.Нигматулина

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

И.В. Цветкова

(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 44 с., 1 рисунок, 9 таблиц, использовано 26 источников, 5 л. графического материала.

ЦИКЛОГЕКСАНОЛ, ЦИКЛОГЕКСАНОН, ДЕГИДРИРОВАНИЕ, НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ, ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ.

Объектом исследования является технология получения циклогексанона дегидрированием циклогексанола на низкотемпературных катализаторах.

Цель работы – оптимизация процесса производства циклогексанона дегидрированием циклогексанола на низкотемпературных катализаторах.

Графическая часть выполнена на 5 листах и включает технологическую схему процесса дегидрирования циклогексанола, основные и побочные реакции, таблицы материального баланса и теплового, и таблицу сравнительных характеристик катализатора.

В теоретической части рассмотрены физико-химические основы дегидрирования циклогексанола до циклогексанона, способы получения и применяемые катализаторы. Проведена сравнительная характеристика предлагаемого катализатора и существующего.

Проведены расчеты материального и теплового баланса при работе на разных катализаторах.

Выпускная квалификационная работа выполнена в текстовом редакторе Microsoft Word 7.0 и представлена на электронном носителе.

ABSTRACT

Graduation qualification work 44 pp., 1 picture, 9 tables, 26 sources were used, 5 liters. graphic material.

CYCLOHEXANOL, CYCLOHEXANON, DEHYDRATION, LOW-TEMPERATURE CATALYSTS, TECHNOLOGICAL CALCULATIONS.

The object of the study is the technology of obtaining cyclohexanone by dehydrogenation of cyclohexanol on low-temperature catalysts.

The aim of the work is to optimize the process of cyclohexanone production by the dehydrogenation of cyclohexanol on low-temperature catalysts.

The graphical part is made on 5 sheets and includes the technological scheme of the process of dehydrogenation of cyclohexanol, the main and adverse reactions, the tables of material balance and thermal, and the table of comparative characteristics of the catalyst.

In the theoretical part, the physico-chemical bases of the dehydrogenation of cyclohexanol to cyclohexanone are considered, the methods of preparation and the catalysts used. The comparative characteristics of the proposed catalyst and the existing one are carried out.

Calculations of the material and heat balance were carried out when working on different catalysts.

The final qualifying work was carried out in the text editor Microsoft Word 7.0 and presented on an electronic medium.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	7
1. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.....	8
1.1 Каталитическое гидрирование фенола.....	8
1.2 Получение циклогексанона окислением циклогексана.....	10
1.3 Катализаторы с различными осаждающими агентами.....	11
1.3.1 Дезактивация катализаторов на основе меди.....	13
1.4 Дегидрирование циклогексанола.....	15
1.4.1 Предлагаемый катализатор для дегидрирования циклогексанола в циклогексанон и способ его получения.....	16
1.5 Патентная часть.....	21
2. ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.....	26
2.1 Характеристика сырья и готовой продукции.....	26
2.2 Описание технологической схемы.....	27
3. РАССЧЕТНАЯ ЧАСТЬ.....	31
3.1 Схема материальных потоков.....	31
3.2 Материальный баланс реакционного узла.....	31
3.3 Энергетический баланс реактора.....	34
4. Аналитический контроль производства.....	38
5. Безопасность и экологичность проекта.....	41
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	42
Список используемой литературы и источников.....	43

ВВЕДЕНИЕ

Из мирового производства капролактама 78,2% приходится на способы, которые основаны на использовании циклогексанона, 16,8% на нитрозирование циклогексана и 5% на толуольный метод. Выход капролактама по циклогексанону составляет 90-95%. [1]

Главный способ получения циклогексанона заключается в окислении циклогексана: одновременно образующий циклогексанол (анол) можно также превратить в кетон путем дегидрирования. На этом был основан первый из осуществленных в промышленности способов синтеза циклогексанона – из фенола с предварительным гидрированием его в циклогексанол. [1]

Данный способ используется на химическом предприятии ПАО «КуйбышевАзот», где проектная мощность по циклогексанону составляет 120000 тонн при 8000 часов работы в год. Достигнутая мощность в 2009 году по циклогексанону составила 157 000 тонн. [2]

1.ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Капролакта́м представляет собой белое, гигроскопичное кристаллическое твердое вещество при температуре окружающей среды с характерным запахом. Он хорошо растворим, в воде и в большинстве обычных органических растворителей и редко растворяется в высокомолекулярных соединениях. Способность полимеризоваться с образованием поликапроамида играет важную роль в производстве капролактама. Полимеризация капролактама происходит при нагревании в присутствии аминов, воды, органических кислот, спирта и некоторых других соединений капролактама с образованием полиамидной смолы, из которой получают капрон. Дегидрирование циклогексанола в циклогексанон является важной стадией в производстве капролактама – мономера для получения синтетических волокон и пластических масс из полиамидного сырья. Процесс может происходить при высоких температурах (350 – 450 °С) или при низких температурах (200 – 300 °С), но более выгодным вариантом считается осуществление процесса дегидрирования циклогексанола при низкой температуре, поскольку позволяет достигать высокой селективности по циклогексанону и вести процесс с меньшими энергетическими затратами. Медьсодержащие контакты считаются наилучшими низкотемпературными катализаторами, поскольку они проявляют высокую селективность в реакции дегидрирования. Из цикланонов наибольшее практическое значение имеет циклогексанон (анон). Далее будут приведены различные способы получения анона. [3]

1.1 Каталитическое гидрирование фенола.

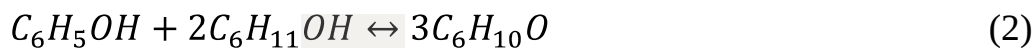
Реакция гидрирования фенола в циклогексанол сопровождается выделением тепла (210 кДж/моль при 150 °С). При температуре ниже 200°С равновесие реакции практически полностью сдвигается в сторону

образования циклогексанола.[4] Гидрирование в паровой фазе может быть выполнено с использованием никелевого катализатора или катализатора, содержащий медь, кобальт или марганец. Палладий, нанесенный на высокоориентированный оксид церия, эффективно катализирует гидрирование фенола до циклогексанона при атмосферном давлении и комнатной температуре. [5]

С повышением температуры в продуктах гидрирования, наряду с циклогексаноном, обнаруживают некоторое количество циклогексанона, который может образоваться различными путями. При понижении давления циклогексанон является промежуточным продуктом реакции, а при повышении — продуктом разложения циклогексанола:



При высоких температурах и низких давлениях, когда в равновесной смеси наряду с конечными продуктами присутствует исходный фенол, который может вступать с циклогексанолом в реакцию диспропорционирования[5]:



Селективное гидрирование фенола и его родственных производных с циклогексаноном и его аналогами остается сложной задачей. Прогресс исследований в этой области имеет большое коммерческое значение, так как циклогексанон один из компонентов основного сырья в синтезе капролактама и адипиновая кислота, которые являются основными ингредиентами для производства.[6] В настоящее время, промышленное производство циклогексанона происходит в три стадии.

