

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

Институт химии и энергетики

(наименование института полностью)

Кафедра «Химическая технология и ресурсосбережения»

(наименование)

18.03.02 Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии,
нефтехимии и биотехнологии

(код и наименование направления подготовки, специальности)

Рациональное природопользование, рециклинг и утилизация отходов

(направленность (профиль)/специализация)

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА (БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА)

на тему: Совершенствование процесса стадии омыления в производстве
капролактама

Студент

Р.Р. Низямов

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

К.б.н., доцент, Е.П. Загорская

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

Тольятти 2020

Аннотация

Бакалаврскую работу выполнил: Низямов Расым Рашидович.

Тема работы: Совершенствование процесса стадии омыления в производстве капролактама.

Научный руководитель: к.б.н., доцент, Загорская Елизавета Павловна.

Бакалаврская работа состоит из 47 страниц, 7 рисунков, 8 таблиц, использовано 28 источников.

Объектом исследования является стадия омыления продуктов окисления, которая применяется в технологии получения циклогексанона производства капролактама цеха №22 на ПАО «КуйбышевАзот».

В выпускной квалификационной работе рассмотрено предложение по возврату используемой щелочи в реактор омыления.

Проведены расчеты материального, теплового баланса стадии омыления, а также основного и вспомогательного оборудования. Рассчитана предполагаемая экономия щелочи при реализации предложения по возврату используемой щелочи в реактор омыления.

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

Содержание

Введение.....	4
1 Теоретические основы процесса получения циклогексанона в цехе №22....	6
1.1 Общая характеристика процесса.....	6
1.2 Стадия окисления циклогексана.....	8
1.3 Нейтрализация и омыление.....	14
1.4 Описание существующей схемы нейтрализации и омыления в цехе №22.....	15
1.5 Описание предлагаемого варианта модернизации.....	22
2 Расчет материального баланса стадии омыление.....	27
2.1 Материальный баланс.....	27
2.1.1 Исходные данные материального баланса.....	28
2.1.2 Расчетная часть.....	30
2.2 Тепловой расчет.....	38
2.3 Расчет изменения текущих затрат.....	41
Заключение.....	42
Список используемых источников.....	44

Введение

ПАО «КуйбышевАзот» один из ведущих предприятий российской химической промышленности.

Основная деятельность предприятия реализуется по двум направлениям:

- капролактамы и продукты его переработки (полиамид-6, высокопрочные технические нити, кордная ткань, инженерные пластики;
- аммиак и азотные удобрения (карбамид, аммиачная селитра).

Помимо основных направлений ПАО «КуйбышевАзот» занимается производством технологических газов, которые являются самостоятельными товарными продуктами и снабжают потребности бизнес-направлений.

У предприятия большой ассортимент продукции, имеющий более 20 наименований.

Предприятие было основано в 1966 году. Площадь составляет 3000000 кв.м (300 гектаров).

На сегодняшний день на предприятии насчитывают 5,5 тысяч штатных сотрудников.

ПАО «КуйбышевАзот» сегодня:

- входит в десятку крупнейших предприятий азотной промышленности России и лидирует в СНГ по выработке капролактама;
- финансово стабильная компания, имеющая кредитный рейтинг «А»+ по национальной шкале («АКЭМ-РАСО»);
- занимает первое место в производстве полиамида -6 в России, СНГ и Восточной Европе.

Одно из предприятий в России, которое производит высоковязкий полиамид, высокопрочную техническую нить и кордную ткань на ее основе.

«ПАО «КуйбышевАзот» - первое из отечественных химических предприятий, внедрившее интегрированную систему менеджмента,

сертифицированную на соответствие требованиям российских и международных стандартов» [22].

Получение циклогексанона окислением циклогексана в цехе № 22 является начальным звеном цепочки производства капролактама. Стадия омыления продуктов окисления является промежуточной. Она обеспечивает улучшенное разделение продуктов окисления на стадии ректификации, а также влияет на качество полиамида.

Цель работы – модернизация стадии омыления для повышения качества продукции и ресурсосбережения.

Задачи:

1. Провести анализ процесса получения циклогексанона в цехе №22;
2. Описать предлагаемый вариант модернизации на стадии омыления;
3. Провести материальный баланс, тепловой расчет и расчет изменения текущих затрат на закупку щелочи.

1 Теоретические основы процесса получения циклогексанона в цехе №22

1.1 Общая характеристика процесса

«Получение циклогексанона производства капролактама осуществляется окислением циклогексана кислородом воздуха до циклогексанона и циклогексанола, с последующей ректификацией продуктов окисления циклогексана и дегидрирования с получением циклогексанона и циклогексанола, который дегидрируется в циклогексанон» [12].

