

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 абсорбции реакционных газов стадии окисления
в производстве капролактама»

Студент

Н. А. Дулотина

(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 содержит 47 страниц, 13 таблиц, 4 рисунка.

Объектом исследования является ПАО «КуйбышевАзот» стадия окисления циклогексана в производстве капролактама.

ЦИКЛОГЕКСАН, ОКИСЛЕНИЕ, АБСОРБЦИЯ, ТЕХНОЛОГИЯ, НАСАДКИ, АБСОРБЦИОННАЯ КОЛОННА, ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ.

Цель работы – модернизация узла абсорбции продуктов окисления в производстве капролактама путем замены действующей насадки колец «Рашига» на пластиковые седла «Инталокс».

В графической части представлены: схема процесса окисления циклогексана, механизм реакции, сравнительная таблица, технологическая схема стадии окисления, технологическая схема узла абсорбции, таблица материального баланса, чертеж абсорбционной колонны.

В теоретической части рассмотрены характеристики сырья, получение циклогексанона методом окисления циклогексана, механизм реакции, применяемые катализаторы.

Бакалаврская работы выполнена в текстовом редакторе Microsoft Word 2010

Чертежи выполнены в системе трехмерного моделирования КОМПАС – 3D V.16

Технологические и конструкционные расчеты выполнены в программе Microsoft Excel 2010

Уравнения реакций выполнены в приложении CS ChemDraw Pro

ABSTRACT

Final qualifying work contains 45 pages, 13 tables, 4 figures.

The object of the study is PJSC "KuibyshevAzot" stage of oxidation of cyclohexane in the production of caprolactam.

CYCLOHEXANE, OXIDATION, ABSORPTION, TECHNOLOGY, NOZZLES, ABSORPTION COLUMN PROCESS CALCULATIONS.

Purpose – modernization of the site of absorption of oxidation products in the production of caprolactam by replacing the current nozzles of the rings "Raschig" plastic saddle "Intalox".

In the graphical part of the scheme of the process of oxidation of cyclohexane, the reaction mechanism, comparison chart, flow chart of stage of oxidation, a flow diagram of the host absorption, the table of material balance, drawing the absorption columns.

In the theoretical part, the characteristics of raw materials, the preparation of cyclohexanone by the oxidation of cyclohexane, the reaction mechanism, the catalysts used are considered.

Bachelor's work is done in the text editor Microsoft Word 2010

The drawings are made in the three-dimensional modeling system COMPASS-3D V. 16

Technological and structural calculations are made in the program Microsoft Excel 2010

The reaction equations are made in CS ChemDraw Pro application

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ

1. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	10
1.1 Характеристика сырья и готовой продукции	10
1.2 Производство циклогексанона	14
1.3 Используемые катализаторы	17
1.4 Физико-химические основы процесса	19
1.5 Модернизация абсорбции циклогексана	21
2. ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	25
2.1 Описание технологической схемы	25
2.2 Аналитический контроль	26
3. РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ	29
3.1 Расчет концентрации циклогексана	29
3.2 Расчет абсорбера	31
3.2.1 Масса поглощаемого вещества и расход поглотителя	31
3.2.2 Движущая сила массопередачи	32
3.2.3 Скорость газа и диаметр абсорбера	34
3.2.4 Расчет коэффициентов массоотдачи	36
3.2.5 Поверхность массопередачи и высоты абсорбера	40
3.2.6 Гидравлическое сопротивление абсорбера	41
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	43
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	44
ПРИЛОЖЕНИЕ А	
ПРИЛОЖЕНИЕ Б	

ВВЕДЕНИЕ

С середины двадцатого века происходит бурное развитие полимерных материалов. С каждым годом синтезируется все больше новых полимерных соединений с различными свойствами. [1]

Капролакта́м считается одним из самых используемых в химической промышленности продуктом. Его используют для производства полиамида (капрон, поликапрамид, нейлон-6), который идет на изготовление пленок, пластмасс и волокон.

Приблизительно $4 \cdot 10^6$ тонн нейлонового волокна производится ежегодно по всему миру; нейлон-6 и нейлон 6,6 составляют около 98% от общего объема производства. Нейлоновые волокна используются в производстве полов, одежды, промышленности и транспорта. Преимущества нейлоновых волокон над другими синтетическими волокнами - высокая прочность, долговечность, эластичность, легкость окрашивания и низкий удельный вес. [2]

На сегодняшний день капролакта́м производят в России и азиатских странах, где спрос на капролакта́м увеличивается с высокими темпами роста производства.

Азиатский регион является крупнейшим импортером капролакта́ма. На долю этого региона в мировом потреблении капролакта́ма в 2006 году пришлось свыше 50 %. Наиболее активно прирост потребления наблюдается в Китае (18 %) и Тайване (7 %). [3]

В России капролакта́м выпускают три предприятия: ПАО «Куйбышевазот» (г. Тольятти), ОАО «Азот» (г. Кемерово) и ОАО «Щекиноазот» (г. Щекино). [3]

Существует несколько различных методов производства капролакта́ма, которые являются многоступенчатыми процессами, в которых в качестве побочного продукта образуются сульфат аммония, а иногда и органические соединения. [4]

В качестве исходных материалов используют ароматические углеводороды, такие как бензол, толуол и фенол.

Первым сырьем в производстве капролактама был фенол. Так как фенол являлся дефицитным продуктом, были развернуты исследования по замене фенола на другое сырье. Наиболее перспективным сырьем является циклогексан, который может быть получен фракционной перегонкой нефти и гидрированием бензола. [1]

Около 90% капролактама получают с использованием обычного циклогексанового процесса. Циклогексанон получают путем каталитического окисления циклогексана воздухом или путем гидрирования фенола и дегидрирования побочного продукта циклогексанола. Превращение циклогексанона в оксид циклогексанона с последующей перегруппировкой Бекмана дает капролактамы. Селективность по циклогексанону составляет 98%. Другой способ получения капролактама состоит в фотонитровании циклогексана или выведения группы $-NO$ в присутствии серной кислоты из циклогексанкарбоновой кислоты. [4]

На ПАО «КуйбышевАзот» производство капролактама протекает через стадию окисления циклогексана. Окисление осуществляется кислородом воздуха с образованием полезных продуктов, а именно циклогексанона (анон) и циклогексанола (анол). В дальнейшем продукты окисления поступают на ректификацию, после чего циклогексанол направляется на стадию дегидрирования с целью получения циклогексанона. [5]

В процессе окисления циклогексана непрореагировавший циклогексан выводится из реактора с продуктами окисления для дальнейшей отгонки и абсорбции из реакционных газов.

Цель работы – очистка реакционных газов от циклогексана и снижение его потерь за счет модернизации абсорбционной колонны на стадии окисления циклогексана.

Для достижения поставленной цели необходимо:

- Заменить действующую насадку кольца «Рашига» в абсорбционной колонне на пластмассовые седла «Инталокс»;
- Провести расчет абсорбционной колонны с предложенной насадкой;
- Сравнить абсорбционную колонну с насадками кольца «Рашига» и седла «Инталокс».

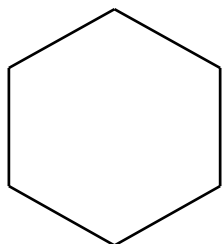
1. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

1.1 Характеристика сырья и готовой продукции

Циклогексан имеет следующие формулы:

Эмпирическая C_6H_{12}

Структурная



Циклогексан – бесцветное органическое соединение, типичный представитель класса циклоалканов, токсичен. Присутствует в составе сырой нефти, в промышленности получают каталитическим гидрированием бензола.

«Циклогексан технический по физико-химическим показателям должен соответствовать требованиям ГОСТ 14198-78», - указанным в таблице 1. [6]

Таблица 1 – «Характеристика циклогексана» [6]

Наименование показателя	Норма	
	Высший сорт	Первый сорт
1. Внешний вид	Прозрачная бесцветная жидкость, без механических примесей	
2. Суммарная массовая доля примесей определяемых хроматографически, % В том числе :	Не более 0,1	Не более 0,2
бензола , %	Не более 0,005	Не более 0,01
Метилциклопентана , %	Не более 0,0015	Не более 0,04

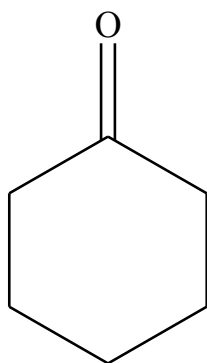
Наименование показателя	Норма	
	Высший сорт	Первый сорт
Метилциклогексан , %	Не более 0,02	Не более 0,1
н-гептана , %	Не более 0,01	Не более 0,05
3. Массовая доля серы,%	Не более 0,00015	Не нормируется

По 3 показателю норму определяют только при получении циклогексана гидрированием бензола на сульфидных катализаторах.

Циклогексанон имеет следующие формулы:

Эмпирическая $C_6H_{10}O$

Структурная



Циклогексанон представляет собой бесцветную или бледно-желтую жидкость, имеющую запах, близкий к запаху ацетона, токсичен. Хорошо растворяется во многих органических растворителях. В промышленности получают каталитическим окислением циклогексана и каталитическим дегидрированием циклогексанола. Главным образом применяется для получения капролактама и адипиновой кислоты.