Первая стадия включает частичное гидрирование бензол в циклогексен, гидратацию циклогексена до циклогексанола и дегидрирования циклогексанола. Вторая стадия требует высокого рабочего давления и температуры, и производит нежелательные вторичные продукты, которые снижают общий выход циклогексанона и усложняют восстановление и

разделение. Что касается третьей стадии, циклогексанон может быть получен из фенола в двухстадийном или одноэтапный процесс.[7]

Поэтому одностадийный процесс, гидрирования фенола, имеет большое количество преимуществ. Он упрощает этапы реакции, повышает эффективность использования водорода, уменьшает выход отходов и избегает сложного разделения фенолциклогексанола и фенолциклогексаноновых азеотропов. [8]

Из-за их высокой каталитической активности, научный интерес был сфокусирован на использовании биметаллических катализаторов, таких как Pt-Cr/C и Pt-V/C которые показывают высокую селективность к циклогексанону. [9]

1.2 Получение циклогексанона окислением циклогексана

Одной из основных проблем окисления циклогексана в циклогексанол и циклогексанон является селективность. Это связано с тем, что продукты являются гораздо более реакционноспособными, чем сам циклогексан в окислительной среде. В промышленном отношении используется один из двух подходов, чтобы бороться с проблемой селективности в случае окисления циклогексана. Первый подход заключается в низком преобразовании циклогексана, что позволяет сохранить концентрации продуктов в смеси, следовательно, предотвратить их окисление. Недостатком данного метода является необходимость перерабатывать большие объемы непрореагировавшего циклогексана. Второй подход позволяет использовать более высокие конверсии, так как в этом случае борную кислоту используют для направления реакции гидропероксида в сторону циклогексанола. И преобразуют спирт в эфир борной кислоты, чтобы предотвратить его окисление. В этом случае проблемой является восстановление спирта и утилизация используемой борной кислоты.

Низкий уровень конверсии при окислении циклогексана на кобальтовых катализаторах мотивировал исследователей на создание альтернативных катализаторов. [10]

1.3 Катализаторы $\text{Cu}/(\text{Al})_2\text{O}_3$ с различными осаждающими агентами

Дегидрирование циклогексанола является промышленно важным процессом получения циклогексанона который является эндотермическим и термодинамически обратимым. [11] Совокупный эффект эндотермической природы и необходимость минимизации использования энергии стимулировала поиск перспективного катализатора, который может катализировать реакция при более низкой температуре (150-300 °C), а не при высоких температурах (350-450 °C). При высокой температуре реакции катализатор, такой как ZnO/CaO , показал 70% конверсию и 99% селективность циклогексанона. В более мягких условиях различные бинарные и тернарные металлоксидные каталитические системы, такие как CuCr_2O_4 , $\text{Cu} - \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Cu} - \text{ZnO} - \text{Al}_2\text{O}_3$, Cu/SiO_2 , $\text{Cu}/\text{Fe}/\text{SiO}_2$, $\text{Cu} - \text{Zn}/\text{SiO}_2$, активные катализаторы. В зависимости от характеристик катализатора и условий реакции, могут образоваться побочные продукты. [12]

В результате исследований, проводимых катализаторами на основе меди при низкой температуре, была предпринята попытка повысить конверсию и селективность циклогексанола. Среди трех активных коммерческих катализаторов с $\text{Cu} = 24, 26$ и 65 мас.%, катализатор с 26 мас.% показал выше активность за счет более высокой дисперсии и меньшего Cu -кристаллита в то время как при 290 °C катализатор, содержащий 65 мас.% Cu , показал около 70% выход циклогексанона. Возможная причина снижения начальной активности была из-за отравления, коксования и спекания и т.д. [11] Комбинированные результаты измерений скорости и ИК-спектроскопические исследования катализаторов $\text{Cu} - \text{Zn} - \text{Al}$ (Cu нагрузка

15 ат.%) и $CuMg$ (Cu нагрузка 52 ат.%) показали, что дегидрирование циклогексанола над Cu^+ протекает через недиссоциативную адсорбцию циклогексанола с последующим образованием циклогексаноалкоголятов, тогда как адсорбция циклогексанола на Cu^0 является диссоциативной и протекает через образование алкоголята циклогексанола и фенолятов. Cu/SiO_2 с содержанием меди до 50 мас.%, полученного осаждением при $pH > 9$ с использованием карбоната натрия, так как осаждающий агент показал выход 74,7% циклогексанона при 300°C. [13]

Химическая кинетика и механизм реакции показали, что на катализаторе присутствуют два вида активных центров меди (одновалентной меди и металлической меди). Металлическая медь отвечает за образование фенола и селективность циклогексанона, в то время как одновалентная медь способствует образованию циклогексанона. При низкой температуре каталитическая производительность катализаторов на основе меди главным образом зависит от наличия металлической меди и моновалентных активных центров и кислотно-щелочной природы катализатора. [5]

Активность и стабильность -содержащих катализаторов в основном зависит от способа получения и параметров, используемых в конкретном методе. Несколько методов, таких как гидролиз хемосорбции, осаждение, ионный обмен, пропитка, химическое покрытие, золь-гель катализаторов на основе меди. Среди всего перечисленного метод совместного осаждения является лучшим выбором для контролируемой подготовки бинарных и тройных металлоксидных каталитических систем. С помощью этого метода можно также минимизировать осаждение неравномерной слоистой меди, которая очень чувствительна к спеканию и, следовательно, к каталитическому действию. При одновременном совместном осаждении очень важно выбрать разумного агента для осаждения, поскольку он играет решающую роль в управлении размером и дисперсией меди. Различные осаждающие агенты, такие как водные растворы Na_2CO_3 , K_2CO_3 , $NaOH$, KOH , NH_4OH и мочевины обычно используются для получения катализаторов

Cu/Al_2O_3 . Ученые сообщили их исследования по конверсии циклогексанола над $Cu-MgO$, $Cu-ZnO$ и $Cu-ZnO/Al_2O_3$. Это исследование сосредоточено в основном на селективности различных состояний окисления медных участков в сторону образования циклогексанона и фенола. Авторы пришли к заключению на основе данных и измерений адсорбции CO - образование фенола катализировалось только металлическим Cu , тогда как оба нулевых и одновалентных участка были активны в циклогексанол-циклогексаноне.

Результаты их исследования помогают прояснить важные детали в механизме образования фенола из циклогексанола. Специфическая радиоактивность фракции циклогексанона и фенола, образовавшихся во время экспериментов, были почти равны. По-прежнему наблюдался поэтапный (циклогексанол-циклогексанон-фенол) путь по никелю, тогда как конверсия циклогексанола в фенол преобладала над последовательным маршрутом на платину и палладий. Дегидрирование циклогексанола прекращают при циклогексаноне в присутствии других металлов (Os , Co , Fe , Ru). [14]

1.3.1 Дезактивация катализаторов на основе меди

Каталитическое дегидрирование циклогексанола проводили в газовой фазе в непрерывном неподвижном слое реактор при атмосферном давлении. Были испытаны два коммерческих катализатора, состоящие из хромита меди и оксида цинка меди. Активность катализаторов оценивали при $250\text{ }^{\circ}C$ с объемной часовой скоростью $2,89\text{ ч}^{-1}$. Во время реакции наблюдалась медленная дезактивация катализаторов, достигающая 50%-ной активности при продолжительности = 350 ч, но при этом 30%-ная конверсия при этих условиях. Получено до 97% к циклогексанону с обоими катализаторами. Основной наблюдаемой примесью был фенол, полученный из реакции дегидрирования. Результаты стабильности и селективности с этими катализаторами являются лучше, чем другие, о которых говорится в

литературе. Основные причины потери активности связаны с осаждением кокса над активными участками меди и увеличение размера металлического кристаллита меди. [15]

Два различных условия каталитического дегидрирования циклогексанола можно рассматривать в зависимости от используемой температуры реакции: при низкой температуре - от 200 до 300 °C; и при высокой температуре от 350 до 450 °C. Кроме того, два разных вида катализаторов можно использовать для получения этой реакции: на основе меди и катализаторы оксида кальция цинка, соответственно. В последнее время большая часть исследования проводится с использованием катализаторов на основе меди. Они представляют высокодисперсную медную фазу, и работают в мягких условиях (200-300 °C). Эти медные катализаторы не используются при высокой температуре из-за спекания меди. [13] Металлы, такие как *Zn*, *Cr*, *Fe*, *Ni*, щелочных металлов, щелочноземельных металлов и термически стабильные оксиды металлов (*Al*, *Si* и *Ti*) добавляют к медным катализаторам для повышения их свойств. Среди различных добавок, оксид хрома часто используется, поскольку он действует как структурный промотор, увеличивая площадь поверхности по БЭТ, а также ингибируя спекание частиц меди. [14] Добавление *ZnO* также очень полезно, поскольку оно способствует дисперсии и стабильности полученных медных катализаторов. [17]

