

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ 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 стадии омыления в процессе окисления циклогексана»

Студент

А. С. Ентураев

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

Ю. В. Чариков

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

**Допустить к защите**

Заведующий

кафедрой д-р хим. наук профессор Г.И. Остапенко

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

(личная подпись)

«\_\_» \_\_\_\_\_ 2019 г.

## АННОТАЦИЯ

Выпускная квалификационная работа 50 с., 4 рисунка, 22 таблицы, использовано 25 источников, 29 л. графического материала.

ОМЫЛЕНИЕ ЭФИРОВ, РАЗЛОЖЕНИЕ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ, ПРОИЗВОДСТВО КАПРОЛАКТАМА, РАСТВОР ЕДКОГО НАТРА, ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА, ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ

Цель работы: модернизация процесса омыления эфиров, реализованного на производственной площадке ПАО «КуйбышевАзот».

Графическая часть работы выполнена на 5 листах и включает в себя технологическую схему процесса омыления, емкость омыления, таблицу материального и теплового балансов, химизм процесса.

Пояснительная записка включает в себя три раздела.

В теоретической части рассмотрены физико-химические основы процесса омыления эфиров, химизм, механизм.

В технологической части проведен анализ существующей технологии омыления эфиров. Представлена возможность модернизации.

В расчетной части приведены расчеты материального и теплового балансов для существующей установки и материального баланса для проектируемого процесса.

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

## Содержание

ВВЕДЕНИЕ	4
1 ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	6
1.1 Физико-химические основы процесса	9
1.1.1 Химизм процесса	12
1.1.2 Механизм и кинетика процесса	13
1.2 Характеристика сырья и продукта	16
2 ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	20
2.1 Описание технологической схемы	20
2.2 Аналитический контроль производства	22
2.3 Возможность модернизации процесса	25
3 РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ	26
3.1 Материальный баланс существующей установки	26
3.2 Энергетический баланс существующей установки	39
3.3 Материальный баланс проектируемой установки	45
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	47
Список использованной литературы	48

## ВВЕДЕНИЕ

Циклогексанон является одним из востребованных продуктов нефтехимии; более 95% его используется для получения  $\epsilon$ -капролактама (циклический амид  $\epsilon$ -аминокапроновой кислоты), который в свою очередь применяется для производства полиамида и широкого спектра химических продуктов: синтетических волокон, инженерных пластиков и плёнок.

Производство капролактама в России является экспорто-ориентированным: поставки на внешний рынок составляют порядка 60% от общего объема производства.

Отечественная технология капролактама базируется, в основном (около 83%), на схеме, включающей стадию окисления циклогексана с последующим выделением циклогексанона и циклогексанола, стадию оксимирования циклогексанона и стадию его перегруппировки в капролактамы. Многообразие химических превращений и низкая селективность процесса окисления (70-85%) приводят к образованию большого количества побочных кислородсодержащих примесей (омыляемых и неомыляемых), которые, попадая в конечный продукт, отрицательно влияют на качество полиамида.

Из-за постоянного возрастания требований, предъявляемых к качеству капролактама, очистке сырья и промежуточных продуктов, в первую очередь циклогексанона уделяется огромное внимание.

С целью удаления омыляемых примесей из циклогексанона современной технологией предусмотрены: стадия щелочного гидролиза сложных эфиров (омыления) и стадия ректификации циклогексанона в присутствии щелочи.

В данной бакалаврской работе рассматривается процесс омыления продуктов окисления циклогексана.

Целью работы является модернизация стадии щелочного гидролиза производства капролактама.

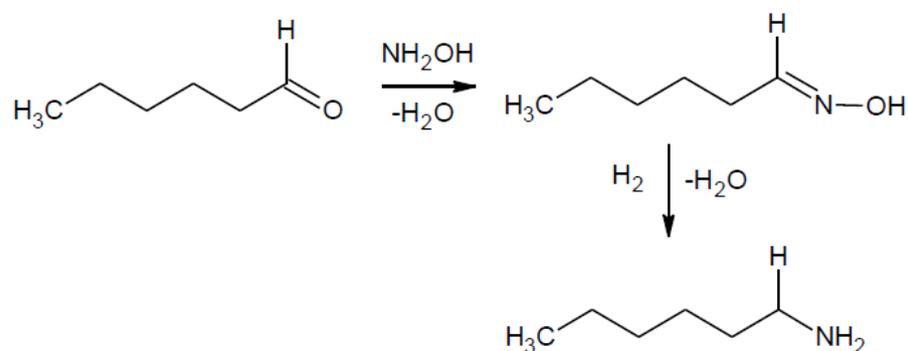
В работе были поставлены следующие задачи:

1. Изучить процесс омыления сложных эфиров производства капролактама, в т.ч. физико-химические основы процесса, механизм и кинетику.
2. Проанализировать существующую технологическую схему омыления, представленную на промышленной площадке ПАО «Куйбышевазот». Предложить возможности модернизации процесса.
3. Произвести расчеты, доказывающие эффективность предлагаемого способа модернизации.



Зафиксировано, что базовыми примесями, которые имеются в аноне, являются сложные эфиры, альдегиды, кетоны, спирты, карбоновые кислоты, перекисные и непредельные соединения.

Большинство авторов уверяют в том, что пентаналь, гексаналь и 2-циклогексенон занимают место наиболее вредных примесей, которые отрицательно сказываются на качестве анона и капролактама, являются [3]. В процессе окисления н-пентана и н-гексана, которые находятся в составе циклогексана, получают линейные альдегиды. Ненасыщенные циклические кетоны образуются не только в процессе окисления циклогексана, но и при дегидрировании циклогексанола. В случае присутствия данных соединений в циклогексаноне, которые участвуют в дальнейших стадиях получения полиамида, а именно оксимирование, перегруппировка Бекмана и полимеризация, то образуется падение механической прочности полиамидного волокна ниже требований за счет роста наличия аминов в капролактаме:



Сложные эфиры (обычно, ими являются трудноомыляемые эфиры моно- и дикарбоновых кислот) на стадии оксимирования при обработке гидроксиламином способствуют образованию гидроксамовых кислот. Их малейшие количества достигают до стадии дистилляции, в которой происходит реакция со щелочью и проходят перегруппировку Лоссеня с получением аминов:



примесей в реакционной массе внедрением в нее амина с получением более тяжелых продуктов и их дальнейшим образованием.

Существуют такие способы, где примеси, содержащиеся в циклогексаноне, могут подаваться газофазному или жидкофазному гидрированию. В этом случае конверсия непредельных веществ может достигать 99%, но могут возникнуть другие виды побочных соединений, которые следует извлечь. Помимо того, этот процесс имеет потребность в больших энергетических и инвестиционных затратах.

Известны также способы очистки анона с помощью ионообменных смол основных и кислотных структур. Эти процессы имеют различие в плане технической сложности, а так же надобностью периодической замены катионита или анионита и значительными потерями циклогексанона.

По причине непрерывного роста запросов, которые прилагаются к качеству капролактама, очистке сырья и промежуточных продуктов, в первую очередь циклогексанона, уделяется большое внимание. Поэтому присутствует большая надобность в поиске новейших методов очистки, позволяющие устранить вредные примеси без лишних затрат на оборудование, уменьшат расходные коэффициенты и дадут высокое качество циклогексанона, соответствующее мировым стандартам.

### 1.1 Физико-химические основы процесса

В реакторе окисления циклогексана существуют благоприятные условия для образования сложных эфиров. Вода, выделяющаяся в результате реакции этерификации, удаляется из реактора в виде азеотропной смеси с циклогексаном. Поскольку, в продуктах окисления, кроме адипиновой кислоты, имеются низшие дикарбоновые кислоты и небольшое количество муравьиной кислоты, эфиры этих кислот также содержатся в продуктах

окисления, тем более, что низшие дикарбоновые кислоты обладают большей реакционной способностью, чем адипиновая кислота.

Омыление сложных эфиров целесообразно объединять с нейтрализацией органических кислот, т.к. обе операции заключаются в обработке органического слоя раствором щелочи. [5]

В ходе окисления циклогексана образуются сложные эфиры, которые относятся к циклогексиловым эфирам дикарбоновых кислот  $C_2-C_6$  и монокарбоновых кислот  $C_2-C_5$ . Выход продуктов в виде сложных эфиров на 1 т капролактама составляет от 16 до 50 кг. Типичным является то, что в итоге процесса омыления абсолютно распадаются эфиры дикарбоновых кислот  $C_5-C_6$  и монокарбоновых кислот  $C_8-C_{15}$ .