«Циклогексанон технический по физико-химическим показателям должен соответствовать требованиям ГОСТ 24615-81», - указанным в таблице 2. [7]

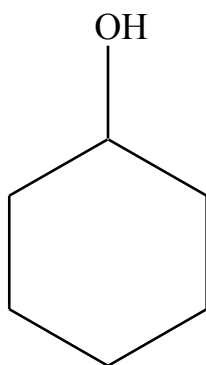
Таблица 2 – «Характеристика циклогексанона» [7]

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

Циклогексанол имеет следующие формулы:

Эмпирическая $C_6H_{11}OH$

Структурная



Циклогексанол представляет собой бесцветное вещество, образующее гигроскопичные кристаллы, имеющие камфороподобный запах. Хорошо растворим в спиртах, кетонах, простых эфирах и алициклических и ароматических углеводородах. В чистом состоянии плавится при температуре 25,15°C. Вступает в реакции, характерные для вторичных спиртов. В промышленности получают гидрированием фенола, каталитическим окислением циклогексана.

«Циклогексанол технический по физико-химическим показателям должен соответствовать требованиям ТУ-2423-030-00205311-05», - указанным в таблице 3. [8]

Таблица 3 – «Характеристика циклогексанола» [8]

Наименование показателей	Норма	
	Высший сорт	Первый сорт

Наименование показателей	Норма	
	Высший сорт	Первый сорт
Плотность при 25 °С , г/см ³	0,945-0,020	0,945-0,020
Массовая доля циклогексанола ,%,	не менее 95,0	85,0
Массовая доля примесей ,%, не более, в том числе: циклогексанола , % не более	5,0 4,0	10,0 9,0
Массовая доля воды , %, не более	0,1	0,5

Таблица 4 – Основные физические и химические свойства продуктов

Параметры	Циклогексан	Циклогексанон	Циклогексанол
Молекулярная масса	84,16	98,144	100,16
Плотность при 20 °С , кг/м ³	778	948,8	945
Температура кипения , °С	80,75	155,6	161,1
Температура плавления , °С	6,2 – 6,6	-40,2	24
Температура вспышки , °С	-18	40	67
Температура кипения azeотропной смеси , °С	68,95	97	97,8
Растворимость в воде	Практически не растворим	10 ⁰ С - 10,5 %; 60 ⁰ С – 6 %.	11 °С – 5,65 %.
ПДК, мг/м ³	1,4	0,04	0,06
Класс опасности	4	3	3

1.2 Производство циклогексанона

На предприятии ПАО «КуйбышевАзот» капролактамы получают из циклогексанона, который образуется через окисление циклогексана с образованием двух продуктов: циклогексанона и циклогексанола, который в дальнейшем дегидрируют до циклогексанона.

Процесс окисления циклогексана является объектом многих исследований, так как продуктами реакции являются кетоны (альдегиды), высшие спирты и кислоты. представляет интерес, поскольку возможные продукты окисления включают шестиугольные альдегиды и кетоны. Процесс окисления может протекать в жидкой и газовой фазе.

«Жидкофазное окисление циклогексана является наиболее распространённым способом получения циклогексанона и циклогексанола, которые являются основными полупродуктами в синтезе капролактама». [9] В данном процессе были широко изучены механизм и кинетика реакции, были подобраны оптимальные условия протекания реакции, влияние факторов, в особенности температуры.

Паро-фазное окисление циклогексана изучено не так подробно, как окисление в жидкой среде. В литературе имеется всего лишь несколько работ, посвященных проведению этого процесса в газовой фазе без катализаторов, в присутствии бромистого водорода и на окисных гетерогенных катализаторах. [10]

Отличия паро-фазного окисления циклогексана от жидкофазного заключаются в следующем:

- при высоких температурах реакция протекает с заметной скоростью;
- реакция протекает при более высоких температурах (паро-фазный процесс 320 - 340 °C; жидкофазный процесс 120-160 °C);

Окисление циклогексана в жидкой фазе закрепилось в химической промышленности. Однако его недостатком является низкая конверсия, которая предлагает селективность не более 80%. Как уже упоминалось раньше, существует альтернативный путь получения циклогексанола и циклогексанона, который включает реакцию гидрирования фенола, где селективность свыше 97% при 99% превращении, однако экономичность процесса окисления циклогексана остается предпочтительней. [12]

Низкая конверсия циклогексана связана с несколькими факторами. Одним из факторов является то, что продукты являются гораздо более реакционноспособными, чем сам циклогексан в окислительной среде. Первичным продуктом окисления циклогексана является гидроперекись циклогексила. Он является промежуточным продуктом, из которого и образуются альдегиды (кетоны), спирты, эфиры и кислоты, а так же играет ключевую роль в механизме реакции. [13]

В ходе исследовательских работ было установлено: «каталитическое разложение гидроперекиси приводит к образованию спирта и кетона, выход которых близок к количественному, также образуются адипиновая, дикарбоновые кислоты и другие органические соединения. Установлено, что 25–51% циклогексанона образуется из циклогексанола, остальная часть через разложение гидропероксида.». [13]

На выход продуктов (соотношение веществ) влияют условия процесса (температура, давление); примеси, которые могут содержаться в циклогексане; вид и концентрация катализатора.

На конверсию циклогексана так же влияет температура реакции. Повышение температуры приводит к увеличению степени конверсии циклогексана до 10 - 20 %, однако выход полезных продуктов снижается, и образуются высококипящие продукты, которые приводят к сильному осмолению оксидата. При конверсии 5 - 7% рост температуры при одновременном уменьшении времени реакции приводит к увеличению выхода циклогексанона и циклогексанола. На основе исследовательских

работ оптимальными температурами считаются 140-160 °С при 25-30 минут пребывания реагента в реакторе.

Таким образом, «оптимальными условиями процесса считаются такие, при которых количество образовавшихся циклогексанона, циклогексанола, гидроперекиси циклогексила были бы максимальным, а их превращение в карбоновые кислоты и другие продукты минимальным». [9]

В промышленности используется один из двух методов, чтобы бороться с проблемой селективности в случае окисления циклогексана. Первый метод заключается в низкой конверсии циклогексана, что позволяет сохранить концентрации продуктов в смеси, следовательно, предотвратить их окисление. Недостатком данного метода является рекуперация больших объемов непрореагировавшего циклогексана. Второй метод позволяет использовать более высокие конверсии, так как в этом случае используют борную кислоту 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. [12]

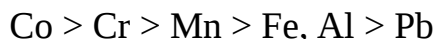
1.3 Используемые катализаторы

Важную роль в процессе окисления играет катализатор. По аналогии с другими процессами окисления углеводородов в качестве катализаторов были использованы соли металлов переменной валентности: кобальта, марганца, железа и других металлов.

По информации из книги Фурмана М. С. 1967. – 27 с., «существуют различные способы инициирования: добавление соединений, легко распадающихся с образование свободных радикалов (перекисей, азосоединений); газовое инициирование (действие химически активных газов, например NO_2 , Cl_2 , HBr , O_3); воздействие ультрафиолетового или радиоактивного излучения, добавление солей металлов переменной

валентности (Co, Mn, Cr, Fe и другие). Последний способ инициирования нашел наиболее широкое применение». [1]

В ходе исследований было установлено каталитическое воздействие солей различных металлов на процесс окисления в следующем ряду (в порядке убывания каталитической активности):



В настоящее время в качестве инициаторов используют кобальтовые или марганцевые соли органических кислот (возможно использование соли минеральных кислот), так же могут применяться стеараты, лаурнаты, нафтенаты, ацетаты.

Селективность процесса можно повысить, изменяя анион в катализаторе (Таблица 5).

Таблица 5 – «Влияние аниона на выход полезных продуктов окисления» [1]

Катализатор	Выход, %			Выход анона и анола, %
	Адипиновая кислота	Анол	Анон	
$\text{o}-(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{CH}_3\text{COO})_3\text{Co}$	6,1	19,7	38,7	64,5
$(\text{C}_6\text{H}_9\text{COO})_3\text{Co}$	1,4	5,2	20,0	76,6
$(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mn}$	10,8	52,4	11,1	74,3
$(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{COO})_3\text{Co}$	0,0	49,6	33,2	82,8

В связи с низкой конверсией на кобальтовом катализаторе, ведутся многочисленные исследования, направленные на создание альтернативных катализаторов, с целью повышения конверсии и селективности процесса. Существует два подхода, в частности, которые были нацелены на промышленное развитие в процессе окисления циклогексана

В одной из работ селективность процесса предлагается увеличить за счет максимального образования гидропероксида на первой стадии окисления. Согласно этому подходу, общая селективность на стадии окисления может достигать 90% в оптимальных условиях, причем гидропероксид составляет до 80% этих продуктов. В данном случае невозможно использование катализатора на основе переходного металла, так как в их присутствии происходит разложение гидропероксида.

1.4 Физико-химические основы процесса

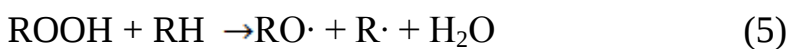
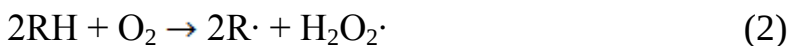
Механизм жидкофазного окисления циклогексана подробно изложен в учебнике Березина И. В.: «в основе реакций окисления углеводород и их производных кислородом воздуха лежит перекисная теория». [13] В 1897 году А.Н. Бах[14] и К. Энглер[15] сформулировали свою пероксидную теорию окисления углеводородов с аксиомой о гипотетическом образовании промежуточного оксида. Данная теория утверждает, что с окисляемым реагентом взаимодействует не атом кислорода, а сама молекула, что исключает диссоциацию молекулы кислорода, соответственно не требуется подвод значительного количества тепла (117ккал/моль). [13]

По мнению А. Н. Баха: «в процессе окисления молекула кислорода переходит из стабильного состояния в активное. Активная молекула кислорода присоединяется к молекуле органического соединения, образуя соединение перекисного типа, содержащего группу $RO_2\cdot$ ». [13] Позднее данный механизм был предложен и другими работами.