В настоящей работе мы оценили поведение двух различных коммерческих катализаторов на основе меди, чтобы установить корреляцию между физико-химическими свойствами и каталитической активностью кальцинированного, восстановленного и использованного катализаторов. Кроме того, изменения на катализаторе при дегидрировании циклогексанола в разные моменты времени потока были также проанализированы с целью определения возможных причины дезактивации (осадки кокса, модификации активной фазы, термическое спекание или физические модификации), а также как возможность регенерации катализатора. [18]

Были использованы два коммерческих катализатора: катализатор на основе хрома меди, *Cu-0230* (таблетки, 3,1 мм × 3,1 мм), поставляемый Engelhard, с весовым составом 72% *CuO*, 26% *CuCr2O4* и 2% графита; и медный цинк оксид-катализатор, *T-2130* (таблетки 3 мм × 3 мм), поставляемый SüdChemie, с весовым составом 33% *CuO*, 66% *ZnO* и 1% графита. Оба испытанных катализатора продемонстрировали высокую конверсию циклогексанола. Во время реакции наблюдалась медленная дезактивация катализаторов, получаая снижение активности 50% через 400 часов. Выход выше, чем 97% для реакции циклогексанола к циклогексанону для обоих катализаторов, во всем диапазоне времени, исследованного в потоке.

1.4 Дегидрирование циклогексанола

Циклогексанол можно дегидрировать до циклогексанона (желаемый исходный материал для производства капролактама) без катализатора путем прохождения паров через трубчатую печь при 400 - 450°C. Каталитическое дегидрирование, которое обычно практикуется, может быть проведено в более мягких условиях и на различных катализаторах.[19]



Данная реакция является эндотермичной и обратимой, её тепловой эффект при 300°C равен 67кДж/моль. Выход циклогексанона составляет 97-98%. Также протекают и побочные реакции с образованием циклогексена, фенола и высококипящих соединений получаемых во время конденсации циклогексанона. При длительном использовании активность цинк-хромового катализатора со временем снижается, поэтому возникает потребность его регенерации, которую проводят, когда степень конверсии циклогексанола снижается ниже 60%. В зависимости от условий, а именно от температуры и давления, равновесие между прямой и обратной реакцией сдвигается.[2]

1.4.1 Предлагаемый катализатор для дегидрирования циклогексанола в циклогексанон и способ его получения

Недостатком дегидрирования при высоких температурах является низкая селективность ценных продуктов относительно возможности их конверсии до циклогексанола, поскольку при высоких температурах протекает значительное количество побочных реакций, таких как дегидратизация циклогексанола до циклогексена, или реакции димеризации, подобные образованию циклогексенилциклогексанона. Образование побочных продуктов требует высокзатратной доработки и снижает экономичность способа.

Для дегидрирования циклогексанола при низких температурах прежде всего используются катализаторы на основе меди. Эти катализаторы дают возможность снижения температуры реакции до примерно 240 - 280°C, обеспечивая, таким образом, повышенную селективность по циклогексанону. Правда, степень конверсии при сравнительно заниженных температурах, обусловленная равновесием, как правило, не очень высока.

Один из классов этих низкотемпературных катализаторов содержит композиции, состоящие из меди и керамического носителя, который может быть представлен или окисью кремния, или окисью алюминия, или смесью этих обоих окислов. Содержание меди в этих катализаторах может составлять до 50 мас.%. Дополнительно эти катализаторы могут содержать в качестве промоторов незначительные количества щелочных металлов.

Другим недостатком применения α -окиси алюминия в качестве материала носителя является слабая взаимосвязь с активным компонентом (медью), в результате которой слишком быстро начинается агломерация активного компонента, связанная с потерями каталитически активной поверхности и таким образом со снижением активности. Но

чтобы, несмотря на это можно было бы поддерживать высокую степень конверсии, необходимо было бы поднять рабочую температуру реакции дегидрирования в реакторе, в результате чего, конечно, и процесс агломерации, и связанная с этим дезактивация катализатора продолжали бы прогрессировать.

Основополагающая задача настоящего изобретения состояла в создании катализатора, не имеющего указанных выше недостатков. В частности, катализатор должен был бы иметь высокий срок службы, а также обеспечивать дегидрирование циклогексанола до циклогексанона с высоким выходом целевого продукта и высокой селективностью при сравнительно низких температурах реакции, а также предотвращал бы необходимость постоянного регулирования температуры реакции. Кроме того, катализатор должен был бы обеспечивать возможность его переработки без высоких затрат в формованные изделия в виде таблеток, штабиков, колец, цилиндров, а также возможность его дальнейшего использования на основе высокой твердости и износостойкости.

Задача изобретения решается предлагаемым катализатором для дегидрирования циклогексанола в циклогексанон, содержащим медь в качестве активного компонента и α -окись алюминия с поверхностью по БЭТ, измеренную по ДИН 66131, не менее $30 \text{ м}^2/\text{г}$.

Предпочтительно используется α -окись алюминия с поверхностью по БЭТ $50 - 300 \text{ м}^2/\text{г}$, особенно предпочтительно $100 - 250 \text{ м}^2/\text{г}$. Такая высокоповерхностная α -окись алюминия имеется в продаже.

При осаждении обычно смешивают водный раствор соли меди в присутствии носителя с осадителем, обеспечивающим образование труднорастворимых соединений меди. Для осаждения меди преимущественно используется сода. Затем обычным образом производятся сушка и кальцинирование.

При сухом смешении, как правило, смешивают носитель с требуемой солью меди и затем производят кальцинирование.

Следующая форма получения состоит из изготовления катализатора при помощи бестокового выделения меди (меднения) в присутствии заявленной высокоповерхностной α -окиси алюминия. Для этого на носитель сначала наносят какой-нибудь редкоземельный металл (платину, родий, иридий, золото или палладий), преимущественно палладий, то есть создают центры кристаллизации, а затем выделяют медь на поверхности носителя из комплексной формы при помощи восстановителя.

Для предотвращения преждевременного осаждения меди при обычно необходимых высоких значениях pH добавляется, как правило, какой-нибудь сильный комплексообразователь типа этилендиаминтетраацетата, его соли щелочных металлов типа тетраацетата натрия, а также этилендиамин или фенатролин. Восстановление (или собственно меднение) происходит, как правило, при помощи восстановителя типа формальдегида или формиата натрия, способного выделять медь из раствора солей меди.

Независимо от способа нанесения меди на носитель кальцинирование полученного порошка или соответствующего формованного изделия производится при 250 - 450°C в течение 1 - 24 часов на воздухе или в атмосфере инертного газа, целесообразнее всего - азота. Изготовление формованных изделий может осуществляться до или после кальцинирования.

Полученный бестоковым выделением или другими описанными методами катализатор в виде порошка прессуется, как правило, с подмешиванием таблетующих присадок в формованные изделия (таблетки, штабики, кольца, колесики, звездочки, кусочки, шарики, крошку или шприцованные заготовки), предпочтительно в таблетки. В качестве таблетующих присадок могут использоваться обычно применяемые вспомогательные вещества, например графит, стеарат магния, медный порошок или смеси из них.

Содержание меди в катализаторе обычно выбирается в диапазоне 0,01 - 50,0%, предпочтительно 2 - 30%, наиболее предпочтительно 5 - 20% от общей массы катализатора.