Проектная мощность по циклогексанону составляет 120 000 тонн при 8000 часов работы в год.

В 2018 году мощность по циклогексанону составила 150000 тонн.

Мощность установки очистки сбросных газов стадии окисления циклогексана определена объемом газовых выбросов, поступающих на установку для очистки, 12000-15000 м³/ч, при непрерывном времени работы 24 часа в сутки, 7920 часов в год.

Отделение окисления циклогексана состоит:

- из 2-х стадий окисления циклогексана, выполненных в виде 2-х независимых идентичных технологических блока А и блока Б в корпусах 705А/Б;

- из одной технологической линии стадии абсорбции циклогексана и регенерации абсорбента в корпусе 705.

Отделение ректификации продуктов окисления и дегидрирования состоит:

- из 2-х стадий омыления эфиров и экстракции солей;

- из стадии ректификации в составе ректификационных колонн:

 - поз. К-357 - отгонка циклогексана;

 - поз. К-357 А - отгонка циклогексана;

 - поз. К-369 и К-369А - отгонка спиртовой фракции;

поз. К-387 - получение циклогексанона-ректификата;
поз. К-387А - получение циклогексанона-ректификата;
поз. К-379 - получение циклогексанона-ректификата;
поз. К-395 - получение циклогексанола-ректификата.

Выделение X- масел осуществляется в испарителе поз.Т-405.

Основное оборудование отделения выполнено в одну технологическую линию и размещено в корпусе 706А.

Отделение дегидрирования циклогексанола выполнено в виде 3-х одинаковых агрегатов дегидрирования и размещено в корпусе 707.

Отделение подготовки сырья предназначено для приема, промежуточного хранения и последующей выдачи на производство полупродуктов и готовой продукции; в корпусе 708 размещено 18 подземных емкостей.

Установка очистки сбросных газов стадии окисления циклогексана выполнена в одну технологическую линию в корпусе 730.

Метод производства циклогексанона основан на:

- окислении циклогексана в жидкой фазе кислородом воздуха в присутствии катализатора нафтената кобальта;
- ректификации продуктов окисления и дегидрирования с выделением циклогексанона-ректификата;
- на дегидрировании циклогексанола в циклогексанон в паровой фазе.

Стадия разделения продуктов реализуют методом ректификации.

Ректификация – это процесс многократного частичного испарения жидкости и конденсации паров, что обеспечивает абсолютное полное разделение смесей. Этим методам пользуются самые различные отрасли химической и нефтяной промышленности.

Процесс реализовывается путём контакта между потоков пара и жидкости, которые имеют разные температуры. При каждом контактировании из жидкости испаряется преимущественно легколетучий компонент, которым обогащаются пары, а из паров конденсируется

преимущественно труднолетучий компонент, который образуется в жидкость. «Такое повторное контактирование приводит к практически полному разделению исходной смеси» [17].

Задачей отделения ректификации является разделение исходной смеси на компоненты.

Метод очистки сбросных газов стадии окисления циклогексана основан на каталитическом окислении циклогексана и окиси углерода до оксида углерода и воды.

Разработчиком рабочего проекта и рабочей документации, генеральным проектировщиком, проектировщиком технологической части производства циклогексанона является Государственный институт азотной промышленности (ГИАП) г. Москва.

Процесс получения циклогексанона из бензола разработан ГИАП с участием физико-химического института им. Карпова г. Москва.

Дзержинский филиал Государственного института по проектированию газоочистных сооружений «Гипрогазоочистка» [7] является разработчиком проекта установки очистки сбросных газов стадии окисления циклогексана.

1.2 Стадия окисления циклогексана

На выходе жидкофазного окисления циклогексана получается смесь сложного состава. В ней содержится значительное количество не прореагировавшего циклогексана, циклогексанона, циклогексанола, тяжелокипящих примесей, легколетучих компонентов, и простых эфиров. В отделениях дегидрирования циклогексанола выходит циклогексанон-сырец, содержащий циклогексанон, циклогексанол, тяжелокипящие компоненты и другие примеси.

«В современных промышленных схемах продукты дегидрирование в определенной точке схемы смешиваются с продуктами окисления, и поэтому

рассматриваемая технологическая стадия объединяет разделение продуктов окисления циклогексана и дегидрирования циклогексанола» [16].

Окисление циклогексана в жидкой фазе движется по цепному механизму с вырожденными цепями.