В 1925-1927 гг. Семенов разработал концепцию цепных ветвящихся реакций для объяснения особенностей окисления водорода и фосфора. Чуть позже (в 1934 году) он выдвинул концепцию медленного окисления углеводородов как цепную реакцию с вырожденным разветвлением. В то же время (1934 г.) Х. Бэкстрем экспериментально доказал цепной механизм окисления бензальдегида. [16]

В настоящее время общепринятая теория свободных радикалов окисления углеводородов является общей основой для интерпретации кинетики окисления углеводородов в жидкой фазе. Согласно этой теории окисление сопровождается свободно-радикальными промежуточными соединениями и характеризуется элементарными процессами инициирования (зарождения), продолжения и обрыва цепи. Кроме того, поскольку молекулы гидропероксида, которые являются «звеньями» в этом цепном механизме, часто нестабильны по отношению к образованию свободных радикалов, как правило, важна реакция разветвления цепи. [17]

Окисление происходит по следующей схеме:



Стадия инициации (зарождения) включает образование алкильных радикалов ($R\cdot$). Для окисления циклогексана источником алкильного радикала может быть исходный углеводород, промежуточные продукты или продукты, образующиеся во время реакции, такие как циклогексилгидропероксид, циклогексанол, циклогексанон. [17]

Алкильные радикалы, образовавшиеся на стадии инициации (уравнение 1, 2), реагируя с молекулой кислорода, образуют перекисный радикал $RO_2\cdot$ (уравнение 3). Перекисный радикал, в свою очередь, взаимодействует с исходным углеводородом или продуктами реакции (уравнение 4) с образованием алкильного радикала, тем самым, продолжая

цепь реакции. По мере того, как продукты реакции начинают накапливаться, вырожденное разветвление цепей (уравнение 5 и 6) становится источником радикалов.

Обрыв цепи в реакции жидкофазного окисления происходит за счет взаимодействия двух радикалов (реакции 7 и 8). Так как $R\cdot \ll RO_2\cdot$, то разрыв связи происходит между двумя перекисными радикалами (реакция 9).

Основным источником гидропероксидов в большинстве жидкофазных органических окислений являются вырожденные реакции разветвления, в которых участвуют первичные продукты цепного механизма. На данный момент известны три механизма, которые важны при распаде гидропероксидов на различные радикалы:

- 1) мономолекулярный распад с разрывом -O-O-связи



- 2) бимолекулярное взаимодействие молекулы гидропероксида с исходным углеводородом (реакция 5);

- 3) бимолекулярный механизм, включающий связь между двумя молекулами гидропероксида



1.5 Модернизация абсорбции циклогексана

Ранее говорилось, что недостатком одного из промышленного метода окисления циклогексана является рекуперация большого количества циклогексана. Непрореагировавший циклогексан содержится в реакционной смеси (оксидате), а так же в реакционных газах в виде пара. Для извлечения испарившегося циклогексана реакционные газы направляются на абсорбцию.

Для абсорбции циклогексана используется колонна насадочного типа, заполненная керамическими кольцами «Рашига». Недостатком данной

насадки является хрупкость насадки, низкая способность к перераспределению жидкой фазы, высокое гидравлическое давление.

Насадочные колонны, заполненные насадками, должны позволять жидкости растекаться в тонкую, турбулентную пленку, создавая нужные условия для высокой скорости массообмена в газовой фазе. Другими желательными свойствами насадочных колонн является: хорошая смачиваемость; малый вес; низкий перепад давлений; низкий уровень задержания жидкости; высокая прочность конструкции, устойчивость к деформациям; низкая стоимость; высокая коррозионно стойкость; стабильность конструкции в условиях потока; устойчивость к высоким нагрузкам. [18]

Решить данную проблему предлагается заменой действующих колец «Рашига» на пластиковые седла «Инталокс» в существующей колонне.

Пластиковые седла «Инталокс» относятся к нерегулярным кислотостойким насадкам, которые представляют собой часть тора (рисунок 2), имеют повышенную эффективность (до 30%) и большой срок службы. [19] Их применяют в химической и нефтеперерабатывающей промышленности, так же используют в системах водоснабжения. В настоящее время существуют металлические, керамические и пластиковые насадки.



Рисунок 2 – седловидная насадка «Инталокс»

В таблице 6 приведены сравнительные характеристики колец «Рашига» и седел «Инталокс». Как видно из таблицы, седла обладают большей удельной поверхностью и свободным объемом, что обеспечивает большую площадь массопереноса. [20]

Таблица 6 – Характеристики насадок [19,20]

Насадка	Размер, мм	Удельная поверхность, м ² /м ³	Свободный объем, м ² /м ³	Плотность, кг/м ³	Число штук на 1 м ³
Кольца Рашига	25×25×3	200	0,74	530	50000
	35×35×4	140	0,78	530	18000
	50×50×1	90	0,79	530	6000
Пластиковые седла «Инталокс»	25	200	0,90	91	57 500
	38	178	0,92	72	18 000
	50	105	0,93	60	6 000

На рисунке 3 можно увидеть, что с точки зрения физической работоспособности насадка «Инталокс» обладает меньшим перепадом давления по сравнению с кольцами «Рашига». Что касается эффективности массопереноса (рисунок 4), то седла «Инталокс» обеспечивают максимальную производительность, по сравнению с двумя другими насадками. [20]

Таким образом, достоинством данной насадки является:

- большая удельная поверхность и свободный объем, по сравнению с кольцами «Рашига»;
- обладает меньшим гидравлическим сопротивлением;
- обладает высокой пропускной способностью;
- равномерно распределяет газ и жидкость, без образования каналов;
- имеет высокие показатели массопереноса;
- высокий срок службы;

- благодаря меньшей плотности, уменьшает массу колонны, что облегчает ремонтные работы.

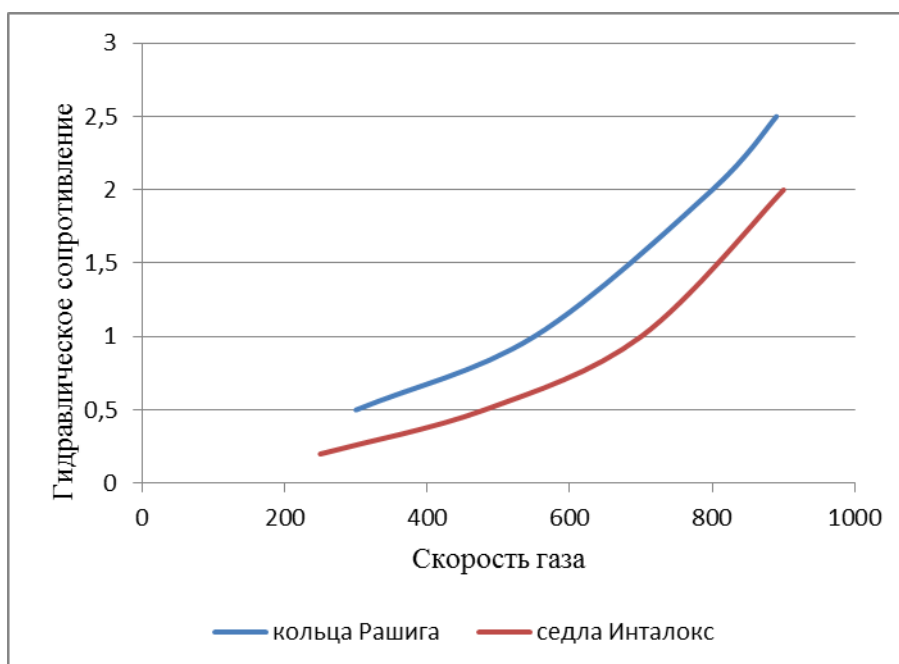


Рисунок 3 – График зависимости гидравлического сопротивления от скорости газа

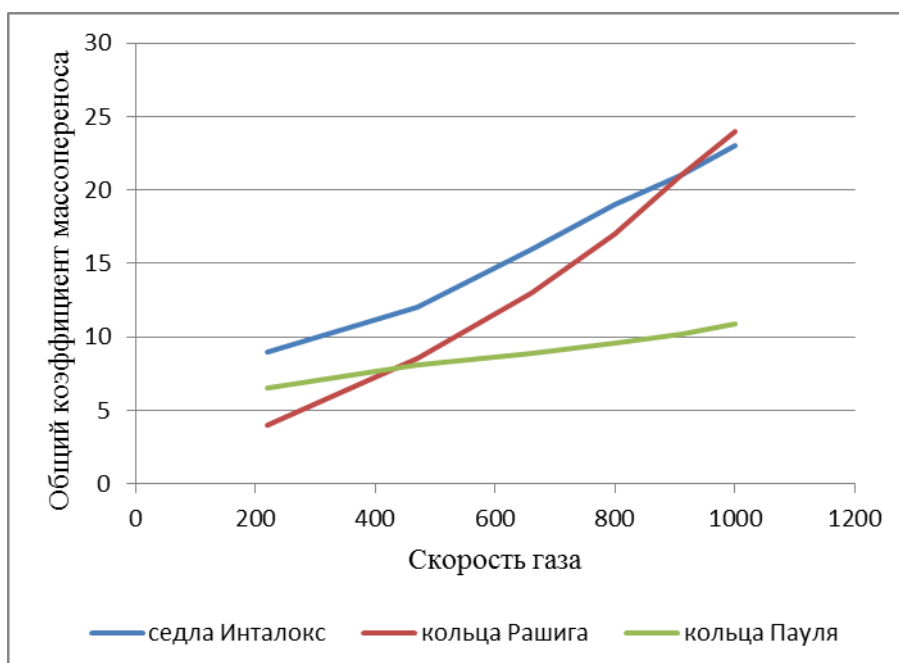


Рисунок 4 – График зависимости коэффициента массопереноса от скорости газа

2. ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

2.1 Описание технологической схемы

Свежий и оборотный циклогексан поступает в емкость 1, которая находится под азотным давлением $P = 0,004 \text{ Па}$. Для избежания потерь циклогексана предусмотрен конденсатор 2, охлаждаемый захлажденной водой летом и **оборотной водой** зимой.