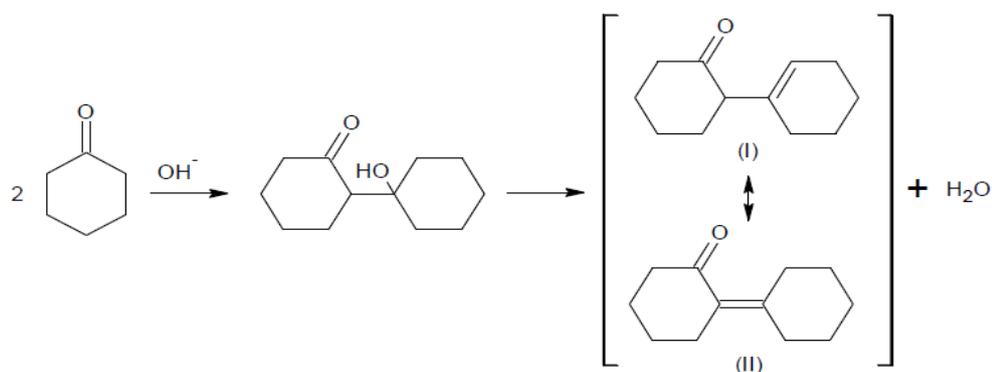
Анализ сложных эфиров в составе оксидата показывает, что в основном это эфиры циклогексанола и адипиновой кислоты. Эфиры монокарбоновых кислот в оксидате практически отсутствуют, за исключением циклогексилформиата.

Органические кислоты и эфиры, которые могут загрязнять циклогексанон, достаточно легко подвергаются извлечению из оксидата, при обработке оксидата водным раствором щелочи.

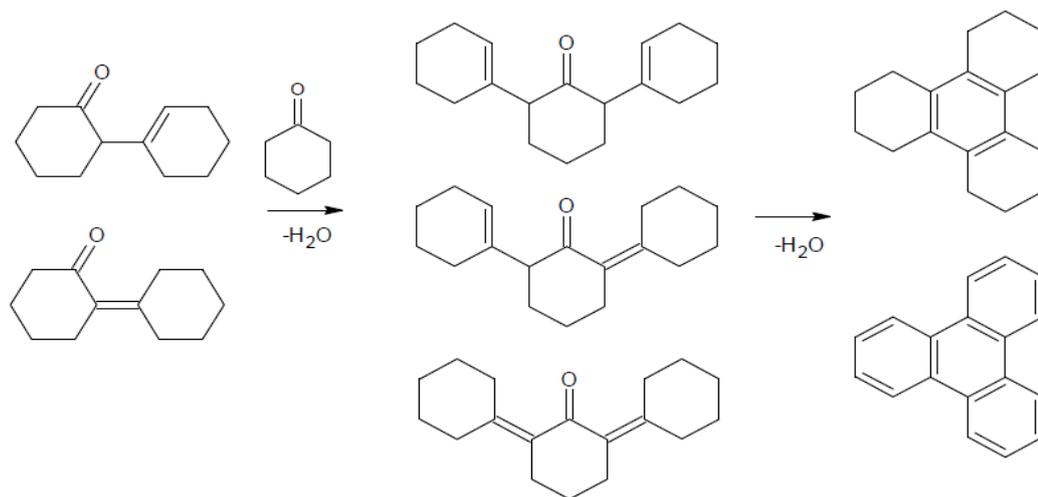
В процессе гидролиза концентрация щелочи по усредненным данным имеет 5-20%. Однако, есть процессы, на которых при гидролизе применяют 45%-ный раствор щелочи с давлением 0,4-0,6 МПа, так как это дает возможность более целостно удалить эфиры и нейтрализовать кислоты.

Температура омыления сохраняется в пределах 80-90 °С при атмосферном давлении. Но при соблюдению литературной информации, данная температура не позволяет произвести полное омыление эфиров, и тем более трудноомыляемых эфиров адипиновой кислоты.

Нужно учесть, что к неконтролируемой альдольной концентрации анона [1] приводит не только рост температуры, но повышенная концентрация щелочи (2). Она подвергает на получение новых примесей (2-(1-циклогексенил)циклогексанона (I) и 2-циклогексилиденциклогексанона (II)) и к потерям целевого продукта:



Автоконденсация циклогексанона имеет свойство протекания с получением тримеров различного строения, а на дальнейших этапах тяжелокипящих продуктов, которые являются смолой – главный компонент масла-Х [6-7].



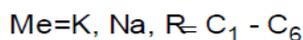
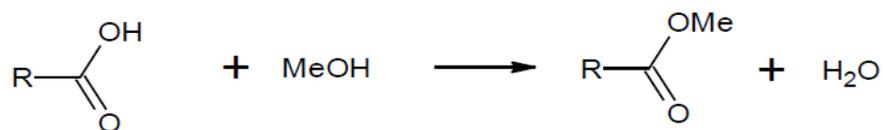
Количество отхода на 1 тонну циклогексанона может достигать 50-100 кг. По этой причине сила воздействия щелочи на циклогексанон при высоких температурах должна быть сведена к минимуму. Помимо этого, при использовании наиболее высоких температур на стадии омыления процесс

следует вести под давлением, что приводит к существенным капитальным затратам.

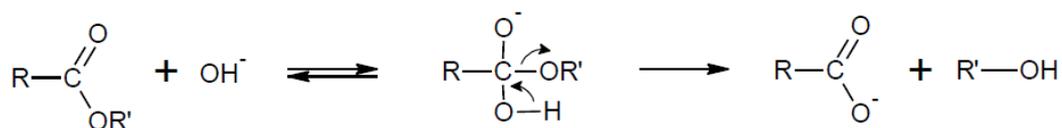
### 1.1.1 Химизм процесса

При очистке циклогексанона на этапах гидролиза (омыления) и ректификации в щелочной среде проходят следующие важнейшие реакции:

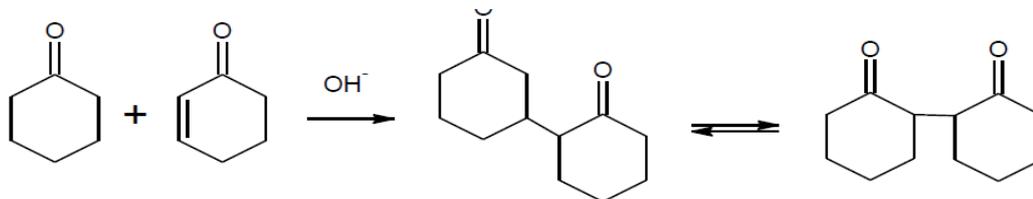
#### 1) нейтрализация органических кислот



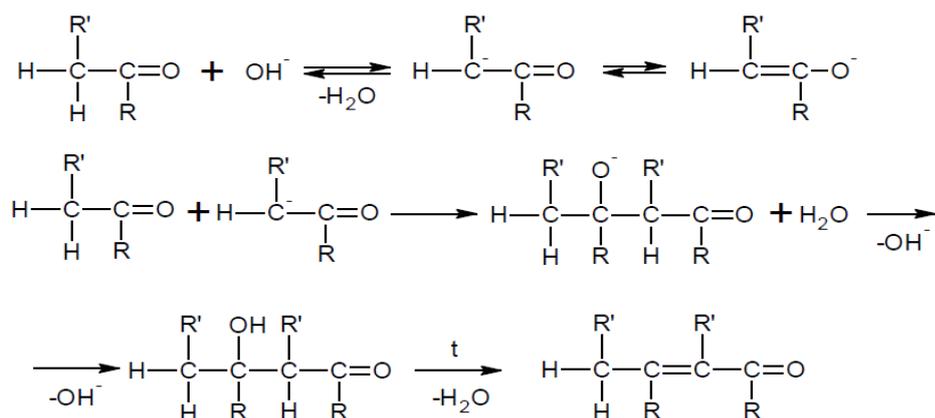
#### 2) гидролиз сложных эфиров



#### 3) конденсация непредельных соединений с циклогексаноном



#### 4) альдольно-кетоновая конденсация



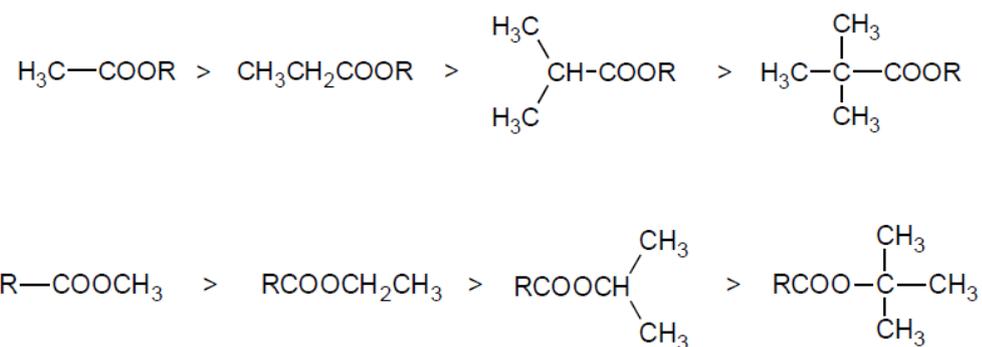
Первые три реакции приводят к удалению примесей, которые есть в циклогексаноне, и, безусловно, к улучшению его качества. А четвертая реакция может привести не только к извлечению побочных продуктов (в случае конденсации алифатических альдегидов с циклогексаноном), но и к потерям целевого продукта (в случае автоконденсации циклогексанона с образованием дианонов, трианонов и смол). Процесс нейтрализации карбоновых кислот проходит моментально с 100%-ной конверсией.