Основные стадии в схеме процесса окисления являются:

- зарождение цепи, приводящее к образованию первичных свободных радикалов;

- продолжение цепи, включающее образование перекисных радикалов ROO и промежуточной гидроперекиси ROOH;

- разветвление цепи в результате распада ROOH на свободные радикалы – вырожденное разветвление, обрыв цепи с рекомбинацией радикалов и образованием молекулярных продуктов.

Согласно перекисной теории процесс жидкофазного окисления циклогексана с образованием основных продуктов окисления может быть представлен в виде следующей схемы (рисунок 1):

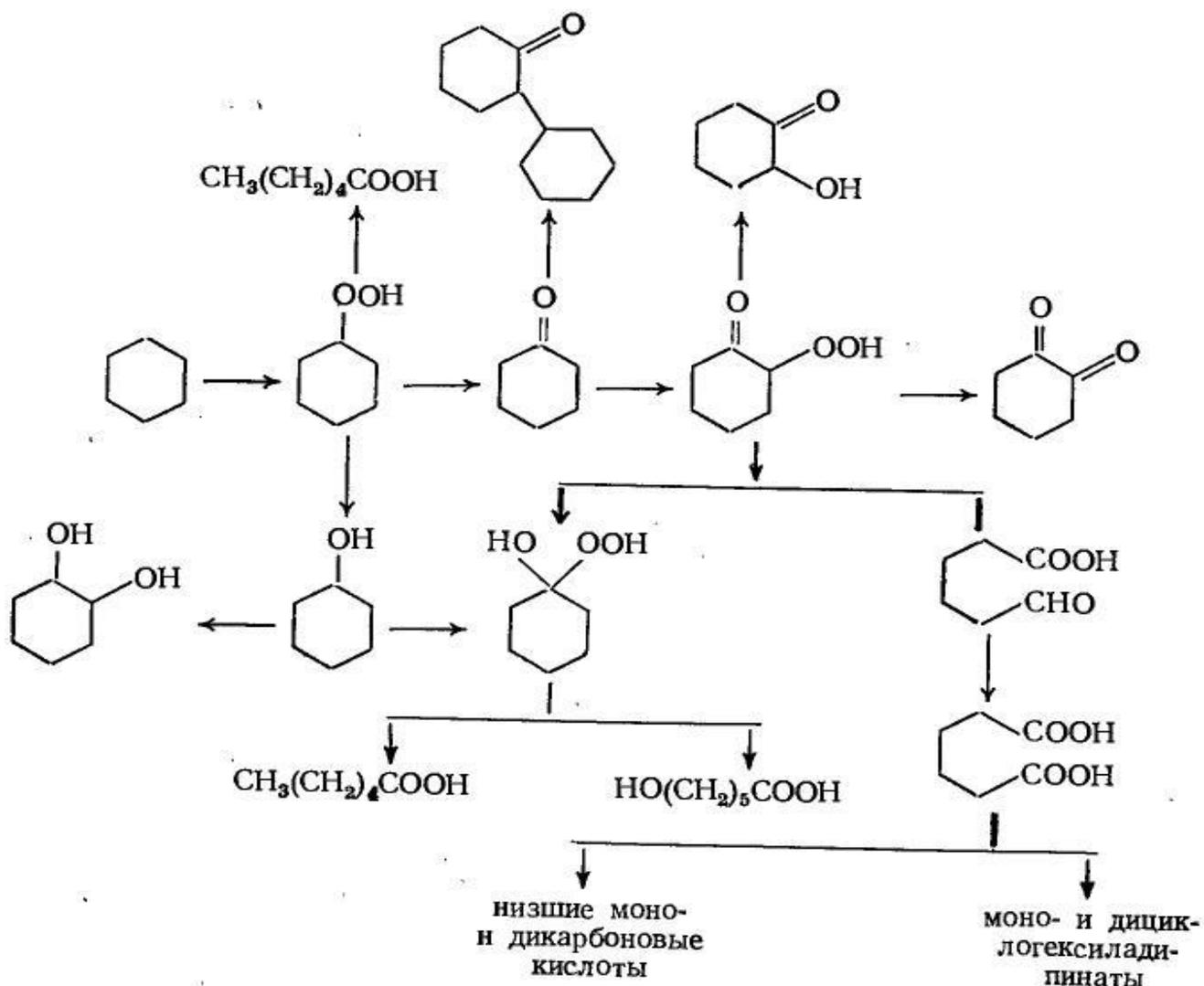


Рисунок 1 – Процесс жидкофазного окисления циклогексана

Наличия примесей в циклогексане зависит от условий процесса (температуры давления и т. д.), концентрации и вида катализатора. Может значительно варьироваться количественное соотношение между продуктами реакции.