Из емкости 1 циклогексан центробежным насосом 3 подается в верхнюю часть скруббера-конденсатора 4, который заполнен кольцами «Рашига», где нагревается до 135°C за счет тепла конденсации реакционных газов. Из реакционных газов конденсируются пары циклогексана и воды.

После скруббера-конденсатора 4 циклогексан непрерывно подается насосом 7 в емкость 8, где жидкость разделяется на органический и водный слой. Водный слой выводится из емкости, так как содержание воды в системе способствует образованию смол.

В схеме предусмотрены грязеотделители 9,10, которые предотвращают попадание осколков насадки в насосы 5, 7.

Из емкости 8 циклогексан поступает в подогреватель 11, где подогревается до $140\text{-}160^\circ\text{C}$ за счет тепла конденсации пара. Так же, часть циклогексана может подаваться на орошение абсорбера 12.

Из подогревателя 11 циклогексан направляется в реактор 13(1). Процесс окисления проходит в каскаде двух реакторов. Каждый реактор имеет две секции, в которую индивидуально подается воздух.

Реакция протекает с большим выделением тепла. Тепло реакции отводится реакционными газами, в которых содержатся пары циклогексана, и используются в скруббере-конденсаторе 4 для нагрева исходного циклогексана. Реакционные газы могут подаваться в нижнюю часть

абсорбера 12 для извлечения полезных продуктов, после подаются в нижнюю часть скруббера-конденсатора 4.

Реакционная смесь (оксидат) из четвертой секции реактора 13(2) непрерывно подается насосом 15 на нейтрализацию.

После скруббера-конденсатора 4 реакционные газы поступают в нижнюю часть абсорбера 16, который предназначен для более полного извлечения циклогексана из реакционных газов. Абсорбер заполнен кольцами «Рашига» и работает при давлении 0,85-0,96 МПа (8,5-9,6 кгс/см²). Повышенное давление в процессе абсорбции позволяет снизить содержание циклогексана в отходящих газах.

В качестве абсорбента используют смесь циклогексанона (50 -70%) и циклогексанола (50-30%), которая хорошо абсорбирует циклогексан при невысоких температурах.

Свежий и регенерированный абсорбент подают в емкость 17, которая находится под азотным дыханием $P=0,004$ МПа. Из емкости 17 абсорбент, предварительно охлажденный в холодильнике 18 захоложенной водой, поступает в верхнюю часть абсорбера 16. Температура абсорбента не должна быть более 20 °С, расход свежего абсорбента не более 4 м³/ч, регенерированного не более 63 м³/ч.

Тепло абсорбции отводится насосом 19 через холодильник 20, который охлаждается захоложенной водой. Для избежание попадания осколков от колец «Рашига» из абсорбера в насос 21, предусмотрен грязеотделитель 22.

После абсорбера 16 отходящие газы направляются на каталитическую очистку.

2.2 Аналитический контроль

На предприятии ПАО «КуйбышевАзот» осуществляется контроль содержания кислорода в реакционных газа, так как совместное присутствие кислорода и циклогексана образуют взрывоопасную смесь. Замер происходит

на выходе из реактора окисления, **скруббера – конденсатора** и на выходе из абсорбера.

Аналитический контроль представлен в таблице 7.

Частоту циклогексана лучше всего определять с помощью газожидкостной хроматографии, так как примеси, такие как циклогексанол, бензол, циклогексанон и фенол, не мешают.

Таблица 7 – **Аналитический контроль**

№ п/п	Наименование стадии, процесса, место отбора проб.	Контролируемый параметр	Единица измерения	Частота контроля	Норма	Метод испытания	Кто контролирует
1	Трубопровод циклогексана после разделительного сосуда 8	Массовая доля циклогексанона и циклогексанола	%	По требованию	0,5-0,7	Хроматографический	Лаборант ОТК
		Массовая доля воды	%	По требованию	Не нормируется	Метод азеотропной перегонки (Дина-Старка)	Лаборант ОТК
2	Трубопровод реакционных газов после 1,2,3,4 секций реактора 13(1), 13(2)	Объемная доля кислорода	% об	По требованию	не более 3,0	Хроматографический	Лаборант ОТК
		Объемная доля окиси углерода СО	% об	По требованию	не более 3,0	Хроматографический	Лаборант ОТК
		Массовая доля эфиров	%	По требованию	Не нормируется	Титриметрический	Лаборант ОТК
		Массовая доля кислот	%	По требованию	Не нормируется	Титриметрический	Лаборант ОТК
		Массовая доля гидроперекиси	%	По требованию	Не нормируется	Титриметрический	Лаборант ОТК
3	Трубопровод отработанного абсорбента из абсорбера 16	Массовая доля циклогексана	%	По требованию	не более 30,0	Хроматографический	Лаборант ОТК

3 Расчетная часть

3.1 Расчет концентрации циклогексана

Расчет концентрации циклогексана выполнен по методике [21]

Содержание циклогексана в реакционных газах взяты из материального баланса цеха №22 (таблица 8):

Таблица 8 – Материальный баланс

Компоненты	На входе		На выходе		Молекулярная масса, кг/кмоль
	Масса, кг/ч	%, вес.	Масса, кг/ч	%, вес.	
циклогексан	10,3	0,0008	1,23	$9,37 \cdot 10^{-5}$	84,16
вода	71,82	0,0054	242,47	0,0184	18,01
кислород	394,28	0,0300	76,3	0,0058	31,99
азот	12128,11	0,9239	12128,11	0,9239	28,01
диоксид углерода	291,47	0,0222	671,65	0,0511	44,01
оксид углерода	230,08	0,0175	6,3	0,0005	28,01

Температура в абсорбере $T = 293 \text{ K}$

Давление в абсорбере $P = 0,9 \text{ Мпа}$

Определим объемные доли циклогексана в газовой смеси:

$$N_i = \frac{\alpha_i / M_i}{\sum \alpha_i / M_i}$$

где N_i – мольная доля компонента;

α – массовая доля компонента в газовой смеси;

M_i – молекулярная масса компонента.

$$\sum \alpha_i / M_i = \frac{0,0008}{84,16} + \frac{0,0055}{18,01} + \frac{0,0300}{31,99} + \frac{0,9240}{28,01} + \frac{0,0222}{44,01} + \frac{0,0175}{28,01} = 0,0354$$

$$N_{\text{Ц}}^{\text{н}} = \frac{0,0008 / 84,16}{0,0354} = 2,64 \cdot 10^{-4}$$

$$N_{\text{Ц}}^{\text{к}} = \frac{9,37 \cdot 10^{-5} / 84,16}{0,0354} = 3,15 \cdot 10^{-5}$$

Найдем абсолютное давление в абсорбере:

$$P_{\text{абс}} = P_0 + P$$

где P_0 – атмосферное давление, Па;

P – давление в абсорбере, Па.

$$P_{\text{абс}} = 101395 + 900000 = 1001325 \text{ Па}$$

Парциальное давление циклогексана на входе и выходе в газовой смеси, Па:

$$P_i = N_i \cdot P_{\text{абс}}$$

$$P_{\text{Ц}}^{\text{н}} = 2,64 \cdot 10^{-4} \cdot 1001325 = 263,96 \text{ Па}$$

$$P_{\text{Ц}}^{\text{к}} = 3,15 \cdot 10^{-5} \cdot 1001325 = 31,52 \text{ Па}$$

Концентрации циклогексана на входе и выходе в газовой смеси, мг/м³:

$$C_i = \frac{16 \cdot P_i \cdot M_i \cdot 1000}{(273+t) \cdot 133,3}$$

$$C_{\text{Ц}}^{\text{н}} = \frac{16 \cdot 263,96 \cdot 84,16 \cdot 1000}{(273+20) \cdot 133,3} = 9100,58 \text{ мг/м}^3 = 9,1 \cdot 10^{-3} \text{ кг/м}^3$$

$$C_{\text{Ц}}^{\text{к}} = \frac{16 \cdot 31,52 \cdot 84,16 \cdot 1000}{(273+20) \cdot 133,3} = 1086,59 \text{ мг/м}^3 = 1,09 \cdot 10^{-3} \text{ кг/м}^3$$

Плотность газовой смеси в абсорбере найдем по формуле:

$$\rho_y = \sum C_i$$

В таблице 9 представлены концентрации других исходных веществ в кг/м³.