Остальные реакции протекают с различными скоростями и для определения оптимальных условий проведения процесса необходимо изучить кинетику данных реакций.

### 1.1.2 Механизм и кинетика процесса

Гидролиз сложных эфиров является одной из важных органических реакций [8].

Пространственные эффекты включают в себя как пространственное блокирование доступа к реакционному центру, так и напряжение при достижении переходного состояния. Так, в общем случае скорость омыления падает в следующих рядах:



Из ранних работ [10] известно, что реакция щелочного гидролиза сложных эфиров описывается кинетическим уравнением второго порядка: первый порядок по концентрации эфира и первый порядок по концентрации гидроксильных ионов:

$$\frac{dC}{dt} = k[\text{RCOOR}'] \cdot [\text{OH}^-]$$

. Скорость процесса гидролиза во всех гетерогенных системах жидкость-жидкость определяется скоростью диффузии и кинетикой химической реакции. Кроме того, гидроксид-ионы сильно сольватированы в водной среде, что подтверждается высокой энтальпией гидратации  $-423,4$  кДж/моль [11].

Таблица 1 – Кинетические данные по щелочному гидролизу сложных эфиров

Соединение	Условия	$k_{\text{набл}}$ , моль <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup>	$E_{\text{акт}}$ , кДж/моль	Лит. ист.
CH <sub>3</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	70% ацетон, 25°C	0,048	42,3	[55]
CH <sub>3</sub> COO(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	70% ацетон, 25°C	0,029	46,5	[55]
CH <sub>3</sub> COO(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	70% ацетон, 25°C	0,025	47,3	[55]
CH <sub>3</sub> COOC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	70% ацетон, 25°C	0,0002	56,5	[55]
CH <sub>3</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	вода, 25°C	0,124	47,3	[55]
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	вода, 25°C	0,022	44,9	[55]
n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	вода, 25°C	0,046	42,7	[55]
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CCOOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	70% ацетон, 25°C	0,0002	54,4	[55]
CH <sub>3</sub> COOциклоС <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	вода 20°C 40°C	 0,175 0,564	-	[56]
CH <sub>3</sub> COOциклоС <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	70% ацетон, 25°C 35°C 45°C	 0,005 0,009 0,018	56,5	[57]

## 1.2 Характеристика сырья и продукта

Характеристики сырья процесса представлены в табл. 1, 2.

Таблица 2 – Характеристика сырья [12]

Компонент	Содержание, % масс
$C_6H_{12}$	5,00
Анон	54,46
Анол	35,56
Легкие продукты	1,88
Тяжелые продукты	3,09
Эфир	0,01

Состав примесей, поступающих в составе оксидата, представлен в табл. 4.

Все примеси в оксидате можно разделить на омыляемые (показаны полужирным шрифтом в таблице 5), т.е. соединения, подвергаемые разложению под действием щелочи (в основном, это сложные эфиры) и неомыляемые, к которым относятся углеводороды, спирты, альдегиды и т.д.

Таблица 3 – Примеси в оксидате [13]

№	Время выхода, мин	Содержание*, %	Название соединения
1	2,52	0,51	<b>н-Пропиловый эфир этановой кислоты</b>
2	2,75	1,38	Метилциклогексан
3	2,88	0,39	Этилциклопентан
4	3,04	11,90	1-Пентанол
5	3,13	1,03	Толуол
6	3,24	2,00	Циклопентанол
7	3,43	8,19	Гексаналь
8	4,68	4,58	1,2-Эпоксидциклогексан
9	6,24	3,33	2-Циклогексен-1-он
10	7,42	0,39	<b>Циклогексиловый эфир метановой кислоты</b>
11	7,94	0,43	Гексановая кислота
12	9,11	3,01	1,5-Пентадиол
13	9,38	1,01	<b>Циклогексиловый эфир этановой кислоты</b>
14	9,56	4,00	1,2-Циклогександиол
15	10,50	7,53	1,3-Циклогександиол
16	11,20	0,74	2-Этилиденциклогексанон
17	11,42	1,23	<b>Циклогексиловый эфир пропановой кислоты</b>
18	12,88	0,63	<b>Гексиловый эфир пентановой кислоты</b> <b>Пентиловый эфир гексановой кислоты</b>
19	13,03	0,66	<b>Циклогексиловый эфир бутановой кислоты</b>
20	13,81	2,52	Гексадиаль-1,6
21	14,67	4,19	<b>Циклогексиловый эфир пентановой кислоты</b>

\* содержание представлено в виде процентов от суммарного содержания примесей в оксидате

Продолжение табл. 3.

№	Время выхода, мин	Содержание*, %	Название соединения
22	15,03	0,62	Гексилциклогексильный эфир
23	15,17	6,45	Дициклогексильный эфир
24	15,46	0,62	<b>Пентильный эфир гександиовой кислоты</b>
25	16,17	0,83	<b>Циклогексильный эфир гексановой кислоты</b>
26	16,73	13,74	2-(1-Гидрокси-1-гексил)-циклогексанон
27	16,82	0,72	2-Циклогексенилциклогексанол
28	17,00	1,22	[1,1'-Бициклогексил]-2-он
29	17,20	1,37	<b>Циклогексильный эфир пентандиовой кислоты</b>
30	17,46	0,74	2-Циклогексиденциклогексанон
31	17,51	1,48	Октагидро-4а-метилнафталиндион-1,5
32	17,89	1,08	<b>Пентильный эфир циклопентанкарбоновой кислоты</b>
33	18,29	1,79	<b>Дициклогексильный эфир бутандиовой кислоты</b>
34	18,50	0,92	1'-Гидрокси-[1,1'-бициклогексил]-он-2
35	18,69	1,16	1,2'-Дигидрокси-[1,1'-бициклогексил]
36	19,10	0,62	Бициклогексил-2,3'-дион
37	19,61	1,27	<b>Циклогексильный эфир циклопентанкарбоновой кислоты</b>
38	19,93	1,63	Бициклогексилдионы
39	20,09	0,78	
40	20,92	1,28	<b>Дибутильный эфир гександиовой кислоты</b>
41	25,80	2,01	<b>Дициклогексильный эфир гександиовой кислоты</b>
Σ	-	100,00	

Характеристика продукта омыления представлена в табл. 4.

Таблица 4 – Характеристика омыленного продукта

Компонент	Содержание, % масс
$C_6H_{12}$	27,92
Анон	33,98
Анол	22,08
Легкие продукты	1,43
Тяжелые продукты	1,91
Вода	12,41
Гидроксид натрия	0,27

## 2 ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

### 2.1 Описание технологической схемы

Продукты окисления из колонны дистилляции поз. С 5703 поступают в емкость омыления поз. V 5601. Сюда же поступает органическая жидкая фаза с сепараторов газового анализа поз. S 5411/5416, S 5419, S 5420.

Емкость сапонификации поз. V 5601 представляет собой вертикальный цилиндрический аппарат, снабженный мешалкой поз. AGV 5601 для обеспечения хорошего контакта между органическим и неорганическим слоями.

С целью стабилизации щелочного режима в емкость омыления поз. V 5601 предусмотрена подача конденсата из сборника поз. V 5804.

Для процесса омыления эфиров с базисного склада цеха №23 подается 46÷52% раствор едкого натра.

Омыление эфиров производится при атмосферном давлении, так как емкости поз. V 5601 и поз. V 5602 по газовой фазе соединены с общим коллектором газов, поступающих в конденсатор поз. E 5601.

В соответствии с установленным давлением, температура в сборнике поз. V 5601 составляет 95÷100°C.

Для поддержания данной температуры, схемой предусмотрена подача в емкость поз. V 5601 пара давлением 0,45 МПа с помощью эжектора смешения поз. J 5601.

Органический слой из емкости поз. V 5601 по переливному трубопроводу поступает в емкость омыления поз. V 5602.

С целью лучшего процесса отделения в экстракционной колонне поз. С 5602 органического слоя от водного, в емкость поз. V 5602 подается циклогексан с примесями циклогексанона и циклогексанола из сепаратора

сапонификации поз. S 5605. Также в емкость поз. V 5602 предусмотрена подача кубовой жидкости из абсорбционной колонны поз. С 5501.

В емкости поз. V 5602 устанавливается атмосферное давление и температура в нижней части составляет  $68\div 70^{\circ}\text{C}$ .

Перемешивание органического слоя в емкости поз. V 5602 достигается циркуляцией жидкости с помощью насоса поз. P 5602A/B, через эжектор-смеситель поз. J 5602, где расход регулируется вручную.

Экстракция солей органических кислот из реакционной смеси производится в колонне насадочного типа поз. С 5602.