Поверхность катализатора по БЕТ (измеренная по ДИН 66131) составляет, как правило, не менее 30 м²/г, предпочтительно 50 - 300 м²/г. Дегидрирование циклогексанола до циклогексанона производится, в газовой фазе при 180 - 400°C. Давление выбирается в диапазоне 50 кПа - 5 МПа, оптимальный режим работы достигается при атмосферном давлении.

В качестве сырья для проведения реакции используется, как правило, смесь циклогексанола и циклогексанона. Разумеется, можно использовать и чистый циклогексанол. Обычно используемая смесь состоит из циклогексанола (50 - 100%, предпочтительно 60 - 99%, оптимально 96 мас.%) и циклогексанона (50 - 0%, предпочтительно 40 - 1%, оптимально 4 мас.%).

Как правило, восстановление катализатора водородом производится перед самой реакцией. Эта процедура выполняется таким образом, что разбавленный инертным газом (желательно азотом) поток водорода проводится через катализатор при определенной температуре, желательно 120 - 300°C. Доля содержания водорода в газе-восстановителе затем обычно повышается до исчезновения характерных изменений температуры.

Далее, в соответствии с предпочтительной формой осуществления способа пропускают газообразное сырье через катализатор, желательно, чтобы объемная скорость потока составляла при этом 0,1 - 100,0 ч⁻¹. Сырье может смешиваться с инертным газом (азотом) или с паром.

Далее в соответствии с другой предпочтительной формой осуществления способа выделяют из смеси, выходящей из зоны реакции, водород и добавляют его в газовую смесь, поступающую в зону реакции.

В последующем целесообразно держать реагирующую смесь в контуре циркуляции до достижения требуемой степени конверсии.

Заявленный катализатор может работать в силу своей высокой активности при значительно более низких температурах, чем катализаторы, используемые в крупном промышленном производстве. Он имеет короткие фазы формирования, высокие показатели селективности и степень конверсии, близкую к равновесию. Кроме того, заметная его дезактивация наступает только после значительно более продолжительных сроков использования, чем сроки, принятые в настоящее время для известных катализаторов, а также отличается хорошей таблетирующей способностью, достаточной твердостью, высокой степенью конверсии при низких температурах, высокой селективностью до циклогексанола и хорошим сроком службы.

Для изготовления катализатора к смеси, состоящей из 27,27 г 11%-ого (по массе) раствора нитрата палладия (рассчитанного по палладию), 495 мл бидистиллята воды и 495 мл этанола, добавляют 5 г поливинилпирролидона ("PVP", фирма Мерк, заказной номер 7443, средняя молярная масса 25,000 г/моль); полученный раствор нагревают в течение 4 часов с обратным холодильником. Полученный таким образом золь ("палладиевый золь") содержит 0,34 мас.% палладия (в пересчете на общий вес палладиевого золя).

К 20,6 мл приготовленного вышеупомянутым способом палладиевого золя примешивают 23 мл воды и 125 г α -окси алюминия (фирма Алкоа, поверхность по БЕТ 156 м²/г, водопоглощение 0,35 мл/г окиси алюминия). Затем пропитанный носитель сушат на воздухе. Предварительно обработанный и высушенный носитель суспендируют в 3894 мл свежеприготовленного раствора, состоящего из 0,1 молярной концентрации $\text{Cu}(\text{OAc})_2$; 0,2 молярной концентрации этилендиаминтетраацетата натрия; 0,2 молярной концентрации формальдегида и 0,0125 молярной концентрации пиридина. При сильном

помешивании устанавливают с помощью 35%-ого (по массе) раствора едкого натра значение pH, равное 12,5. При этом наблюдается изменение окраски от серо-черной до красно-бурой. Эта суспензия нагревается до 70°C, а значение pH поддерживается в диапазоне от 12 до 12,5 за счет последующего добавления едкого натра (расход едкого натра составляет около 400 мл). Затем после достижения температуры 70°C перемешивание суспензии продолжается еще 30 минут, после чего она охлаждается до комнатной температуры. Суспензия отфильтровывается и промывается водой до установления в воде нормального значения pH (фильтрат имеет слабый голубой цвет). Затем промытое твердое вещество просушивается в течение 16 часов при температуре 110°C под азотной подушкой и потом кальцинируется в течение 2 часов при температуре 300°C. [19]

1.5 Патентная часть

Отчет о патентных исследованиях представлен в таблице 1[20], где сожержится патентная документация.

Таблица 1 – Патентная документация

Предмет поиска (объект исследования)	Страна выдачи, вид и номер охранного документа. Классификаци онный индекс	Заявитель (патенто- обладатель). Номер заявки, дата приоритета, дата публикации	Название изобретения. Цель и сущность изобретения
1	2	3	4
Катализатор для дегидрирования циклогексанола	РФ B01J 23/78 B01J 21/12 B01J 23/72	Федеральное государственное бюджетное образовательное	Целью изобретения является увеличение периода безостановочной работы, уменьшение

в циклогексанон		учреждение высшего профессионального образования (Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева) 2013145411/04, 10.10.2013,10.04.2015	энергозатрат на цир- куляцию непрореаг- ировавшего циклогек- санола и снижение нагрузки на ректифика- цию. Сущность изобретения заключается в том, что содержание оксида меди в катализаторе составляет 21,5-25,0 мас.%, оксида натрия 1-4 мас.%, в качестве диоксида кремния используют белую сажу и в качестве оксида алюминия - бемит в массовом соотношении белая сажа : бемит (2,5- 3.5):1.
Способ приготовления медьсодержаще- го катализатора	РФ B01J 37/02 B01J 37/08 B01J 23/72 C07C 41/06	Общество с ограниченной ответственностью "НИАП- КАТАЛИЗАТОР" 2016108520, 09.03.2016, 03.03.2017	Целью изобретения является усовершенство- вание способа приготовления катализатора для дегидри- рования анола в анон, приводящего к получению катализатора с повышен- ной устойчивостью к коксоотложению при сохранении высоких показателей селектив- ности, термостабильности и активности. Сущность изобретения заключается в нанесение

			предшественника активного компонента из суспензии, состоящего из водного раствора аммиачно-карбонатного комплекса меди с распределенным в нем порошком твердого оксидного носителя - смеси белой сажи и бемита, при постоянном перемешивании, термической обработке и гранулировании шихты.
Катализатор для дегидрирования и способ его получения	РФ B01J 37/04 B01J 27/236 B01J 23/02 B01J 27/232 B01J 21/18 B01J 23/06 C07C 49/403 C07C 45/00	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Ивановский государственный химико-технологический университет" (ИГХТУ) 2015126384/04, 01.07.2015, 10.08.2016	Цель изобретения заключается в повышении качества и увеличении срока эксплуатации катализатора за счет повышения удельной поверхности, механической прочности, формуемости, активности и селективности. Сущность изобретения заключается в приготовлении смеси, содержащей источники оксидов цинка и карбоната кальция, измельчении, формовании, сушке, прокаливании. В смесь добавляют смесь терморасширенного графита и шунгита в

			количествах, обеспечивающих получение катализатора следующего состава, мас. %: карбонат кальция - 16,0-38,0; оксид цинка - 61,5-82,5;
Катализатор на основе медь- цинк-алюминия и/или хромоксидной системы	РФ B01J 23/80 B01J 37/03 B01J 23/80 B01J 101/30 B01J 103/48	Акционерное общество закрытого типа "Окат" 94035361/04, 22.09.1994, 10.01.1998	Цель изобретения заключается в получение высокоактивного катализатора для процесса дегидрирования циклогексанола в циклогексанон. При этом значительно упрощается технология приготовления катализатора. Сущность изобретения: катализатор для процесса дегидрирования циклогексанола в циклогексанон на основе медь-цинк-алюминия и/или хромоксидной системы, промотирован- ного щелочными металлами, получают путем соосаждения из растворов солей карбоната щелочного металла с последующей термообработкой. Щелочной металл вводят в катализатор на стадии осаждения путем

			неполной отмывки осадка от иона щелочного металла.
--	--	--	--

2.ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

2.1 Характеристика сырья и готовой продукции

Гидрированием бензола получается технический циклогексан, который выпускается по ГОСТ 14198-78. Данные приведены в таблице 2.[21] Циклогексан – бесцветная, легко воспламеняющаяся жидкость с эмпирической формулой C_6H_{12}

Таблица 2 - Характеристика циклогексана

Наименование регламентируемого показателя	Норма
Плотность (t=20 °С)	778,5 кг/м ³
T _{кип.}	+80,7 °С
T _{пл.}	6,2-6,6 °С
Молекулярная масса	84,16
Растворимость C_6H_{12} в H_2O при 58 °С	0,035%
Растворимость H_2O в C_6H_{12} при 19 °С	0,01%
Азеотропная смесь(C_6H_{12} 91%+ H_2O 9%)	T _{кип.} = 68,95 °С.