Первичный продукт окисления циклогексана является гидроперекись циклогексила. Он играет важную роль в вырожденном разветвлении цепи, а также является промежуточным продуктом на пути к образованию спиртов, кетонов, кислот и простых эфиров.

Экспериментально установлено, что при каталитическом разложении гидроперекиси циклогексила спирт и кетон могут быть получены с выходами, близкими к количественному. Одновременно с этим 25-51%

циклогексанона получается через циклогексанол, а остальное количество непосредственно путем разложения гидроперекиси.

Превращение гидроперекиси циклогексила в свою очередь может происходить при одновременном образовании адипиновой и других моно – и дикарбоновых кислот и других соединений.

Большая часть циклогексанола (до 50%) образуется напрямую из циклогексанона по реакциям (рисунок 2):

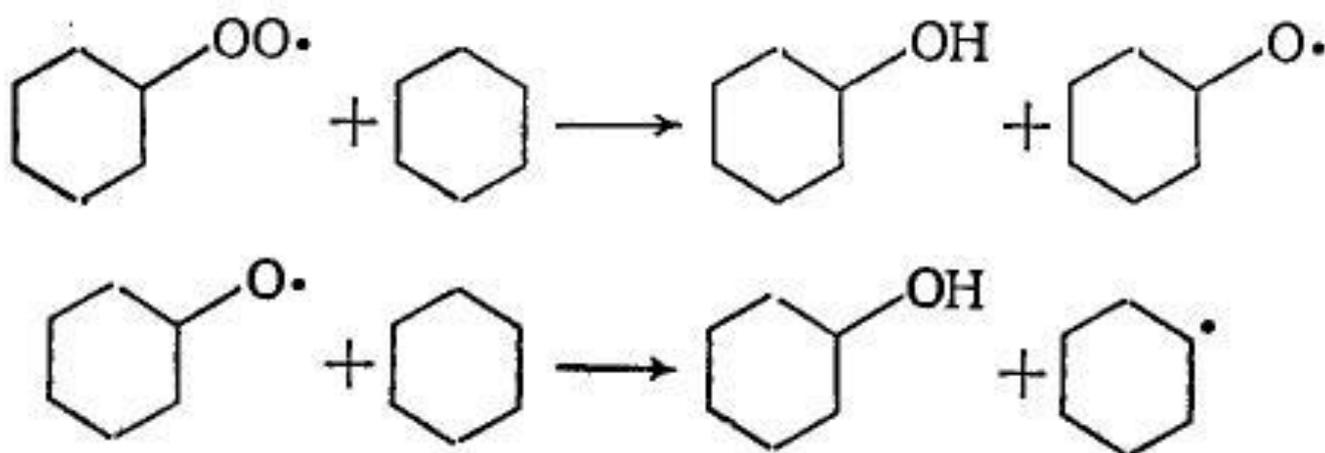


Рисунок 2 – Реакция циклогексанола образовывавшийся из циклогексанона

В основном циклогексанон получается в результате вторичных процессов.

В молекулах циклогексанола и циклогексанона связи, прилегающие к атому кислорода, заметно ослаблены, поэтому, эти соединения окисляются гораздо легче, чем исходный циклогексан. Этот факт сокращает как продолжительность процесса окисления, так и степень превращения исходного циклогексана. Важно отметить, что константа скорости окисления циклогексанона приблизительно в 30 раз выше, чем соответствующая константа для циклогексанола. Следовательно, ускорение окисления и образование большинства побочных продуктов связаны с превращениями циклогексанона в процессе окисления циклогексана.

Предпочтительными условиями процесса являются те, в которых количество образующегося циклогексанона, циклогексанола, гидроперекиси циклогексила было бы наибольшим, а их превращение в карбоновые кислоты и другие продукты наименьшим.

«Установлено, что в интервале от 100 до 200⁰С скорость окисления циклогексана с повышением температуры на каждые 10⁰С возрастает примерно в 2 раза, но одновременно ускоряются побочные реакции изомеризации, конденсации и распада» [17].

В реакторе при повышении температуры и снижении времени пребывания приводит.

Повышение температуры при снижении времени пребывания в реакторе влечет к повышению скорости реакции, а также к повышению выхода полезных продуктов – циклогексанона за счет снижения образования дикарбоновых кислот.

Данные о воздействии температуры демонстрируют, что температурный порог 140 – 160⁰С является приемлемым при 25 – 30 минутам присутствия циклогексана в реакторе с учетом 10 – 15% наполнения газов.

В связи с тем, что количество побочных продуктов повышается со степенью превращения циклогексана, то степень превращения принимается низкой – 3,5–5%. Остальные 95–96,5% циклогексанона отгоняются из реакционной смеси и рециркулируются.