Колонна экстракции соли поз. С 5602 представляет собой вертикальный цилиндрический аппарат объемом 89 м<sup>3</sup>, высотой 13500 мм и диаметром D 3200 мм, снабженный пакетом насыпной насадки Raschig Rings ф. «Кох-Глитч».

Извлечение солей органических кислот из реакционной смеси промывной водой обеспечивается развитой поверхностью насадки, а также за счет со-здания противоточного движения водной и органической фаз в колонне поз. С 5602.

Экстракция производится технологическим конденсатом поступающим из сборника поз. V 5804 посредством насоса поз. P 5812A/B.

Органическая смесь из бака смешения поз. V 5602 подается в нижнюю часть (под насадку) колонны поз. С 5602, а конденсат соответственно в верхнюю часть колонны. В результате чего, конденсат извлекает соли натрия и гидроксид натрия из дисперсных капелек воды, присутствующие в органической жидкости.

Давление в колонне поз. С 5602 определяется напором насоса поз. P5602A/B. Температура в кубовой части колонны устанавливается  $66\div 670\text{C}$ .

Для стабилизации концентрации NaOH в водно-щелочном слое на всас насоса поз. Р 5603А/В автоматически дозируется свежий NaOH с базисного склада цеха №23.

Органические продукты из верхней части колонны экстракции солей поступают через теплообменник поз. Е 5820 в колонну осушки поз. С 5801.

Отработанный водно-органический слой, содержащий соли органических кислот и свободный едкий натр, выводится посредством насоса поз. Р 5603А/В и возвращается в реактор разложения поз. R 5420. Расход водно-органического слоя контролируется датчиком поз. FT-5465. [12]

## 7 Аналитический контроль производства

Аналитический контроль производства представлен в табл. 5. [12]

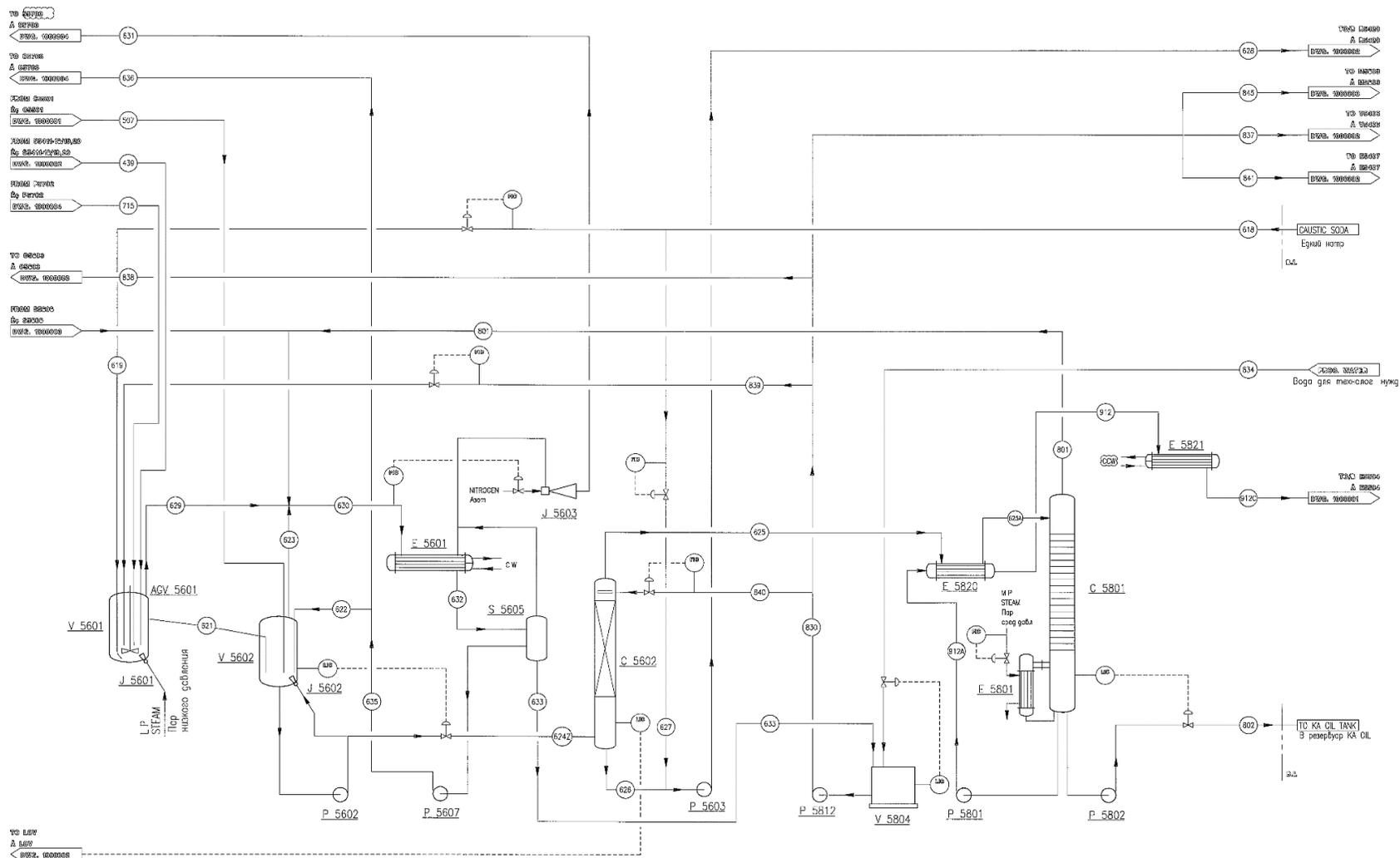


Рисунок 2 – Технологическая схема процесса омыления

Таблица 5 – Аналитический контроль процесса

Наименование стадии, процесса, место отбора проб	Контролируемый параметр	Ед. изм.	Норма	Методика (метод) измерений
Кубовая жидкость встроенной колонны дистилляции С-5703 АЕ-5742	Массовая доля: 1) циклогексан 2) циклогексанон 3) циклогексанол 4) легкие 5) тяжелые 6) влага	%	1) 5 - 20 2) 50 - 55 3) 25 - 35 4) н/б 2,0 5) н/б 3,0 6) н/б 0,01	1) - 5) МИ 1322-07.2 хроматографический 6) МИ 1322-02.2 хроматографический
Трубопровод орг.слоя от S- 5605 (нагн. Р- 5607А/В) АЕ-5627	Массовая доля: 1) циклогексанон+ циклогексанол 2) воды	%	1) 5,0 – 10,0 2) н/б 0,05	1) МИ 1322-07.2 хроматографический 2) МИ 6017-04.2 хроматографический
Коллектор свежей NaOH на входе в установку АЕ-5651	Массовая доля NaOH	%	46 - 52	МИ 1322-01.1 титриметрический
Органический слой в сепараторе омыления V- 5601 АЕ-5652	Массовая доля: 1) воды 2) свободной NaOH 3) эфиров	%	1) 10...20 2) 0,8...1,2 3) н/б 0,1	1) МИ 1337-09.1 метод Дина-Старка 2) МИ 1322-02.1 титриметрический 3) МИ 1322-08.1 титриметрический
Органический слой из сепаратора омыления V- 5602 АЕ-5653	Массовая доля: 1) воды 2) свободной NaOH 3) циклогексана	%	1) 12...15 2) н/б 0,3 3) 30...35	1) МИ 1337-09.1 метод Дина-Старка 2) МИ 1322-02.1 титриметрический 3) МИ 1322-07.2 хроматографический

### 2.3 Описание способа модернизации процесса

В качестве варианта модернизации существующей технологии предлагается подача водяного пара во вторую емкость омыления.

Ожидаемые результаты:

1. Повышенная температура во второй емкости омыления положительно скажется на параметрах технологического процесса, в т.ч. конверсии и выходе омыленного продукта;

2. Циклогексан под воздействием повышенной температуры водяного пара будет испаряться и покидать реактор вместе с газообразными продуктами реакции.

3. Уменьшится количество циклогексана в омыленном продукте, что значительно снизит сырьевую нагрузку на последующие стадии получения капролактама.

В качестве исходных данных для дальнейших расчетов выбираем следующие:

1. Температура водяного пара составляет 150 °С;

### 3 РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

#### 3.1 Материальный баланс существующей установки

Схема материальных потоков 1-ой стадии омыления представлена на рис. 3.