Технический циклогексанол получаемый гидрированием фенола на никельсодержащем катализаторе имеет химическую формулу $C_6H_{11}OH$ и характеристики указанные в таблице 3. [22] Во-избежании присутствия некоторого количества циклогексанона или воды необходимо резко понизить температуру плавления циклогексанола.

Таблица 3 - Характеристика циклогексанола

Наименование регламентируемого показателя	Норма
Плотность (t=25 °С)	947 кг/м ³
T _{кип.}	162,3 °С

$T_{пл.}$	+26 °C
$T_{всп.}$	+65 °C
Молекулярная масса	100,16
Растворимость $C_6H_{11}OH$ в H_2O при 11 °C	5,65%
Растворимость H_2O в $C_6H_{11}OH$ при 11 °C	11,27%
Азеотропная смесь(29,6% $C_6H_{11}OH$ +70,4% H_2O)	$T_{кип.} = 97,8$ °C.

Циклогексанон - горючая, бесцветная, маслянистая жидкость с ацетоно-мятным запахом. Химическая формула $C_6H_{11}O$ данные приведены в таблице 4. [23] Циклогексанон слабо растворим в воде. Синонимы: анон, гексанон, кетогексаметилен, надон, пимелиновый кетон, пимелинкетон.

Таблица 4 - Характеристика циклогексанона

Наименование показателя	регламентируемого	Норма
Плотность (t=20 °C)		945,5 кг/м ³
$T_{кип.}$		+153,8 °C
$T_{пл.}$		41,1 °C
Молекулярная масса		98,14
$T_{самовоспламенения}$		495 °C
ПДК		30,0 мг/м ³

2.2 Описание технологической схемы

На стадию дегидрирования жидкий циклогексанол – ректификат поступает с температурой около 50 °C из отделения подготовки сырья по обогреваемому трубопроводу.

Циклогексанол – ректификат поступает в трубное пространство подогревателя поз. 1, где за счет тепла паров реакционной смеси, выходящей из перегревателя поз. 4 подогревается до температуры 90 °C.

Из подогревателя поз.1 циклогексанол – ректификат поступает в трубное пространство испарителя поз.2, где за счет тепла конденсации пара с давлением 2,4Мпа испаряется и перегревается до температуры не более 200 °С. Уровень в испарителе поз. 2 и сепараторе поз. 3 поддерживается постоянным за счет изменения расхода пара Р-2,4 МПа.

Отделение паров капельного циклогексанола происходит в сепараторе поз. 3. Из сепаратора поз.3 пары циклогексанола-ректификата поступают в трубное пространство перегревателя поз.4, где за счет тепла паров реакционной смеси, выходящих из реактора дегидрирования поз. 5, перегреваются до температуры не более 210 °С. При использовании цинк-хромового катализатора для понижения в реакторе дегидрирования парциального давления паров циклогексанола, и уменьшения вероятности образования циклогексена, перед перегревателем поз. 4 производится впрыск пара в количестве не более 100 кг на 1 тонну циклогексанола (реакция дегидрирования идет с увеличением объема).

При использовании кальций-цинкового катализатора – впрыск водяного пара не используется.

Из перегревателя поз. 4 пары циклогексанола – ректификата и воды поступают в трубное пространство реактора дегидрирования поз. 5. Реактор представляет из себя кожухотрубный вертикальный аппарат поверхностью теплообмена 450 м², где происходит эндотермическая реакция превращения циклогексанола в циклогексанон на катализаторе при температуре не более 250 °С.

Так как реакция эндотермическая необходимо осуществить подвод тепла в зону реакции за счет горячих дымовых газов, которые образуются в камере сжигания поз.6. Камера сжигания представляет собой вертикальный цилиндрический аппарат, футерованный огнеупорным кирпичом.

К форсункам камеры сжигания поз. 6 подается воздух и природный газ, нагнетаемый воздуходувкой поз. 7. Природный газ из заводской сети с

давлением $P=0,6$ МПа (6 кгс/см^2) дросселируется регулятором давления до давления не более $0,2$ МПа (2 кгс/см^2) и из коллектора с давлением не более $0,03$ МПа ($0,3 \text{ кгс/см}^2$) подается к форсункам камеры сжигания поз.6. За счет сжигания природного газа и некоторого избытка воздуха в топке поддерживается температура не более 1250°C .

Горячие дымовые газы с температурой не более 1250°C в верхней части камеры сжигания смешиваются с циркуляционными дымовыми газами, подаваемыми газодувкой поз. 8 и с температурой не более 290°C , поступают в межтрубное пространство реактора дегидрирования поз. 5. Отдав свое тепло в реакторе дегидрирования, дымовые газы с температурой не более 240°C поступают на всас циркуляционной газодувки поз.8.

Реакционная парогазовая смесь из реактора дегидрирования поз. 5 с температурой не более 250°C поступает в межтрубное пространство перегревателя поз. 4, где охлаждается до температуры около 210°C , отдавая тепло на перегрев паров циклогексанола, поступающего в реактор дегидрирования поз. 5. Дальнейшее охлаждение реакционной смеси до 150°C происходит в подогревателе циклогексанола-ректификата поз. 1.

Конденсация и охлаждение продуктов реакции дегидрирования до температуры не более 40°C происходит в конденсаторе-холодильнике поз. 9, в трубное пространство которого подается обратная вода.

В межтрубном пространстве конденсатора – холодильника поз. 9 реакционная смесь разделяется на жидкую и газообразную фазы. Жидкая фаза циклогексанон-сырец (анон, анол, циклогексен, осмол, вода) из конденсатора-холодильника поз. 9 направляется в гидрозатвор поз. 10. Из гидрозатвора поз.10 циклогексанон поступает в сборник поз. 11.

Газовая фаза (реакционный водород и несконденсировавшиеся пары реакционной смеси) из конденсатора-холодильника поз. 9 с температурой не более 40°C по общему коллектору поступает в трубное пространство аммиачных испарителей поз.12, где происходит глубокая конденсация и

охлаждение органических продуктов и реакционного водорода за счет испарения жидкого аммиака до температуры 3-10 °С.

Газожидкостная смесь из аммиачного испарителя поз. 12 с температурой 1-10 °С поступает в сепаратор поз. 13, где сконденсировавшийся циклогексанон и циклогексано́л отделяются от водорода и через гидрозатвор поз. 10 сливаются в сборник поз. 11. [2]

3. РАССЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

3.1 Схема материальных потоков

Предусмотрено три агрегата дегидрирования для переработки циклогексанола – ректификата в циклогексанон, работающих по последовательной схеме. [2] Для расчета принимаем три реактора за один общий.