Таблица 9 – Концентрация исходных веществ

C_i	На входе	На выходе
C_{H_2O}	0,0635	0,2142
CO_2	0,3484	0,0674
C_{N_2}	10,7158	10,7140
CCO_2	0,2575	0,5933
C_{CO}	0,2033	0,0056

$$\rho_y = 11,598 \text{ кг/м}^3$$

3.2 Расчет абсорбера

Расчет абсорбера осуществлен по методике, указанной в учебнике Дытнерского Ю. И. 1991 – 192 – 202 с. [22]

3.2.1 «Масса поглощаемого вещества и расход поглотителя»

Начальная концентрация циклогексана на входе в абсорбер:

$$C_H = 9,1 \cdot 10^{-3} \text{ кг/м}^3$$

$$C_K = 1,09 \cdot 10^{-3} \text{ кг/м}^3$$

Переведем в относительную массовую концентрацию по формуле:

$$\overline{Y}_H = \frac{C_H}{\rho_{0y} - C_H};$$

$$\overline{Y}_K = \frac{C_K}{\rho_{0y} - C_K}$$

где ρ_{0y} – средняя плотность газовой смеси при н.у.

$$\overline{Y}_H = \frac{9,1 \cdot 10^{-3}}{1,268 - 9,1 \cdot 10^{-3}} = 0,0072 \text{ кг Ц/кг Г}$$

$$\overline{Y}_K = \frac{1,09 \cdot 10^{-3}}{1,268 - 1,09 \cdot 10^{-3}} = 0,00085 \text{ кг Ц/кг Г}$$

Концентрация циклогексана в жидкости, равновесная с газом:

$$\overline{X_{C_H}}^* = \frac{\overline{Y_H}}{m} = \frac{9,1 \cdot 10^{-3}}{0,2} = 0,036 \text{ кг Ц/ кг Г}$$

где m – коэффициент распределения .

Найдем конечную концентрацию циклогексана в абсорбенте из уравнения материального баланса:

$$M = L_{min} (\overline{X_{C_H}}^* - \overline{Y_K}) = L_{min} (\overline{X_K} - \overline{X_H})$$

$\overline{X_H}$ – начальная концентрация циклогексана в абсорбенте ($\overline{X_H}=0$)

$$\overline{X_K} = \frac{\overline{X_{C_H}}^*}{1,5} = \frac{0,036}{0,2} = 0,024 \text{ кг Ц/ кг Г}$$

Расход газовой смеси находим по формуле:

$$G = V_0 (1 - y_{об}) (\rho_{г} - C_H)$$

где V_0 – объемный расход газа при н.у. ($V_0 = 2,9 \text{ м}^3/\text{с}$);

$y_{об}$ – объемная доля циклогексана в газе.

$$y_{об} = \frac{C_H \cdot 22,4}{M_{ц}} = \frac{9,1 \cdot 10^{-3} \cdot 22,4}{84,16} = 0,0024 \text{ кг Ц/ кг Г}$$

$$G = 2,9 \cdot (1 - 0,0024) \cdot (1,268 - 9,1 \cdot 10^{-3}) = 3,64 \text{ кг/с}$$

Производительность абсорбера по поглощаемому компоненту:

$$M = G (\overline{Y_H} - \overline{Y_K}) = 3,64 \cdot (0,0072 - 0,00085) = 0,023 \text{ кг/с}$$

Из уравнения материального баланса найдем расход поглотителя L :

$$M = G (\overline{Y_H} - \overline{Y_K}) = L (\overline{X_K} - \overline{X_H})$$

$$L = \frac{M}{\overline{X_K}} = \frac{0,023}{0,024} = 0,96 \text{ м/с}$$

3.2.2 «Движущая сила массопередачи»

Движущая сила в газовой фазе определяется по формуле, кг Ц/ кг Г :

$$\Delta \overline{Y}_{cp} = \frac{\Delta \overline{Y}_6 - \Delta \overline{Y}_M}{\ln \frac{\Delta \overline{Y}_6}{\Delta \overline{Y}_M}}$$

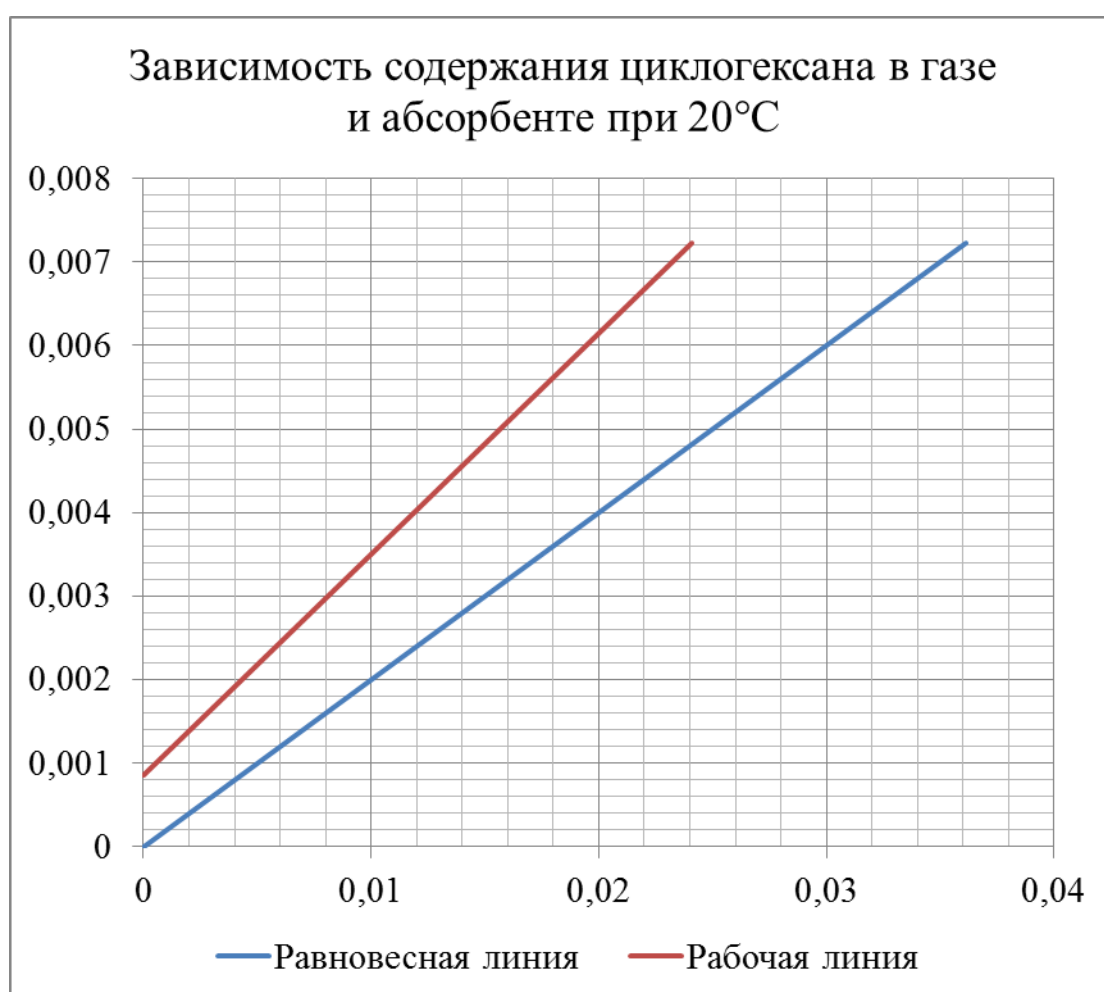
где $\Delta \bar{Y}_6$ – большая движущая сила на входе;

$\Delta \bar{Y}_M$ – меньшая движущая сила на выходе

$$\Delta \bar{Y}_6 = \bar{Y}_H - \bar{Y}_{XK}^*$$

$$\Delta \bar{Y}_M = \bar{Y}_H - \bar{Y}_{XH}^*$$

где $\bar{Y}_{XH}^*$, $\bar{Y}_{XK}^*$ – концентрации поглощаемого вещества в газе, равновесные с концентрациями в жидкой фазе (абсорбенте) на входе и выходе из аппарата.



$$\bar{Y}_{XH}^* = 0 \text{ кг Ц/ кг Г}$$

$$\bar{Y}_{XK}^* = 0,0048 \text{ кг Ц/ кг Г}$$

$$\Delta \bar{Y}_6 = 0,0024 \text{ кг Ц/ кг Г}$$

$$\Delta \bar{Y}_M = 0,00085 \text{ кг Ц/ кг Г}$$

$$\Delta \overline{Y}_{cp} = \frac{0,0024 - 0,00085}{\ln \frac{0,0024}{0,00085}} = 0,0015 \text{ кг Ц/кг Г}$$

3.2.3 Скорость газа и диаметр абсорбера

Для простоты расчета найдем средний диаметр действующей колонны и рабочую скорость.

Параметры действующей насадки представлены в таблице 10.