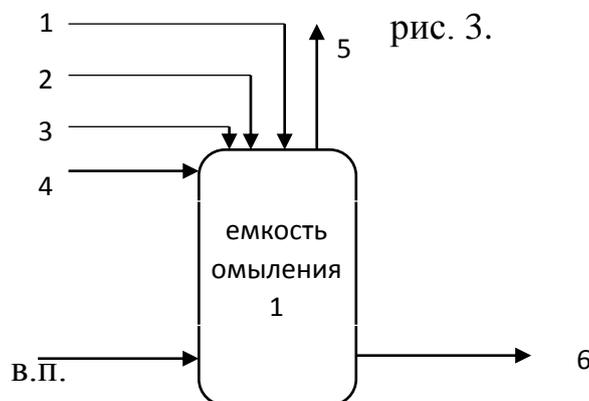


Рисунок 3 – Схема материальных потоков

1 – продукты окисления циклогексана; 2 - органическая жидкая фаза с сепараторов газового анализа поз. S 5411/5416, S 5419, S 5420; 3 – конденсат из сборника поз. V 5804; 4 – раствор щелочи; 5- сбросный газ; 6 – продукт омыления на стадию 2, в.п. – водяной пар.

Исходные данные к расчету 1-ой стадии омыления [12]:

1. Производительность установки по поступающему оксидату составляет  $\Pi=155$  тыс. т/год;
2. Концентрация щелочи в водном растворе 45%;
3. Массовое соотношение раствора щелочи к оксидату составляет 1:83;
4. Массовое соотношение потоков 1:2:3 = 11:0,2:3
5. Массовое соотношение потоков 5:6 = 1:18,85
6. Состав потоков 1, 2, 3, 4, 5, 6 представлен табл. 6.;
7. Режим работы установки – 8000 часов в год.

8. Количество водяного пара, подаваемого в емкость составляет 1200 кг/ч.

Часовой расход оксидата на стадию омыления:

$$G_1 = \Pi/\tau,$$

где  $\tau$  – время работы установки, час.

$$G_1 = \frac{155000000}{8000} = 19375 \text{ кг/ч}$$

Таблица 6 – Состав материальных потоков

Компонент	1	2	3	4	5	6
	Содержание, % мас.					
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	5,00	99,36	0,35		32,99	2,422
Анон	54,46	0,04	0,24		22,15	43,451
Анол	35,56	0,18	0,04		8,56	28,666
Легкие продукты	1,88					1,543
Тяжелые продукты	3,09	0,41				2,529
Эфир	0,01					
Вода			99,37	55	36,30	20,943
NaOH				45		0,442
Соль						0,003

Количество подаваемого на омыление раствора щелочи:

$$G_4 = \frac{G_1}{83} = \frac{19375}{83} = 233,433 \text{ кг/ч}$$

Количество едкого натра в составе щелочного раствора:

$$G_{NaOH}^4 = \frac{G_4 \cdot W_{NaOH}}{100\%},$$

где  $W_{NaOH}$  – массовая доля гидроксида натрия в растворе, %.

$$G_{NaOH}^4 = \frac{233,433 \cdot 45\%}{100\%} = 106,04 \text{ кг/ч}$$

Мольный расход щелочи:

$$g_{NaOH}^4 = \frac{G_{NaOH}}{M_{NaOH}},$$

где  $M_{NaOH}$  – молярная масса компонента, кг/кмоль.

$$g_{NaOH}^4 = \frac{106,04}{40} = 2,626 \text{ кмоль/ч}$$

Количество воды в составе раствора щелочи:

$$G_{H_2O}^4 = G_4 - G_{NaOH}^4 = 233,433 - 106,04 = 128,393 \text{ кг/ч}$$

Мольный расход воды в составе потока 4:

$$g_{H_2O}^4 = \frac{128,393}{18} = 7,133 \frac{\text{кмоль}}{\text{ч}},$$

где  $M_{H_2O}^4 = 18 \text{ кг/кмоль}$  - молярная масса воды.

Рассчитанный поток оксидата представлен в табл. 6. Расчет проводился по формулам:

$$G_i^1 = \frac{G_1 \cdot W_i^1}{100\%},$$

где  $G_i^1$  – массовый расход компонента в составе потока 1, кг/ч;

$G_1$  – массовый расход потока 1, кг/ч;

$W_i^1$  – массовая доля  $i$ -го компонента в составе потока 1, % мас. (данные табл. 5);

$$g_i^1 = \frac{G_i^1}{M_i^1},$$

где  $g_i^1$  – мольный расход  $i$ -го компонента, кмоль/ч;

$M_i^1$  – молярная масса  $i$ -го компонента, кг/кмоль.

Таблица 7 – Состав потока 1

Компонент	$G_i$ , кг/ч	$M_i$ , кг/кмоль	$g_i$ , кмоль/ч
$C_6H_{12}$	968,75	84	11,53
Анон	10551,625	98	107,67
Анол	6889,75	100	68,90
Легкие продукты	364,25		
Тяжелые продукты	598,687		
Эфир	1,938		
Итого:	19375		

Найдем расход потоков 2 и 3 из пропорции:

$$19375 — 11$$

$$x — 0,2$$

$$y — 3$$

где  $x$  – массовый расход потока 2, кг/ч;

$y$  – массовый расход потока 3, кг/ч.

$$x = G_2 = \frac{19375 \cdot 0,2}{11} = 352,27 \text{ кг/ч}$$

$$y = G_3 = \frac{19375 \cdot 3}{11} = 5284,09 \text{ кг/ч}$$

Расчет компонентного состава потоков 2 и 3 приведен в табл. 8.

Таблица 8 – Состав потоков 2, 3

Компонент	M <sub>i</sub> , кг/кмоль	Поток 2		Поток 3	
		G <sub>i</sub> , кг/ч	g <sub>i</sub> , кмоль/ч	G <sub>i</sub> , кг/ч	g <sub>i</sub> , кмоль/ч
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	84	350,015	4,167	18,494	0,220
Анон	98	0,141	0,001	12,682	0,129
Анол	100	0,634	0,006	2,114	0,021
Тяжелые продукты		1,44			
Вода	18			5250,80	291,71
Итого:		352,27		5284,1	

Общее количество компонента, поступающего в емкость омыления рассчитывается по формуле:

$$G_i^{\text{вх1}} = G_i^1 + G_i^2 + G_i^3 + G_i^4$$

Общее количество циклогексана:

$$G_{\text{C}_6\text{H}_{12}}^{\text{вх1}} = 968,75 + 350,015 + 18,494 = 1337,259 \text{ кг/ч}$$

$$g_{\text{C}_6\text{H}_{12}}^{\text{вх}} = \frac{1337,259}{84} = 15,92 \text{ кмоль/ч}$$

Общее количество циклогексанона:

$$G_{\text{Анон}}^{\text{вх1}} = 10551,625 + 0,141 + 12,682 = 10564,448 \text{ кг/ч}$$

$$g_{\text{Анон}}^{\text{вх1}} = \frac{10564,448}{98} = 107,8 \text{ кмоль/ч}$$

Общее количество циклогексанола:

$$G_{\text{Анол}}^{\text{вх1}} = 6889,75 + 0,634 + 2,114 = 6892,498 \text{ кг/ч}$$

$$g_{\text{Анол}}^{\text{вх1}} = \frac{6892,498}{100} = 68,92 \text{ кмоль/ч}$$

Общее количество тяжелых продуктов окисления:

$$G_{\text{тяжелые}}^{\text{вх1}} = 598,687 + 1,44 = 600,127 \text{ кг/ч}$$

Общее количество воды:

$$G_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{вх1}} = 128,393 + 5250,80 + 1200 = 6579,193 \text{ кг/ч}$$

$$g_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{вх1}} = \frac{6579,193}{18} = 365,51 \text{ кмоль/ч}$$

Общий расход входящих потоков:

$$G_{\text{вх1}} = G_1 + G_2 + G_3 + G_4 + G_{\text{в.п}}$$

$$G_{\text{вх1}} = 19375 + 352,27 + 5284,1 + 233,433 + 1200 = 26444,803 \text{ кг/ч}$$

Согласно основному уравнению материального баланса:

$$G_{\text{вх}} = G_{\text{вых}}$$

Тогда:

$$G_{\text{вых}} = 25244,803 \text{ кг/ч}$$

Найдем расход потоков 5 и 6:

$$1 \cdot x + 18,85 \cdot x = 26444,803$$

$$19,85 \cdot x = 26444,803$$

$$x = G_5 = 1332,23 \text{ кг/ч}$$

$$G_6 = 18,85 \cdot 1332,23 = 25112,573 \text{ кг/ч}$$

Расчет компонентного состава потоков 5 и 6 приведен в табл. 9.

Таблица 9 – Состав потоков 5 и 6

Компонент	M <sub>i</sub> , кг/кмоль	Поток 5		Поток 6	
		G <sub>i</sub> , кг/ч	g <sub>i</sub> , кмоль/ч	G <sub>i</sub> , кг/ч	g <sub>i</sub> , кмоль/ч
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	84	439,503	5,232	608,227	7,241
Анон	98	295,089	3,011	10911,664	111,344
Анол	100	114,039	1,140	7198,770	71,988
Легкие продукты				387,487	
Тяжелые продукты				635,097	
Вода	18	483,599	26,867	5259,326	292,185
NaOH	40			110,998	2,775
Соль				0,753	
Итого:		1332,230		25112,573	

Материальный баланс 1-ой стадии омыления представлен в табл. 10.