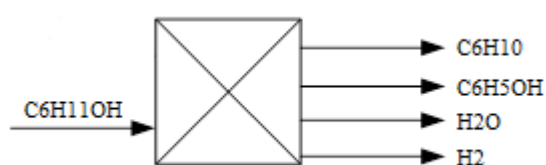


Рисунок 1 – Схема материальных потоков

3.2 Материальный баланс реакционного узла

Исходные данные:

Подается циклогексанола – ректификата 7368,93 кг/ч

Процентное содержание: циклогексанол 96%; циклогексанон 4%

Степень конверсии процесса: 61%

Выход циклогексанона: 99,6%

Основная реакция:



Побочные реакции:



Состав циклогексанона, %масс.

–циклогексанон 98;

–примеси 2;

Из процентного содержания находим массу поданного циклогексанола:

$$7368,93 \times 0,96 = 7074,17 \text{ кг/ч}$$

Масса прореагировавшего циклогексанола:

$$7074,17 \times 0,61 = 4315,24 \text{ кг/ч}$$

Кол-во циклогексанола пошедшее на образование циклогексанона:

$$4315,24 \times 0,98 = 4228,93 \text{ кг/ч}$$

Молярные массы веществ:

$$n(C_6H_{11}OH) = 100 \text{ кг/кмоль}$$

$$n(C_6H_{10}O) = 98 \text{ кг/кмоль}$$

$$n(C_6H_{10}) = 82 \text{ кг/кмоль}$$

$$n(C_6H_5OH) = 94 \text{ кг/кмоль}$$

$$n(H_2) = 2 \text{ кг/кмоль}$$

$$n_{\text{цг-ола}} = 4228,93 \div 100 = 42,28 \text{ кмоль/ч}$$

В уравнении (1) стехиометрические коэффициенты всех продуктов равны единицы, отсюда $n_{\text{цг-ола}} = n_{\text{цг-она}} = n_{\text{водорода}}$

Масса образовавшегося циклогексанона:

$$42,28 \times 98 = 4143,44 \text{ кг/ч}$$

Масса образовавшегося H_2 :

$$42,28 \times 2 = 84,56 \text{ кг/ч}$$

Масса циклогексанола, которое пошло на образование побочных продуктов:

$$4315,24 - 4228,93 = 86,31 \text{ кг/ч}$$

Молярная масса побочных продуктов = 200 кг/кмоль

Находим массу образовавшегося фенола:

$$86,31 - 200$$

$$X - 94$$

$$m_{C_6H_5OH} = 86,31 \times 94 \div 200 = 40,56 \text{ кг}$$

Масса образовавшегося циклогексена:

$$86,31 - 200$$

$$X - 82$$

$$m_{C_6H_{10}} = 86,31 \times 82 \div 200 = 35,39 \text{ кг}$$

Масса образовавшейся H_2O :

86,31 – 200

X – 18

$$m H_2O = 86,31 \times 18 \div 200 = 7,77 \text{ кг}$$

Масса образовавшегося H_2 :

86,31 – 200

X – 6

$$m H_2 = 86,31 \times 6 \div 200 = 2,59 \text{ кг}$$

Масса не прореагировавшего циклогексанола:

$$7074,17 - 4315,24 = 2758,93 \text{ кг/ч}$$

Таблица 5 –Таблица материального баланса

Приход		Расход			
Вещество	кг/ч	%,вес	Вещество	кг/ч	%,вес
Циклогексанол	7074,17	96	Циклогесанол	2758,93	37,44
Циклогексанон	294,76	4	Циклогексанон	4523,69	61,39
			Фенол	40,56	0,55
			Циклогексен	35,39	0,48
			Вода	7,77	0,1
			Водород	2,59	0,04
Итого:	7368,93	100	Итого:	7368,93	100

Как следует, из представленных расчетов материального баланса для низкотемпературного катализатора выход побочных продуктов уменьшился на 52,9% по сравнению с применяемым катализатором на действующей установке.

Таблица 6 - Сравнительная таблица конверсии и селективности.

	Действующая установка	Низкотемпературый катализатор
Селективность	98%	99,6%

Конверсия	70%	61%
-----------	-----	-----

3.3 Энергетический баланс реактора

В таблице 7 представлены термодинамические величины веществ, участвующих в реакции дегидрирования.

Таблица 7 – Термодинамические величины. [24]

Вещество	ΔH°_{298} , кДж/моль	S°_{298} , Дж/моль*град	Теплоемкость, Дж/моль* град			
			Коэффициенты уравнения $C^{\circ}_p = \varphi(T)$			
			a	$b \times 10^3$	$c' \times 10^{-5}$	$c \times 10^6$
$C_6H_{10}O$	-230,1	330,5	27,32	227,86	-	-25,4
$H_2O(г)$	-241,81	188,72	30,00	10,771	0,33	-
$C_6H_{11}OH$	-294,21		-13,26	721,9	-	-408,9
H_2	0	103,6	27,28	3,26	0,502	-

Температура на входе $200^{\circ}C = 473K$

Теплоемкость при постоянном давлении рассчитывается по формуле:

$C^{\circ}_p = a + bT + c'/T^2$ - для неорганических веществ

$C^{\circ}_p = a + bT + c \times T^2$ - для органических веществ

Поток Q_1

$$C^{\circ}_p C_6H_{11}OH = -13,26 + 721,9 \times 10^{-3} \times 473 + -408,9 \times 10^{-6} \times 473^2 = -13,26 + 341,46 - 91,48 = 236,72 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}} \times K$$

$$C^{\circ}_p C_6H_{10}O = 27,32 + 227,86 \times 10^{-3} \times 473 + -25,4 \times 10^{-6} \times 473^2 = 27,32 + 107,78 - 5,68 = 129,42 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}} \times K$$

Уравнение теплового баланса выглядит следующим образом:

$$Q_1 + Q_{\text{подвод}} = Q_2$$

Где Q_1 – циклогексанол, $Q_{\text{подвод}}$ – тепло, которое необходимо подвести, Q_2 – реакционные газы;

Физическое тепло реагентов рассчитывается по формуле:

$$Q_i = n_i \times C^{\circ}p_i \times T$$

$$Q_1 = Q_i$$

$$Q_{C_6H_{11}OH} = 66,18 \times 236,72 \times 473 = 7410079,31 \frac{\text{кДж}}{\text{ч}}$$

$$Q_{C_6H_{10}O} = 7,65 \times 129,42 \times 473 = 468299,8 \frac{\text{кДж}}{\text{ч}}$$

$$Q_1 = 7410079,31 + 468299,8 = 7878379,11 \text{ кДж/ч} = 2188,44 \text{ кВт}$$

Поток Q_2

Циклогексен и фенол не учитываем в расчете, так как их содержание составляет менее 1%.

Процесс дегидрирования проходит в интервале температур 237-250°C. Температуру в зоне реакции примем 240°C (513K).