Таблица 10 – Характеристика действующей насадки

Размер	Удельная поверхность, $\alpha \text{ м}^2/\text{м}^3$	Свободный объем, $\epsilon \text{ м}^2/\text{м}^3$	Эквивалентный диаметр, $d_e \text{ м}$	Насыпная плотность, $\rho \text{ кг/м}^3$	Число штук в 1 м^3
25×25×3	200	0,74	0,015	530	50000

Параметры выбранной насадки представлены в таблице 11

Таблица 11 – Характеристика выбранной насадки

Размер	Удельная поверхность, $\alpha \text{ м}^2/\text{м}^3$	Свободный объем, $\epsilon \text{ м}^2/\text{м}^3$	Эквивалентный диаметр, $d_e \text{ м}$	Насыпная плотность, $\rho \text{ кг/м}^3$	Число штук в 1 м^3
50×25×1,5	105	0,93	0,035	60	6000

Диаметр верхней части колонны – 1 м

Диаметр нижней части колонны – 1,6 м

Высота насадки – 12 м

Плотность орошения:

$$U = \frac{L}{\rho_x \cdot S}$$

где ρ_x – плотность абсорбента, кг/м^3 .

$$U_{\text{в}} = \frac{0,96}{946,2 \cdot 0,785 \cdot 1^2} = 1,292 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$$

$$U_{\text{н}} = \frac{0,96}{946,2 \cdot 0,785 \cdot 1,6^2} = 5,049 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$$

Доля активной поверхности насадки для колец «Рашига»:

$$\Psi_{\text{а}} = \frac{3600 \cdot U}{\alpha \cdot (p + 3600 \cdot q \cdot U)}$$

$$p = 0,0367$$

$$q = 0,0086$$

$$\Psi_{\text{в}} = \frac{3600 \cdot 1,292 \cdot 10^{-3}}{200 \cdot (0,0367 + 3600 \cdot 0,0086 \cdot 1,292 \cdot 10^{-3})} = 0,303$$

$$\Psi_{\text{н}} = \frac{3600 \cdot 5,049 \cdot 10^{-4}}{200 \cdot (0,0367 + 3600 \cdot 0,0086 \cdot 5,049 \cdot 10^{-4})} = 0,174$$

Через высоту насадки определим поверхность массопередачи по формуле:

$$F = H \cdot 0,785 \cdot \alpha \cdot d^2 \cdot \Psi_{\text{а}}$$

$$F = [9 \cdot 0,785 \cdot 200 \cdot 1^4 \cdot 0,303] + [3 \cdot 0,785 \cdot 200 \cdot 1,6^4 \cdot 0,174] = 639,354 \text{ м}^2$$

Из уравнения найдем средний диаметр абсорбера:

$$F = H \cdot 0,785 \cdot \alpha \cdot d^2 \cdot x^2 \cdot \frac{3600 \cdot L / (\rho_{\text{ж}} \cdot 0,785 x^2)}{\alpha(p + 3600 \cdot q \cdot L / (\rho_{\text{ж}} \cdot 0,785 x^2))}$$

$$x = 1,12 \text{ м}$$

Для данного диаметра рабочая скорость будет равна:

$$\omega = \frac{4 \cdot V_0 \cdot \frac{T}{273} \cdot \frac{P_0}{P}}{d^2 \cdot \pi} = \frac{4 \cdot 2,9 \cdot \frac{293}{273} \cdot \frac{0,1013}{0,9}}{1,12^2 \cdot 3,14} = 0,35 \text{ м/с}$$

Плотность орошения для данного диаметра:

$$U = \frac{0,96}{946,2 \cdot 0,785 \cdot 1,12^2} = 1,03 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$$

Минимальная плотность орошения для насадочных колонн:

$$U_{\text{min}} = \alpha \cdot q_{\text{эф}} = 105 \cdot 0,022 \cdot 10^{-3} = 2,31 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$$

где $q_{\text{эф}}$ – эффективная линейная плотность орошения, $\text{м}^2/\text{с}$.

Доля активной поверхности насадки для седел «Инталокс»:

$$\Psi_a = \frac{U}{U_{\min}} = 0,447$$

3.2.4 Расчет коэффициентов массоотдачи

Коэффициент массопередачи K_y находим по уравнению аддитивности фазовых диффузионных сопротивлений:

$$K_y = \frac{1}{\left(\frac{1}{\beta_y} + \frac{m}{\beta_x}\right)}$$

где β_y и β_x – коэффициенты массопередачи в газовой и жидкой фазах, $\text{кг}/\text{м}^2 \cdot \text{с}$; m – коэффициент распределения.

Рассчитаем коэффициент массоотдачи для газовой фазы по формуле:

$$\beta_y = 0,167 \cdot \left(D_y / d_3\right) \cdot \text{Re}_y^{0,74} \cdot \text{Pr}_y^{0,33} \cdot \left(1 / d_3\right)^{0,425}$$

где D_y – коэффициент диффузии циклогексана в газовой фазе, $\text{м}^2/\text{с}$;

Re_y – критерий Рейнольдса в насадке для газовой фазы;

Pr_y – диффузионный критерий Прандтля для газовой фазы;

d_3 – эквивалентный диаметр насадки, м;

l – высота элемента насадки, м.

Критерий Рейнольдса в насадке для газовой фазы определяется по формуле:

$$\text{Re}_y = \frac{\omega \cdot \rho_y \cdot d_3}{\varepsilon \cdot \mu_{\text{см}}}$$

где ω – рабочая скорость, $\text{м}/\text{с}$;

ρ_y – плотность газовой смеси, $\text{кг}/\text{м}^3$;

d_3 – эквивалентный диаметр насадки, м;

ε – свободный объем;

μ_y – вязкость газовой смеси, Па·с.

Вязкость газовой смеси определим по формуле [21]:

$$\mu_{\text{см}} = \frac{M_{\text{см}}}{\sum \frac{N_i \cdot M_i}{\mu_i}}$$

где $M_{\text{см}}$ – молекулярная масса газовой смеси, кг/кмоль;

μ_i – вязкость компонента, Па·с.

Молекулярную массу газовой смеси определим по формуле [21]:

$$M_{\text{см}} = \sum (N_i \cdot M_i)$$

$$M_{\text{см}} = 28,27 \text{ кг/кмоль}$$

Динамическая вязкость составляющих газовой смеси при $t = 20^\circ\text{C}$ определим по формуле, Па·с [21]:

$$\mu_i = \mu_0 \cdot \frac{273 + \text{Sat}}{T + \text{Sat}} \cdot \left(\frac{T}{273} \right)^{1,5}$$

где Sat – константа Сатерленда.

Динамическая вязкость при н.у. и константы Сатерленда представлены в таблице 12:

Таблица 12 – Динамическая вязкость и константы Сатерленда для веществ

Вещество	Динамическая вязкость μ_0 , Па·с	Константы Сатерленда
циклогексан	—	520
Вода	0,0000082	673
Кислород	0,0000191	133
Азот	0,0000165	104
Диоксид углерода	0,0000137	254
Оксид углерода	0,0000166	101

$$\mu_{\text{ц}} = 7,01 \cdot 10^{-6} \text{ Па} \cdot \text{с}$$

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}} = 8,2 \cdot 10^{-6} \cdot \frac{273+673}{293+673} \cdot \left(\frac{293}{273}\right)^{1,5} = 8,93 \cdot 10^{-6} \text{ Па} \cdot \text{с}$$

$$\mu_{\text{O}_2} = 19,1 \cdot 10^{-6} \cdot \frac{273+133}{293+133} \cdot \left(\frac{293}{273}\right)^{1,5} = 2,02 \cdot 10^{-5} \text{ Па} \cdot \text{с}$$

$$\mu_{\text{N}_2} = 16,5 \cdot 10^{-6} \cdot \frac{273+104}{293+104} \cdot \left(\frac{293}{273}\right)^{1,5} = 1,74 \cdot 10^{-5} \text{ Па} \cdot \text{с}$$

$$\mu_{\text{CO}_2} = 13,7 \cdot 10^{-6} \cdot \frac{273+254}{293+254} \cdot \left(\frac{293}{273}\right)^{1,5} = 1,47 \cdot 10^{-5} \text{ Па} \cdot \text{с}$$

$$\mu_{\text{CO}} = 16,6 \cdot 10^{-6} \cdot \frac{273+101}{293+101} \cdot \left(\frac{293}{273}\right)^{1,5} = 1,75 \cdot 10^{-5} \text{ Па} \cdot \text{с}$$

$$\mu_{\text{см}} = 1,73 \cdot 10^{-5} \text{ Па} \cdot \text{с}$$

$$\text{Re}_y = \frac{0,35 \cdot 11,598 \cdot 0,035}{0,93 \cdot 1,73 \cdot 10^{-5}} = 8931,33$$

Коэффициент диффузии циклогексана при условиях абсорбера определим по формуле:

$$D_i = D_0 \cdot \left(\frac{T}{273}\right)^2 \cdot \frac{101395}{P}$$

Коэффициент диффузии при н.у. находим по формуле:

$$D_0 = \frac{0,8}{\sqrt{M} \cdot 3600} \cdot 0,36, \text{ м}^2/\text{с}$$

$$D_0 = \frac{0,8}{\sqrt{84,16} \cdot 3600} \cdot 0,36 = 8,72 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$$

$$D_y = 8,72 \cdot 10^{-6} \cdot \left(\frac{273+20}{273}\right)^2 \cdot \frac{101395}{900000} = 1,13 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$$

Диффузионный критерий Прандтля для газовой фазы:

$$\text{Pr}_y = \frac{\mu_y}{\rho_y \cdot D_y} = \frac{1,73 \cdot 10^{-5}}{11,598 \cdot 1,13 \cdot 10^{-6}} = 1,32$$

$$\beta_y = 0,167 \cdot \left(1,13 \cdot 10^{-6} / 0,035 \right) \cdot 8931,33^{0,74} \cdot 1,32^{0,33} \cdot \left(0,025 / 0,035 \right) = 0,0058 \text{ м/с}$$

Выразим в выбранной для расчета размерности:

$$\beta_y = 0,0058 \cdot (\rho_y - C_{cp}) = 0,0058 \cdot (11,598 - 0,0467) = 0,067 \text{ кг/(м}^2 \cdot \text{с)}$$

$$C_{cp} = \rho_y \cdot \frac{\frac{\overline{Y_H} + \overline{Y_K}}{2}}{1 + \frac{\overline{Y_H} + \overline{Y_K}}{2}}$$

Рассчитаем коэффициент массоотдачи для жидкой фазы по формуле:

$$\beta_x = 0,0021 \cdot \left(D_x / \delta_{np} \right) \cdot Re_x^{0,75} \cdot Pr_x^{0,5}$$

где D_x – средний коэффициент диффузии циклогексана в абсорбенте;

δ_{np} – приведенная толщина стекающей пленки жидкости, м;

Re_x – модифицированный критерий Рейнольдса в жидкой фазе;

Pr_x – диффузионный критерий Прандтля для жидкости.