Таблица 10 – Материальный баланс 1-ой стадии омыления

Компонент	Приход			Компонент	Расход		
	кг/ч	кмоль/ч	%		кг/ч	кмоль/ч	%
Циклогексан	1337,259	15,92	5,30	<i>Газовая фаза (поток 5):</i>			
Анон	10564,448	107,8	41,85	Циклогексан	439,503	5,232	32,99
Анол	6892,498	68,92	27,30	Анон	295,089	3,011	22,15
Легкие продукты	364,25		1,44	Анол	114,039	1,140	8,56
Тяжелые продукты	600,127		2,38	Вода	483,599	26,867	36,30
Эфир	1,938		0,01	Итого газ. фазы:	1332,230		100,00
Вода	6579,193	365,51	21,31	<i>Жидкая фаза (поток 6):</i>			
Едкий натр	106,04	2,626	0,42	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	608,227	7,241	2,42
				Анон	10911,664	111,344	43,45
				Анол	7198,770	71,988	28,67
				Легкие продукты	387,487		1,54
				Тяжелые продукты	635,097		2,53
				Вода	5259,326	292,185	20,94
				NaOH	110,998	2,775	0,44
				Соль	0,753		0,00
				Итого жид. фазы:	25112,573		100,00
ИТОГО:	26444,803		100	ИТОГО:	25244,803		100

Схема материальных потоков второй стадии омыления



Рисунок 4 – Схема материальных потоков 2-ой стадии омыления:

6 – омыленный продукт 1-ой стадии; 7 – кубовая жидкость с абсорбционной колонны поз. С 5501; 8 - циклогексан с примесями циклогексанона и циклогексанола из сепаратора сапонификации поз. S 5605; 9 – газовая фаза; 10 – омыленный продукт на экстракцию;

Данные для расчета [12]:

1. Состав потока 6 из табл. 9;
2. Массовое соотношение потоков  $6:7:8 = 2,26:0,6:1$
3. Массовое соотношение выходящих потоков  $9:10 = 1:23$
4. Состав потоков 7, 8, 9, 10 представлен в табл. 11.

Таблица 11 – Состав материальных потоков 2-ой стадии омыления

	Поток 7	Поток 8	Поток 9	Поток 10
$C_6H_{12}$	30,00	92,47	76,57	27,92
Анон	38,58	4,75	5,72	33,98
Анол	25,80	1,68	1,75	22,08
Легкие продукты	1,27	1,04		1,43
Тяжелые продукты	2,29			1,91
Вода	2,06	0,05	15,95	12,41
NaOH				0,27

Рассчитаем расход потоков 7 и 8 из пропорции:

$$23973,025 — 2,26$$

$x — 0,6$  – массовый расход потока 7, кг/ч;

$y — 1$  – массовый расход потока 8, кг/ч.

$$G_7 = \frac{23973,025 \cdot 0,6}{2,26} = 6364,52 \text{ кг/ч}$$

$$G_8 = \frac{23973,025}{2,26} = 10607,53 \text{ кг/ч}$$

Расчет входящих потоков 7 и 8 представлен в табл. 12.

Таблица 12 – Состав потоков 7 и 8

Компонент	$M_i$ , кг/кмоль	Поток 7		Поток 8	
		$G_i$ , кг/ч	$g_i$ , кмоль/ч	$G_i$ , кг/ч	$g_i$ , кмоль/ч
$C_6H_{12}$	84	1909,36	22,73	9808,78	116,77
Анон	98	2455,43	25,06	503,86	5,14
Анол	100	1642,05	16,42	178,21	1,78
Легкие продукты		80,83		110,32	
Тяжелые продукты		145,75			
Вода	18	131,11	7,28	5,30	0,29
Итого:		6364,52		10607,53	

Общий расход входящих потоков в емкость омыления 2:

$$G_{\text{вх}}^2 = G_6 + G_7 + G_8 = 25244,803 + 6364,52 + 10607,53 = 42216,853 \text{ кг/ч}$$

Из них циклогексана:

$$G_{C_6H_{12}}^{\text{вх}2} = 608,227 + 1909,36 + 9808,78 = 12326,367 \text{ кг/ч}$$

$$g_{C_6H_{12}}^{\text{вх}2} = \frac{12326,367}{84} = 146,74 \text{ кмоль/ч}$$

Общее количество циклогексанона:

$$G_{\text{Анон}}^{\text{вх2}} = 10911,664 + 2455,43 + 503,86 = 13375,81 \text{ кг/ч}$$

$$g_{\text{Анон}}^{\text{вх2}} = \frac{13870,954}{98} = 141,54 \text{ кмоль/ч}$$

Общее количество циклогексанола:

$$G_{\text{Анол}}^{\text{вх}} = 7198,770 + 1642,05 + 178,21 = 9019,03 \text{ кг/ч}$$

$$g_{\text{Анол}}^{\text{вх}} = \frac{9019,03}{100} = 90,19 \text{ кмоль/ч}$$

Общее количество легких продуктов окисления:

$$G_{\text{легкие}}^{\text{вх2}} = 387,487 + 80,83 + 110,32 = 578,637 \text{ кг/ч}$$

Общее количество тяжелых продуктов окисления:

$$G_{\text{тяжелые}}^{\text{вх2}} = 635,097 + 145,75 = 780,847 \text{ кг/ч}$$

Общее количество воды:

$$G_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{вх2}} = 5259,326 + 131,11 + 5,30 = 5395,736 \text{ кг/ч}$$

$$g_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{вх2}} = \frac{5395,736}{18} = 299,76 \text{ кмоль/ч}$$

Согласно основному уравнению материального баланса:

$$G_{\text{вх2}} = G_{\text{вых2}}$$

$$G_{\text{вых2}} = 42216,853 \text{ кг/ч}$$

Находим расходы потоков 9 и 10 из уравнения:

$$x + 23 \cdot x = 42216,853$$

$$24 \cdot x = 42216,853$$

$$x = G_9 = 1759,03 \text{ кг/ч}$$

$$G_{10} = 23 \cdot 1759,03 = 40457,823 \text{ кг/ч}$$

Результаты расчета компонентного состава потоков 9 и 10 представлены в табл. 13.

Таблица 13 – Статья расхода 2-ой стадии омыления

Компонент	M <sub>i</sub> , кг/кмоль	Поток 9		Поток 10	
		G <sub>i</sub> , кг/ч	g <sub>i</sub> , кмоль/ч	G <sub>i</sub> , кг/ч	g <sub>i</sub> , кмоль/ч
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	84	1306,32	15,55	10955,54	130,42
Анон	98	97,59	1,00	13333,42	136,06
Анол	100	29,86	0,30	8663,98	86,64
Легкие продукты				561,12	
Тяжелые продукты				749,47	
Вода	18	272,11	15,12	4869,56	270,53
NaOH	40			105,96	2,65
Итого:		1759,03		40457,823	

Материальный баланс второй стадии процесса представлен в табл. 14.

Материальный баланс всего процесса омыления продуктов окисления циклогексана в табл. 14.

Потоки 1, 2, 3, 4, 7 и 8 – потоки, поступающие на стадию омыления. Потоки 5, 9, 10 – потоки, покидающие ее.

Общее количество компонента, поступающего в емкость омыления рассчитывалось по формуле:

$$G_i^{\text{вх}} = G_i^{\text{вх1}} + G_i^7 + G_i^8$$

Общее количество компонента в отходящей газовой фазе:

$$G_i^{\text{вых}} = G_i^5 + G_i^9$$

Таблица 14 – Материальный баланс 2-ой стадии процесса омыления

Компонент	Приход			Компонент	Расход		
	кг/ч	кмоль/ч	%		кг/ч	кмоль/ч	%
Циклогексан	13055,399	155,42	29,132	<i>Газовая фаза (поток 9):</i>			
Анон	13523,738	138,00	31,684	Циклогексан	1786,60	16,037	21,27
Анол	8712,758	87,13	20,590	Анон	395,72	1,027	4,04
Легкие продукты	555,4		1,329	Анол	144,83	0,308	1,45
Тяжелые продукты	745,877		1,781	Вода	764,21	15,589	42,46
Эфир	1,938		15,584	Итого газ. фазы:	3091,354		100,00
Вода	6715,603	373,09	0,263	<i>Жидкая фаза (поток 10):</i>			
Едкий натр	106,04	2,65	0,347	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	11295,824	134,474	27,92
Соль				Анон	13747,568	140,281	33,98
				Анол	8933,087	89,331	22,08
				Легкие продукты	578,547		1,43
				Тяжелые продукты	772,744		1,91
				Вода	5020,816	278,934	12,41
				NaOH	106,04	2,731	0,27
				Итого жид. фазы:	40457,823		100,00
ИТОГО:	42216,853		100	ИТОГО:	42216,853		100

### 3.2 Энергетический баланс существующей установки

Уравнение теплового баланса реактора в общем виде:

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

где  $Q_1$  - теплота реакций, протекающих в процессе омыления, кДж;

$Q_2$  - тепловой поток исходных компонентов на входе в емкость омыления, кДж;

$Q_3$  - тепловой поток реакционной массы на выходе из нее, кДж;

$Q_4$  - теплопотери в окружающую среду, кДж;

$Q_5$  - тепло от теплоносителя, кДж.