Тепловой эффект реакции при стандартных условиях вычисляем по формуле:

$$\Delta H_{298} = \Delta H_{298(\text{продуктов})} - \Delta H_{298(\text{реагентов})}$$

При более высоких температурах:

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

$$\Delta a = (n_i \times a_i)_{\text{продукты}} - (n_i \times a_i)_{\text{исх.реагенты}}$$

$$\Delta b = \frac{1}{2} ((n_i \times b_i)_{\text{продукты}} - (n_i \times b_i)_{\text{исх.реагенты}})$$

$$\Delta c = \frac{1}{3} ((n_i \times c_i)_{\text{продукты}} - (n_i \times c_i)_{\text{исх.реагенты}})$$

Количество тепла, которое выделяется или поглощается в результате химической реакции:

$$Q_r = -\Delta H_i \times G_j$$

$$\Delta H_{298 \text{ 1}} = -230,1 + 0 - (-294,6) = 64,5 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} = 64,5 * 10^3 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}$$

$$\Delta a = (27,32 + 27,28) - (-13,26) = 67,86$$

$$\Delta b = \frac{1}{2} \times ((227,86 + 3,26) - (721,9)) \times 10^{-3} = -245,39 \times 10^{-3}$$

$$\Delta c = \frac{1}{3} \times ((-25,4) - (-408,9)) \times 10^{-6} = 127,83 \times 10^{-6}$$

$$\Delta c' = \frac{1}{3} \times (0,502) \times 10^5 = 0,18 \times 10^5$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{513} &= 64,5 \times 10^3 + 67,86 \times 513 - 298 - 245,39 \times 10^{-3} \times \\ &513^2 - 298^2 + 127,83 \times 10^{-6} \times 513^3 - 298^3 + 0,18 \times 10^5 \times \\ &\frac{1}{298} - \frac{1}{513} = 64,5 \times 10^3 + 14589,9 - 42787,43 + 13874,94 + 25,31 = \\ &50202,72 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}} \end{aligned}$$

Тепловой эффект реакции при 240°C на 53,06 кмоль $C_6H_{10}O$

$$\begin{aligned} Q_{r(1)} &= (50202,72 \times 53,06 \times 10^3) = 2663756,32 \times 10^3 \text{ Дж/ч} = \\ &2663756,32 \text{ кДж/ч} \end{aligned}$$

Предполагая, что температура в зоне реакции 240°C, находим соответствующие теплоемкости

$$\begin{aligned} C^{\circ p} C_6H_{11}OH &= -13,26 + 721,9 \times 10^{-3} \times 513 + -408,9 \times \\ &10^{-6} \times 513^2 = -13,26 + 370,33 - 107,31 = 249,76 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}} \times \text{К} = \\ &136,45 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}} \times \text{С} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} C^{\circ p} C_6H_{10}O &= 27,32 + 227,86 \times 10^{-3} \times 513 + -25,4 \times 10^{-6} \times \\ &513^2 = 27,32 + 116,89 - 6,68 = 137,53 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}} \times \text{К} = 80,55 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}} \times \text{С} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} C^{\circ p} H_2O &= 30,0 + 10,771 \times 10^{-3} \times 513 + \frac{0,33 \times 10^5}{513^2} = 30,0 + \\ &5,52 + 0,12 = 35,64 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}} \times \text{К} = 33,15 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}} \times \text{С} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} C^{\circ p} H_2 &= 27,28 + 3,26 \times 10^{-3} \times 513 + \frac{0,502 \times 10^5}{513^2} = 27,28 + \\ &1,67 + 0,19 = 29,14 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}} \times \text{К} = 28,93 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}} \times \text{С} \end{aligned}$$

Физическое тепло продуктов рассчитывается по формуле:

$$Q_i = n_i \times C^{\circ p}_i \times T$$

$$Q_2 = Q_i$$

$$Q C_6H_{11}OH = 19,85 \times 249,76 \times 513 = 2543318,57 \frac{\text{кДж}}{\text{ч}}$$

$$Q C_6H_{10}O = 53,06 \times 137,53 \times 513 = 3743536,34 \frac{\text{кДж}}{\text{ч}}$$

$$Q H_2O = 0,46 \times 35,64 \times 513 = 8410,33 \frac{\text{кДж}}{\text{ч}}$$

$$Q_{H_2} = 46,79 \times 29,14 \times 513 = 699455,29 \frac{\text{кДж}}{\text{ч}}$$

$$Q_2 = 2543318,57 + 3743536,34 + 8410,33 + 699455,29 = 6994720,53 \frac{\text{кДж}}{\text{ч}}$$

$$Q_{2 \text{ расход}} = Q_{\text{продуктов}} + Q_{r1} = 6994720,53 + 2663756,32 = 9658476,85 \frac{\text{кДж}}{\text{ч}} = 2682,91 \text{ кВт}$$

$$Q_{\text{подвод}} = Q_2 - Q_1 = 9658476,85 - 7878379,11 = 1780097,74 \frac{\text{кДж}}{\text{ч}} = 494,47 \text{ кВт}$$

Полученные значения запишем в таблицу 8.

Таблица 8 - Таблица теплового баланса в кВт.

Приход		Расход	
Поток	кВт	Поток	кВт
Q_1	2188,44	Q_2	2682,91
$Q_{\text{подвод}}$	494,47		
Общее	2682,91	Общее	2682,91

$$563,16 - 100\%$$

$$494,47 - x\%$$

$$x = 87,8\%$$

$$100\% - 87,8\% = 12,2\%$$

Количество подводимого тепла для низкотемпературного катализатора уменьшается на 12,2%, что делает проведение процесса менее энергозатратным.

4. Аналитический контроль производства

Таблица 9

Место отбора	Контролируемый параметр	Частота контроля	Норма	Метод испытания	Кто проводит
Состав циклогексанола -ректификата на входе в отделение дегидрирования	а) массовая доля циклогексанола	не менее 75 %	по требованию	Хроматографический	Лаборант ОТК
	б) массовая доля циклогексанона	не более 25%	по требованию	Хроматографический	Лаборант ОТК
	в) объемная доля кислорода при продувке	не более 2 %об	по требованию	Хроматографический	Лаборант ОТК
Состав циркуляционного газа на линии всаса газодувки поз. 8	а) массовая концентрация циклогексанона	не более 10 мг/м ³	по требованию	Хроматографический	Лаборант ОТК
	б) массовая концентрация циклогексанола	не более 10 мг/м ³	по требованию	Хроматографический	Лаборант ОТК
	в) объемная доля кислорода	не более 11 % об	по требованию	Хроматографический	Лаборант ОТК
Состав сброса дымовых газов от агрегатов дегидрирования при розжиге	а) объемная доля общих горючих (окись углерода, метан, водород)	не более 0,05 % об	По требованию	Хроматографический	Лаборант ОТК
	б) массовая доля суммы циклогексанона и циклогексанола	не более 1,0 мг/м ³	по требованию	Хроматографический	Лаборант ОТК
Регенерации катализатора (прожиг катализатора) состав азото -воздушной смеси	а) объемная доля кислорода	не более 8 % об	по требованию	Хроматографический	Лаборант ОТК

Состав на выходе из холодильника - конденсатора поз. 9	а) массовая доля циклогексанаона	50-80 %	1 раз в смену	Хроматографический	Лаборант ОТК
	б) массовая доля циклогексанола	не более 35 %	1 раз в смену	Хроматографический	Лаборант ОТК
	в) массовая доля примесей, в т.ч.	не более 10 %	1 раз в смену	Хроматографический	Лаборант ОТК
	г) массовая доля тяжелокипящих примесей	не более 4%			
Азот при продувке от горючих и вредных веществ	а) массовая концентрация циклогексанаона	не более 30 мг/м ³	по требованию	Хроматографический	Лаборант ОТК
	б) массовая концентрация: циклогексанола	не более 10 мг/м ³	по требованию	Хроматографический	Лаборант ОТК
	в) объемная доля кислорода	не более 2 %об	по требованию	Хроматографический	Лаборант ОТК
Азото -воздушная смесь при регенерации катализатора	а) объемная доля кислорода	не более 8 %об	по требованию	Хроматографический	Лаборант ОТК
	б) объемная доля углекислого газа при окончании регенерации	не более 0,2 %об	по требованию	Хроматографический	Лаборант ОТК
Содержание горючих газов в трубопроводах, аппаратах и в воздухе производственных помещений при проведении огневых работ	а) объемная доля общих горючих (окись углерода, метан, водород)	не более 0,05 % об	По требованию	Хроматографический или экспресс метод	Лаборант ОТК
Содержание горючих газов в трубопроводах, аппаратах и в воздухе производственных помещений при проведении газоопасных работ	а) объемная доля кислорода	не менее 20 и не более 21% об	По требованию	Хроматографический или экспресс метод	Лаборант ОТК
	б) массовая концентрация циклогексана	не более 80 мг/м ³	По требованию	Хроматографический или экспресс метод	Лаборант ОТК
	в) массовая концентрация циклогексанаона	не более 30 мг/м ³	По требованию	Хроматографический или экспресс метод	Лаборант ОТК
	г) массовая	не более 10 мг/м ³	По требованию	Хроматографический или	Лаборант ОТК