Модифицированный критерий Рейнольдса в жидкой фазе:

$$Re_x = \frac{4 \cdot U \cdot \rho_x}{a \cdot \mu_x}$$

где ρ_x – плотность абсорбента ($\rho_x = 946,2 \text{ кг/м}^3$);

μ_x – вязкость абсорбента, Па·с

Динамическая вязкость смеси нормальных жидкостей определяется из выражения (Па·с) [21]:

$$\log \mu_{см.ж} = \sum (N_i \cdot \log \mu_{i.ж})$$

Абсорбентом является смесь жидкостей циклогексанона (50-70%) и циклогексанола (50-30%).

Вязкость жидкостей при $t = 20^\circ\text{C}$:

$$\mu_{он} = 2,36 \cdot 10^{-3} \text{ Па·с}$$

$$\mu_{ол} = 69,36 \cdot 10^{-3} \text{ Па·с}$$

$$\mu_{\text{см}} = 10^{\frac{0,5 \cdot 100,16}{69,36 \cdot 10^{-3}} + \frac{0,5 \cdot 98,14}{2,36 \cdot 10^{-3}}} = 0,013 \text{ Па} \cdot \text{с}$$

$$\text{Re}_x = \frac{4 \cdot 0,00103 \cdot 946,2}{105 \cdot 0,013} = 2,87$$

Коэффициент диффузии в жидкой фазе определим по формуле:

$$D_x = 7,4 \cdot 10^{-12} \cdot (\beta M)^{0,5} \cdot \frac{T}{\mu_x \cdot v_{\text{ц}}^{0,6}}$$

где М – молярная масса абсорбента, кг/кмоль;

$v_{\text{ц}}$ – мольный объем циклогексана, см³/моль;

β – параметр, учитывающий ассоциацию молекул

$$D_x = 7,4 \cdot 10^{-12} \cdot (1 \cdot 99,15)^{0,5} \cdot \frac{293}{0,013 \cdot 117^{0,6}} = 9,54 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/\text{с}$$

Диффузионный критерий Прандтля для жидкости:

$$\text{Pr}_x = \frac{\mu_x}{\rho_x \cdot D_x} = \frac{0,013}{946,2 \cdot 9,54 \cdot 10^{-8}} = 144,07$$

Приведенная толщина стекающей пленки жидкости:

$$\delta_{\text{сп}} = \left[\frac{\mu_x^2}{\rho_x^2 \cdot g} \right]^{1/3} = \left[\frac{0,013^2}{946,2^2 \cdot 9,8} \right]^{1/3} = 2,68 \cdot 10^{-4} \text{ м}$$

$$\beta_x = 0,0021 \cdot \left(9,54 \cdot 10^{-8} / 2,68 \cdot 10^{-4} \right) \cdot 2,87^{0,75} \cdot 144,07^{0,5} = 1,975 \cdot 10^{-4} \text{ м/с}$$

Выразим в выбранной для расчета размерности:

$$\beta_x = 1,975 \cdot 10^{-4} \cdot (\rho_x - X_{\text{сп}}) = 1,975 \cdot 10^{-4} \cdot (946,2 - 11,26) = 0,019 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$$

$$K_y = \frac{1}{\frac{1}{0,067} + \frac{0,2}{0,019}} = 0,039 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$$

3.2.5 Поверхность массопередачи и высоты абсорбера

Поверхность массопередачи в абсорбере равна:

$$F = \frac{M}{K_y \cdot \Delta Y_{cp}} = \frac{0,023}{0,039 \cdot 0,0015} = 396,92 \text{ м}^2$$

Высоту насадки необходимую для создания этой поверхности рассчитываем по формуле:

$$H = \frac{F}{0,785 \cdot \alpha \cdot d^2 \cdot \psi_a}$$

$$H = \frac{396,92}{0,785 \cdot 105 \cdot 1,12^2 \cdot 0,447} = 8,58 \text{ м}$$

Примем высоту насадки равной 9 м.

Примем высоту насадки в верхней части колонны равной 6,75 м, в нижней части 2,25 м.

Чтобы избежать больших нагрузок на нижний слой насадки, их укладывают ярусами. Примем расстояние между ярусами в верхней части колонны 0,9 м. Тогда высота насадочной части колонны равна:

$$H_n = 9 + 2 \cdot 0,9 + 1,2 = 12 \text{ м}$$

Общую высоту абсорбера найдем по формуле:

$$H = H_n + h_b + h_n$$

где h_b – расстояние от крышки колонны до насадки, м;

h_n – расстояние от днища колонны до насадки, м

$$h_b = (0,5 \div 1,5) \cdot d$$

$$h_b = 0,8 \cdot 1 = 0,8 \text{ м}$$

$$h_n = (0,6 \div 1,5) \cdot d$$

$$h_n = 1,1 \cdot 1,6 = 1,8 \text{ м}$$

$$H = 12 + 0,8 + 1,8 = 14,6 \text{ м}$$

3.2.6 Гидравлическое сопротивление абсорбера

«Гидравлическое сопротивление ΔP обуславливает энергетические затраты на транспортировку газового потока через абсорбер» . [22] Величину ΔP рассчитывают по формуле

$$\Delta P = \Delta P_c \cdot 10^{b \cdot U}$$

где ΔP_c – гидравлическое сопротивление сухой насадки, Па;

U – плотность орошения, $\text{м}^2/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$;

b – коэффициент для различных насадок [22, 201 с.]

Гидравлическое сопротивление для сухой насадки определяют по уравнению:

$$\Delta P_c = \lambda \cdot \frac{H}{d_s} \cdot \frac{\omega_0^2}{2} \cdot \rho_y$$

где λ – коэффициент сопротивления;

ω_0 – скорость газа в свободном сечении насадки, м/с

$$\omega_0 = \frac{\omega}{\varepsilon} = \frac{0,35}{0,93} = 0,376 \text{ м/с}$$

Коэффициент сопротивления беспорядочных насадок, таких как шары, седла, рекомендуется рассчитывать по уравнению:

$$\lambda = \frac{133}{\text{Re}_y} + 2,34 = 2,36$$

$$\Delta P_c = 2,36 \cdot \frac{9}{0,035} \cdot \frac{0,376^2}{2} \cdot 11,598 = 491,32 \text{ Па}$$

$$\Delta P = 491,32 \cdot 10^{28 \cdot 0,00103} = 525,18 \text{ Па}$$

Таблица 13 – Сравнение двух насадок

Параметры	Кольца Рашига	Седла Инталокс
Размер насадки, мм	25×25×3	50×25×1,5
Высота насадки, м	12	9
Доля активной насадки	0,271	0,447
Насыпная плотность , кг/м ³	530	60

Число штук в 1 м ³	50000	6000
Общий вес насадки, кг	~11000	~1300
Гидравлическое сопротивление, Па	4170,65	525,18

По результатам расчета с пластиковыми седлами «Инталокс» можно сделать вывод, что с увеличением размера насадки увеличивается массоперенос; увеличивается доля активной насадки, что обеспечивает лучшую смачиваемость; значительно уменьшается гидравлическое сопротивление (порядком в 8 раз).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В бакалаврской работе представлена модернизация узла абсорбции реакционных газов стадии окисления в производстве капролактама путем замены насадки колец «Рашига» на пластиковые седла «Инталокс».

Выполнен расчет колонны с новой насадкой. Проведены расчеты в программе Microsoft Excel.

Исходя из расчетов, можно сделать вывод, что замена насадки поспособствует лучшему контакту системе газ – жидкость, значительно уменьшается гидравлическое сопротивление и масса действующей колонны. Так же благодаря пластиковой насадке, из технологической схемы возможно исключение грязеотделителей, которые необходимы для извлечения осколков от колец «Рашига».

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ И ИСТОЧНИКОВ

[1] Производство циклогексанона и адипиновой кислоты окислением циклогексана / под ред. М.С. Фурмана. М.: «Химия», 1967. - С. 5-7

[2] Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. Copyright John Wiley & Sons, Inc.

[3] Интернет ресурс http://tcj.ru/wp-content/uploads/2013/12/2007_10_38-41.pdf

[4] Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim., Caprolactam., 2012 г.