Исходные данные для расчета теплового баланса 1-ой стадии [12]:

1. Температура щелочи на входе в реактор 25°C;
2. Температура потока 1 - 144 °C;
3. поток 2 - 45°C
4. поток 3 - 56°C
5. поток 5 и 6 - 95,7°C

Процесс омыления продуктов окисления циклогексана представляет собой комплекс сложных химических превращений. Содержание омыляемых компонентов в составе исходного оксидата незначительно по сравнению с остальными компонентами. В связи с этим значением  $Q_1$  в данном расчете можно пренебречь.

Для определения физического тепла компонентов входящего и выходящего потоков используются формулы:

$$Q_i = G_i \cdot C_i \cdot T,$$

где  $G_i$  – массовый расход  $i$ -го компонента, кг/ч;

$C_i$  – молярная теплоемкость  $i$ -го компонента, кДж/кмоль·К;

$T$  – температура, К.

Данные о значениях теплоемкостей компонентов реакционной массы приведены в табл. 15.

Таблица 15 – Массовые теплоемкости компонентов

Компонент	$C_i$ (кДж/кг*К) при температуре (°C):				
	144	45	56	25	95,7
$C_6H_{12}$ [14], кДж*кг/К	1,998	1,802	1,812		1,878
Анон [1]	2,731	2,138	2,199		2,441
Анол [1]	3,101	2,335	2,421		2,734
Вода (ж)			4,182	4,179	4,214
Вода (г)					2,038
Едкий натр [15]				2,2	2,2

В табл. 16 представлен расчет физического тепла исходных и конечных потоков процесса.

Таблица 16 – Расчет физического тепла компонентов (в кДж/ч)

	Поток 1	Поток 2	Поток 3	Поток 4	Поток 5	Поток 6
$C_6H_{12}$	807129,56	200571,20	11025,16		290511,15	402039,01
Анон	12016475,44	95,86	9175,06		253529,07	9374833,63
Анол	8909252,85	470,76	1683,82		109733,69	6927506,11
Вода			7224460,20	159893,20	346896,22	7800624,02
NaOH				69755,84		85948,39
Итого:	21732857,86	201137,82	7246344,24	229649,04	1000670,12	24590951,15

Рассчитаем количество теплоты, поступающее в емкость омыления 1-ой ступени вместе с компонентами сырья процесса:

$$Q_2 = Q_{п1} + Q_{п2} + Q_{п3} + Q_{п4},$$

где  $Q_{пi}$  – физическое тепло поступающего потока ( $i=1 \dots 4$ ), кДж/ч.

$$\begin{aligned} Q_2 &= 21732857,86 + 201137,82 + 7246344,24 + 229649,04 \\ &= 29409988,96 \text{ кДж/ч} \end{aligned}$$

Количество тепла, покидающее емкость вместе с продуктами омыления:

$$Q_3 = Q_{п4} + Q_{п5}$$

$$Q_3 = 1000670,12 + 24590951,15 = 25591621,27 \text{ кДж/ч}$$

Примем потери тепла процесса равными 3% от прихода:

$$Q_4 = 0,03 \cdot Q_2 = 0,03 \cdot 29409988,96 = 882299,67 \text{ кДж/ч}$$

Таким образом, количество теплоты от теплоносителя:

$$\begin{aligned} Q_5 &= Q_2 - Q_3 - Q_4 = 29409988,96 - 25591621,27 - 882299,67 \\ &= 2936068,02 \text{ кДж/ч} \end{aligned}$$

Количество теплоносителя рассчитывается по формуле:

$$G_{H_2O} = \frac{Q_5}{C_{ср H_2O} \cdot (T_{кон} - T_{нач})},$$

где  $C_{ср H_2O}$  – средняя массовая теплоемкость воды для принятого интервала температур;

$T_{нач}$ ,  $T_{кон}$  – начальная и конечная температура воды в процесса теплообмена (298 и 368 соответственно).

$$G_{H_2O} = \frac{2936068,02}{4,18 \cdot (368 - 298)} = 10034,4 \text{ кг/ч}$$

Тепловой баланс 1-ой стадии омыления представлен в табл.17.

Таблица 17 – Энергетический баланс 1-ой стадии омыления

	Приход		Расход		
	кДж/ч	%		кДж/ч	%
Физическое тепло исходных компонентов ( $Q_2$ )	29409988,96	100	Физическое тепло компонентов смеси на выходе из емкости омыления ( $Q_3$ )	25591621,27	87,02
			Потери тепла ( $Q_4$ )	882299,67	3,00
			Тепло отводимое теплоносителем ( $Q_5$ )	2936068,02	9,98
Итого:	29409988,96	100	Итого:	29409988,96	100

Для расчета теплового баланса второй стадии омыления необходимы следующие данные к расчету [12]:

1. Температура потока 7 – 33°C; 2. Поток 8 – 69°C
3. Поток 9-10 – 69°C

Теплоемкости компонентов реакционной смеси при данных температурах представлены в табл. 18.

Таблица 18 – Теплоемкости реакционной смеси 2-ой стадии омыления

Компонент	$C_i$ (кДж/кг*К) при температуре (°C):	
	33	69
$C_6H_{12}$	1,791	1,833
Анон	2,0473	2,2651
Анол	2,0222	2,4995
Вода	4,174	4,182
NaOH		2,2

В табл. 19 представлен расчет физического тепла компонентов реакционной смеси.

Таблица 19 – Физическое тепло компонентов реакционной смеси 2-ой стадии

	Поток 6	Поток 7	Поток 8	Поток 9	Поток 10
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	402039,01	1046417,11	6148986,86	818913,72	6867874,65
Анон	9374833,63	1538262,56	390322,30	75599,48	10328923,14
Анол	6927506,11	1016089,37	152339,08	25525,19	7406221,36
Вода	7800624,02	167459,46	7580,29	389183,69	6964658,97
NaOH	85948,39				79724,30
Итого:	24590951,15	3768228,50	6699228,53	1309222,09	31647402,42

Рассчитаем количество теплоты, поступающее в емкость омыления 2-ой ступени вместе с компонентами сырья процесса:

$$Q_2 = Q_{п6} + Q_{п7} + Q_{п8}$$

$$Q_2 = 24590951,15 + 3768228,50 + 6699228,53 = 35058408,18 \text{ кДж/ч}$$

Количество тепла, покидающее емкость вместе с продуктами омыления:

$$Q_3 = Q_{п9} + Q_{п10}$$

$$Q_3 = 1309222,09 + 31647402,42 = 32956624,51 \text{ кДж/ч}$$

Примем потери тепла процесса равными 3% от прихода:

$$Q_4 = 0,03 \cdot Q_2 = 0,03 \cdot 35058408,18 = 1051752,25 \text{ кДж/ч}$$

Таким образом, количество теплоты от теплоносителя:

$$Q_5 = Q_2 - Q_3 - Q_4 = 35058408,18 - 32956624,51 - 1051752,25 \\ = 1050031,42 \text{ кДж/ч}$$

Количество теплоносителя рассчитывается по формуле:

$$G_{H_2O} = \frac{1050031,42}{4,18 \cdot (338 - 298)} = 6280,1 \text{ кг/ч}$$

Тепловой баланс 2-ой стадии омыления представлен в табл. 20.

Таблица 20 – Энергетический баланс 2-ой стадии омыления

Приход			Расход		
	кДж/ч	%		кДж/ч	%
Физическое тепло исходных компонентов (Q <sub>2</sub> )	35058408,18	100	Физическое тепло компонентов смеси на выходе из емкости омыления (Q <sub>3</sub> )	32956624,51	94,00
			Потери тепла (Q <sub>4</sub> )	1051752,25	3,00
			Тепло отводимое теплоносителем (Q <sub>5</sub> )	1050031,42	3,00
Итого:	35058408,18	100	Итого:	35058408,18	100

Общий тепловой баланс процесса для двух стадий омыления представлен в табл. 21.

Таблица 21 – Энергетический баланс процесса омыления

Приход			Расход		
	кДж/ч	%		кДж/ч	%
Физическое тепло исходных компонентов (Q <sub>2</sub> )	39877445,99	100	Физическое тепло компонентов смеси на выходе из емкости омыления (Q <sub>3</sub> )	33957294,63	85,15
			Потери тепла (Q <sub>4</sub> )	1934051,92	4,85
			Тепло отводимое теплоносителем (Q <sub>5</sub> )	3986099,44	10,00
Итого:	39877445,99	100	Итого:	39877445,99	100

### 3.3 Материальный баланс проектируемой установки

Проанализировав данные рассчитанных материальных балансов стадий омыления, можно сделать вывод, что по составу реакционные смеси из двух емкостей отличаются друг от друга преимущественно содержанием циклогексана. Количество его на второй ступени процесса практически в 10 раз превышает данный показатель на первой. Т.е. ввод пара с таким же расходом и температурой, как в первую емкость, не позволит добиться той степени очистки жидкой фазы от циклогексана, которая обеспечивается в первой емкости.