	концентрация циклогексанола			экспресс методом	
Отдувочные газы агрегатов дегидрирования после испарителей поз. 12	а) объемная доля кислорода при продувке	не более 2 % об	по требованию	Хроматографический	Лаборант ОТК
Состав выдачи конденсата после сепаратора	а) общая жесткость	не более 5 мкг-экв/ дм ³	По требованию	Титриметрический РД 34.37.523.8-88	Лаборант ОТК
	б) общая щелочность	не более 85 мкг-экв/ дм ³	По требованию	Титриметрический РД 34.37.523.7-88	Лаборант ОТК
	в) pH	не более 8,5 ед	По требованию	Электрометрический	Лаборант ОТК
	г) удельная электропроводность	не более 8,0 мкСм/см	По требованию	Кондуктометрический	Лаборант ОТК
	д) общее содержание железа	не более 70 мкг/дм ³	По требованию	Фотоколориметрический	Лаборант ОТК
	е) перманганатная окисляемость	не более 1,0 мг О/ дм ³	По требованию	Фотоколориметрический	Лаборант ОТК

5. Безопасность и экологичность проекта

Рабочие, вдыхавшие пары циклогексанона, к концу смены жаловались на головную боль, головокружение, нарушение координации движений, кратковременную потерю сознания. Многолетний опыт продемонстрировал, что может возникнуть раздражение кожи и глаз. Предельно допустимый уровень загрязнения кожи у рабочих в пересчете на площадь кожной поверхности обеих рук определяют в $1,5 \text{ мг/см}^2$ или 17 мг/кг . При концентрации в воздухе до 37 мг/м^3 максимальное содержание на коже составляет $0,005 \text{ мг/см}^2$; у рабочих со стажем более 5 лет отмечают увеличение содержания билирубина в крови в 6-7 раз, изменение активности ХЭ. Концентрации циклогексанона в моче хорошо коррелируют со средневзвешенной во времени концентрацией циклогексанона на рабочем месте. Порог обнаружения циклогексанона в моче равен $0,4 \text{ мг/л}$. Обнаружение циклогексанона в моче является достаточно специфическим показателем для тех, кто подвергался экспозиции к циклогексанону в концентрациях, более низких, чем принятая в настоящее время предельная концентрация для экспозиции — 25 прт.[25]

Предельные концентрации для экспозиции. Установленная OSHA предельно допустимая концентрация для экспозиции (ПДКЭ) составляет 50 прт частей воздуха (200 мг/м^3) как средневзвешенная во времени концентрация (СВВК) за 8-часовую рабочую смену. По стандартам, установленным NIOSH, ПДКЭ составляет 25 прт (100 мг/м^3) как СВВК в течение 10-часовой рабочей смены при 40-часовой рабочей неделе. Установленная ACGIH (Американской конференцией специалистов по промышленной гигиене) величина порогового предела (ВПП) составляет 25 прт (100 мг/м^3) (кожа) — как СВВК для нормального 8-часового рабочего дня и 40-часовой рабочей недели.[26]

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В представленной бакалаврской работе предложена оптимизация процесса получения циклогексанона дегидрированием циклогексанола путем замены катализатора на низкотемпературный.

Проведены расчеты материального и теплового баланса.

Показано, что замена высокотемпературного катализатора на низкотемпературный приводит к уменьшению выхода побочных продуктов и снижает энергозатраты по сравнению с действующей установкой.

Список используемой литературы и источников

1. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза, 3-е изд., перераб.- М.:Химия, 1981 г.
2. Технологический регламент химического цеха №22 Тольяттинского ПАО «КуйбышевАзот», 2016 г.
3. Бадриан А.С., Кокоулин Ф.Г., Овчинников В.И. и др. Производство капролактама. под ред. Овчинников В.И., Ручинский В.Р.М.: Химия, 1977.
4. Дьячкова Т.П. Химическая технология органических веществ. Тамбов: ТГТУ, 2008. - 100 с. Часть 2
5. Фурман М.С. и др. Производство циклогексанона и адипиновой кислоты окислением циклогексана. М., 'химия'.
6. Kolb, D. Catalysis. J. Chem. Educ. 1979, 59 (11), 743–74
7. de Jong, K. P. Synthesis of Solid Catalysts, 1st ed.; Wiley: Weinheim, Federal Republic of Germany, 2009; pp 3–10, 59–82.
8. Perkins, R.; Mattson, B.; Fujita, J.; Catahan, R.; Cheng, W.; Greimann, J.; Hoette, T.; Khandhar, P.; Mattson, A.; Rajani, A.; Sullivan, P.; Perkins, R. Demonstrating Heterogeneous Gas-Phase Catalysis with the Gas Reaction Catalyst Tube. J. Chem. Educ. 2003, 80, 768–772.
9. Mattson, B.; Foster, W.; Greimann, J.; Hoette, T.; Le, N.; Mirich, A.; Wankum, S.; Cabri, A.; Reichenbacher, C.; Schwanke, E. Heterogeneous Catalysis: The Horiuti-Polanyi Mechanism an Alkene Hydrogenation. J. Chem. Educ. 2013, 90 (5), 613–619.
10. Y. Takagi, S. Teratani, K. Tanaka, J. Catal. 27 (1972) 79 and O.N. Medvedeva, A.S. Badrian, S.L. Kiperman, Kinet. Catal. (in Russian) 17 (1976) 1530.
11. A. Romero, A. Santos, D. Escrig, E. Simon, Appl. Catal. A: Gen. 392 (2011) 19–27 and E. Simon, J.M. Rosas, A. Santos, A. Romero, Catal. Today 187 (2012) 150–158.
12. F.J. Brocker, M., Hesse, R. Markl, US Patent no. 6162758 (2000).

13. V.Z. Fridman, A.A. Davydov, K. Titievesky, J. Catal. 222 (2004) 545–557 and G.S. Jeon, G. Seo, J.S. Chung, Korean J. Chem. Eng. 12 (1995) 132–133.
14. H.F. Chang, M.A. Saleque, Appl. Catal. A: Gen. 103 (1993) 233–242.
15. D. Ji, W. Zhu, Z. Wang, G. Wang, Catal. Commun. 8 (2007) 1891–1895.
16. G.S. Jeon, G. Seo, J.S. Chung, Korean J. Chem. Eng. 12 (1995) 132–133.
17. Fridman, V. Z., and Davydov, A. A., J. Catal. 195, 20 (2000) and Swift, H. E., and Bozik, J. E., J. Catal. 12, 5 (1968).
18. Dobrovolszky, M., T'et'enyi, P., and Pa'al, Z., J. Catal. 74, 31 (1982)
19. BASF, US 3 149 166, 1964 (G. Poehler, A. Wegerich, H. Giehne, O. Goerhre).
20. www.findpatent.ru
21. ГОСТ 14198-78 Циклогексан технический
22. ТУ-2423-030-00205311-05 Циклогексанол технический
23. ГОСТ 24615-81 Циклогексанон технический
24. Общая химическая технология: метод. указания к выполнению курсовой работы./ сост. : Т.И. Эпова, Н.Н. Пономарева. – Тольятти : ТГУ, 2007.
25. Маева И.В., Рапопорта С.И., Форбса А., Шиффа Ю.Р. статья.
26. Новый справочник химика и технолога. Радиоактивные вещества. Вредные вещества. Гигиенические нормативы / Редкол.: Москвин А.А. и др.- «Провессионал», 2004.