[5] Технологический регламент химического цеха №22 Тольяттинского ПАО «КуйбышевАзот», 2010 г

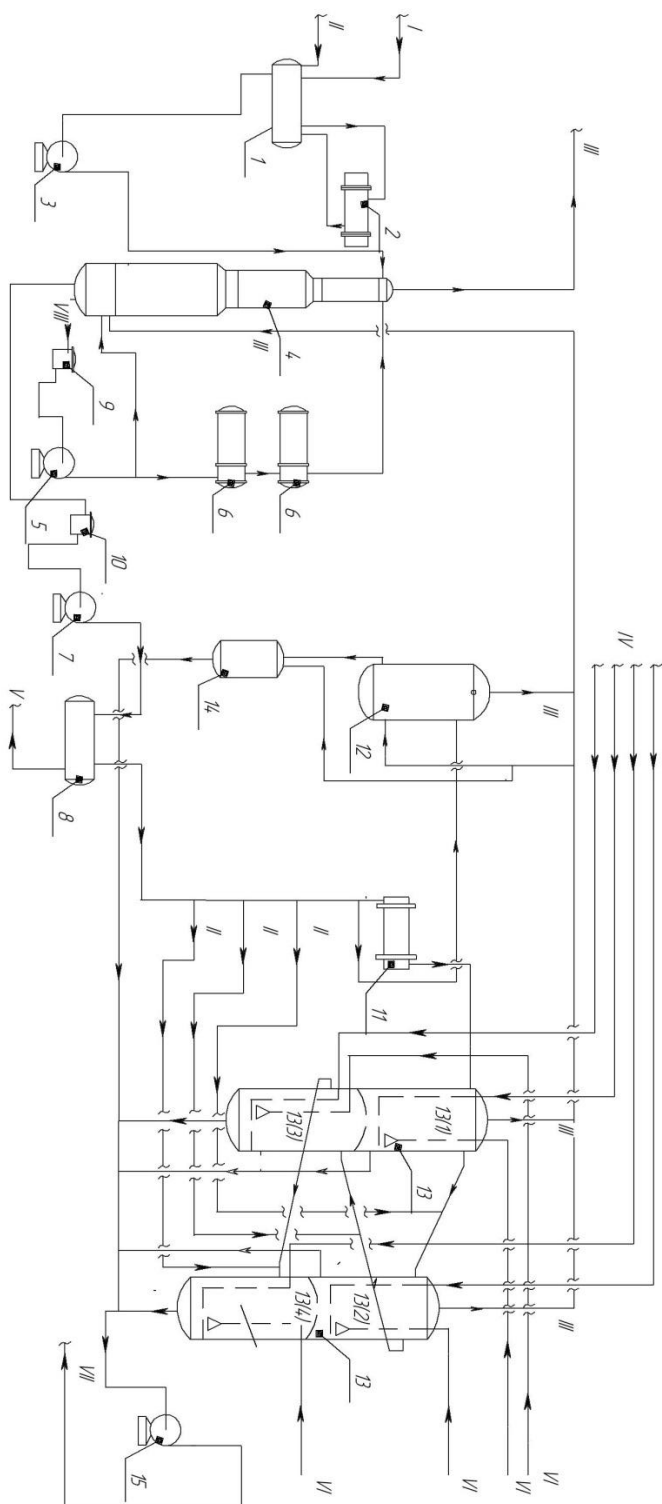
[6] ГОСТ 14198-78 Циклогексан технический

- [7] ГОСТ 24615-81 Циклогексанон технический
- [8] ТУ-2423-030-00205311-05 Циклогексанол технический
- [9] Производство капролактама/ Под ред. В.И. Овчинникова, В.Р. Ручинского.-М.: Химия, 1977
- [10] Hoot W. F., Kobe K. A. Vapor-phase Air Oxidation of Cyclohexane. *Industr. and Engng. Chem.*, 47
- [11] Денисов Е. Т., Эмануэль Н. М., Майзус З. К. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе, М., «Наука», 1965, 274 с.
- [12] Engineering Aspects of Industrial Liquid-Phase Air Oxidation of Hydrocarbons, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2000, 39, 3958-3997
- [13] Березин И. В., Эмануэль Н. М., Денисов Е. Т. Окисление циклогексана. Изд. МГУ, 1962. 456 с.
- [14] Van Asselt W. J., van Krevelen D. W., *Rec. trav. Chim.*, 82, 429 (1965)
- [15] Deno N. C., Berkheimer H. E., Evans W. Z., Peterson K. J., *J. Am. Chem. Soc.*, 81, №10, 2344 (1959)
- [16] Hamblet C.H. Chance F.S. Oxidation of petroleum cyclohexane, USA. pat. 2557581, 19. VI 1951. *Chem. Abstrs.*, 45, 9255h, 1951
- [17] Arijit B., Amol M., Kinetic Modeling of Liquid Phase Oxidation of Cyclohexane, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, Volume 81, April 2003
- [18] Furter W. F., Newstead W. T. Comparative Performance of Packing for Gas-Liquid Contacting Columns. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, Vol 51, June 1973
- [19] Интернет ресурс <http://articleland.ru/nasadki-intaloks-primenenie/>

[20] Рамм В. М. Абсорбция газов. М.: Химия, 1976. 655 с.

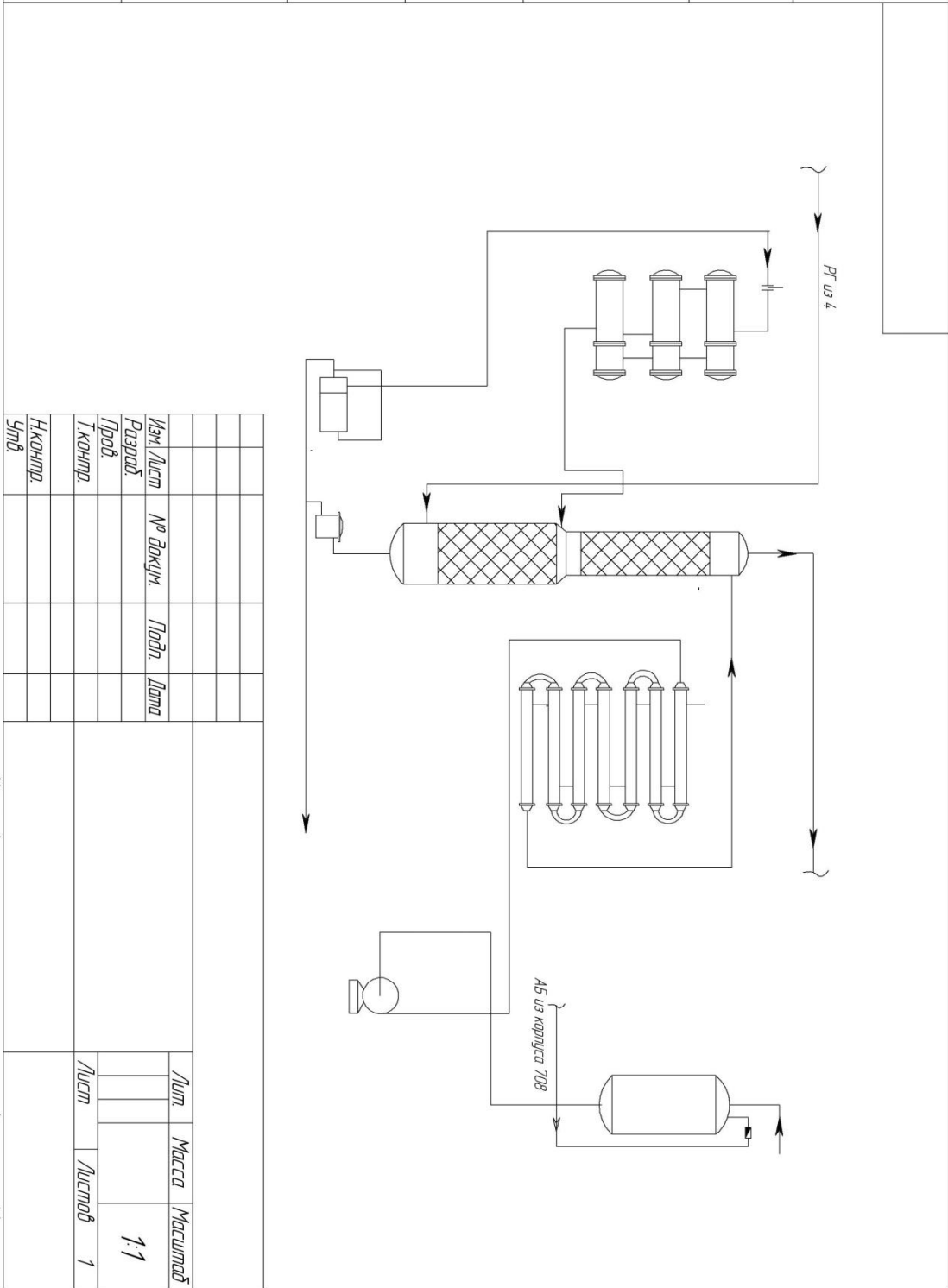
[21] Шишмина Л. В., «Экология нефтедобывающих комплексов». Издательство ТПУ, Томск, 2004

[22] Борисов Г. С., Брыков Ю. И., Дытнерский Ю. И. Основные процессы и аппараты химической технологии. Под ред. Ю. И. Дытнерского, 2-е изд., М.: Химия; 1996 – 496 с.

[illegible]

Формат А4

Инв. № подл.	Подп. и дата	Взам. инв. №	Инв. № дудл.	Подп. и дата	Справ. №



Копирован

Формат А4