Объем уносимого циклогексана находится в зависимости от сразу нескольких факторов: 1. Температурный режим процесса; 2. Расход водяного пара на стадию; 3. Количественного соотношения с другими компонентами реакционной смеси.

Т.е. для расчета предполагаемого материального баланса модернизируемой установки мы можем задать определенную степень очистки от циклогексана жидкой фазы. Для этого анализируем данные материального баланса процесса омыления. В первой емкости в присутствии водяного пара соотношение содержания циклогексана в газовой фазе и исходное сырье составляло 0,33. В то время как во второй емкости в отсутствие водяного пара данное соотношение поддерживалось на уровне 0,14. Т.е. задаем отношение «циклогексан газ : циклогексан сырье» в диапазоне от 0,14 до 0,33. Принимаем данное соотношение равным 0,2. Тогда, количество циклогексана в газовой фазе:

$$G_{\text{ц-н}}^{\text{газ}} = 0,2 \cdot 13055,399 = 2611,09 \text{ кг/ч}$$

В жидкой фазе:

$$G_{\text{ц-н}}^{\text{жид}} = 13055,399 - 2611,09 = 10444,309 \text{ кг/ч}$$

Материальный баланс проектируемой установки приведен в табл. 22.

Таблица 22 – Материальный баланс проектируемой установки

Компонент	Приход			Компонент	Расход		
	кг/ч	кмоль/ч	%		кг/ч	кмоль/ч	%
Циклогексан	13055,399	155,42	29,26	<i>Газовая фаза (поток 9):</i>			
Анон	13523,738	138,00	30,31	Циклогексан	2611,09	31,08	51,04
Анол	8712,758	87,13	19,53	Анон	395,72	4,04	7,74
Легкие продукты	555,4		1,24	Анол	144,83	1,45	2,83
Тяжелые продукты	745,877		1,67	Вода	1964,21	109,12	38,39
Эфир	1,938		0,00	Итого газ. фазы:	3091,354		100,00
Вода	6715,603	373,09	15,05	<i>Жидкая фаза (поток 10):</i>			
Едкий натр	106,04	2,65	0,24	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	10444,309	124,34	23,37
Соль				Анон	13747,568	140,28	34,71
Водяной пар	1200	66,67	2,69	Анол	8933,087	89,33	24,56
				Легкие продукты	578,547		1,46
				Тяжелые продукты	772,744		1,95
				Вода	5020,816	278,93	12,68
				NaOH	106,04	2,65	0,27
				Итого жид. фазы:	40457,823		26,37
ИТОГО:	42216,853		100	ИТОГО:	42216,853		100

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные результаты проделанной работы:

1. Изучены физико-химические основы процесса щелочного гидролиза эфиров производства капролактама, в т.ч. механизм кинетика процесса.

2. Рассмотрена технология действующей установки омыления производства капролактама ПАО «Куйбышевазот». Предложены варианты модернизации существующей технологии.

3. В качестве оптимизации стадии синтеза капролактама предложена организация подачи водяного пара во вторую емкость омыления, аналогично первой.

4. Предлагаемое решение позволит сократить сырьевую нагрузку на последующие стадии и вернуть уносимый циклогексан на стадию окисления.

5. Получено, что подача водяного пара с расходом  $1200 \text{ м}^3/\text{ч}$  позволяет уменьшить содержание циклогексана в продукте окисления на 3,5 процента. Однако, предполагается, что варьирование расхода водяного пара позволит добиться оптимального количества циклогексана в жидкой фазе.

6. Выводы сделаны на основании проведенных технологических расчетов, в частности, материальных балансов каждой стадии омыления.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Овчинников, В.И. Производство капролактама / В.И. Овчинников, В.П. Ручинский. – М.: Химия, 1977. – 264 с.
2. PCI nylon [Электронный ресурс]. <http://www.pcinylon.com/>
3. Romero, A. Comparative Dehydrogenation of Cyclohexanol to Cyclohexanone with Commercial Copper Catalysts: Catalytic Activity and Impurities Formed // A. Santos, D. Escrig, E. Simon // Appl. Catal. A. – 2011. – 392. – P. 19–27.
4. Dominick A. Burlone (US), Lake Jackson (US), R. Merritt Sink, Lake Jackson (US), Joann Lanza (US), Farmington Hills (US); Karl Gust (US). Method of minimizing aldehyde based impurities in a process stream. Патент US 0189829 A1 от 24.08. 2006.
5. Фурман, М.С. Производство циклогексана и адипиновой кислоты окислением циклогексана / М.С. Фурман, А.С. Бадриан, А.М. Гольдман, В.В. Липес, И.Я. Лубяницкий, А.С. Наливайко, В.М. Олевский, В.А. Преображенский, В.Р. Ручинский. – М.: Химия, 1967. – 240 с.
6. Писарева, В. С. Ингибирующая активность масла ПОД / В. С. Писарева, П.А. Глухов, В.В. Бекин, В.С. Дорохов, А.А. Куропаткина // Башкирский химический журнал. – 2011. – Т. 18. – № 4. – С. 41-45.
7. Остапенко, Г.И. Исследование димера циклогексанона в качестве ингибитора коррозии сталей в кислой среде / Г.И. Остапенко, Д.А. Денисова, П.П. Капустин, М.А. Трошина, С.Я. Садивский // Вектор науки ТГУ. – 2012. – № 1 (19). – С. 36-39.
8. Беккер, Х. Органикум / Х. Беккер, Р. Беккер, К. Гевальд, Ф. Герц. – М.: Мир, 2008. – Т. 2. – 488 с.

9. Marlier, J. F. Heavy-atom isotope effects on the alkaline hydrolysis of methyl formate: the role of hydroxide ion in ester hydrolysis / J.F. Marlier // J. Am. Chem. Soc. – 1993. – 115. – P. 5953-5956.
10. Sharma, R.C. Kinetics of fast alkaline hydrolysis of esters / R. C. Sharma, M. M. Sharma // J. appl. Chem. – 1969. – VoI.19. – P. 162-166.
11. Mata-Segreda, J. F. Hydroxide as General Base in the Saponification of Ethyl Acetate / J.F. Mata-Segreda // J. Am. Chem. Soc. –2002. – 124. – P. 2259-2262.
12. Временный технологический регламент № ТР 35-3 энергоэффективного производства циклогексанона мощностью 140 тыс. т в год цеха № 35 производства капролактама (в четырех книгах)
13. Леванова С.В. Изучение закономерностей щелочного гидролиза сложных эфиров в производстве циклогексанона/ Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук. Самара, 2015.
14. Физические свойства наиболее известных химических веществ. Справочное пособие /РХТУ им. Д. И. Менделеева. М., 2003.
15. Сборник задач по химической термодинамике. А.И. Картушинская, Х.А. Лельчук, А.Г. Стромберг. –М: «Высшая школа», 1973
16. Методические указания по курсовому проектированию/ ТГУ; Сост.: В. Е. Стацюк, И. В. Цветкова. Тольятти, 2006. 17с.
17. Гутник С.П. Расчеты по технологии органического синтеза. М: Химия, 1988. – 272 с.
18. Павлов. К.Ф., Романков П.Г., Носков А.А. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии. – Л: Химия, 1987. – 576 с.

19. Термодинамика равновесия жидкость –пар/под ред. А.Г. Морачевского. –Л.: Химия, 1989. –344 с.

20.Флореа, О. Расчеты по процессам и аппаратам химической технологии / О. Флореа, О. Смигельский. –М.: Химия, 1971 –784 с.

21.Фурман, М.С. Производство циклогексанона и адипиновой кислоты окислением циклогексана/М.С. Фурман, А.С. Бадриан, [и д.р.] –М.: Химия, 1967. –240с.

22. Полянин, А.Д. Краткий справочник для инженеров и студентов / А.Д. Полянин, В.Д. Полянин, В.А.Попов [и д.р.] –М.: Международная программа образования, 1996. –432 с.

23. Косинцев, В.И. Основы проектирования химических производств / В.И. Косинцев., А.И. Михайличенко –М.: Академкника, 2005. –332с.

24.Краткий справочник по химии. 4-е издание, переработанное и дополненное/ под редакцией О.Д. Куриленко. Киев.:Наукова-думка,1974. –

25. Курочкин, А.А. Основные расчеты и конструирования машин и аппаратов перерабатывающих производств / А.А. Курочкин, В.М. Зимняков. –М.: КолосС, 2006. –320с.