Единый выход полезных продуктов достигает не менее 75% от превращенного циклогексана.

Было выявлено, что если количество кислорода, подаваемого в реактор, и интенсивность перемешивания достаточны для обеспечения 1:10⁻⁴ моль/л O₂ в каждом микрообъеме реакционной жидкости, то реакция протекает в кинетической области и смолообразование минимальное. Поэтому при хорошем перемешивании необходимо работать при нагрузках по циклогексану и воздуху, близких к пределу. В настоящем процессе на каждом блоке применяются 2 реактора, имеющих по 2 секции с

индивидуальным подводом воздуха. Объем каждой секции 33,5 м³. Общий объем жидкости в 4 секциях реактора составляет 90 м³.

Нагрузка на циклогексан в первой секции реактора составляет 100-280 м³/ч. Время прибывания циклогексана в реакторах составляет 25-30 минут. Общая нагрузка по воздуху составляет не более 7500 м³/ч.

В этом процессе используется катализатор нафтенат кобальта, растворенный в свежем циклогексане. Расход катализатора равен 0,08-0,1кг на т/циклогексанона. Мартыненко Е.А подчеркивает: «Для растворения катализатора необходимо применять только свежий циклогексан, применение оборотного циклогексана недопустимо, т. к. в нем присутствуют органические кислоты и вода. Кислоты реагируют с солями кобальта и выводят его из реакции» [2].

«На качество получаемого оксидата и соответственно циклогексанона и капролактама вредно влияют также некоторые примеси в циклогексане и воздухе: н-гептан, метилциклогексан, содержащиеся в циклогексане, в процессе окисления окисляются (около 50%) до гептанона-2» [3].

Состав органических кислот зависит от температуры процесса окисления. Если окисление проводится при температуре 140⁰С, то обычно образуется низшие дикарбоновые кислоты (щавелевая, глутаровая и янтарная) и адипиновая кислота. В оксидате при повышенных температурах, участвуют монокарбоновые кислоты. В процессе окисления при температуре 160-180⁰С доля монокарбоновой кислоты равна около 70-78% от общего содержания. В состав оксидата аналогично могут присутствовать окси- и кетокислоты.

«Органические кислоты и сложные эфиры, которые загрязняют циклогексанон, могут быть легко извлечены из оксидата, для этого оксидат следует обработать водным раствором щелочи. Затруднительно будет извлекать спирты и кислородсодержащие продукты» [24].

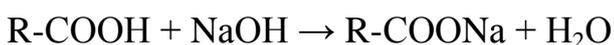
1.3 Нейтрализация и омыление

Нейтрализацию органических кислот, находящихся в оксидате, проводят водным раствором едкого натра. Далее происходит разделение водного слоя (в котором присутствует содержания частичного количество неизрасходованной щелочи), соли и нейтрализованный органический слой продуктов окисления.

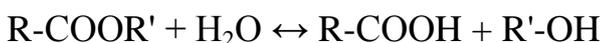
«Реакция нейтрализации протекает быстро, но для этого необходимо обеспечить хороший контакт щелочи с оксидатом» [10].

На этапах омыления и ректификации в щелочной среде, очистка циклогексанона проходят следующие наиболее важные реакции:

- нейтрализация органических кислот:



- гидролиз сложных эфиров:



- конденсация непредельных соединений с циклогексаноном;

- альдольно-кетоновая конденсация.

Первые три реакции приводят к удалению примесей, содержащихся в циклогексаноне, и, разумеется, 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 проводится мгновенно со 100%-ной конверсией.

Таким образом, при омылении образуются натриевые соли карбоновых кислот и спирты (циклогексанонол или спирты жирного ряда).

Натриевые соли карбоновых кислот экстрагируются технологическим конденсатом (они хорошо растворимы в воде) и отделяются от органических продуктов, которые в воде не растворяются. «Водный слой выводится из системы, а органические продукты разделяются методом ректификации»[4].

При мощности установки в 100 тысяч тонн в год по циклогексанону количество возникающих сложных эфиров могут достигать до 300 тонн в год. Затруднительность решения поставленных задач является то, что при небольшом общем содержании примесей в оксидате, поступающем на стадию омыления (1,5-2% масс), их спектр очень широк и равен >50 соединений разных классов, что усложняет выбор приемлемых условий для проведения процесса.

В участие 5-10%-ного водного раствора щелочи на стадии омыления, количество примесей уменьшается в итоге реакций щелочного гидролиза сложных эфиров. Гетерофазность процесса омыления, снижает эффективность смешения фаз. Для примесей привычно, их низкое содержание и строение молекул сложных эфиров, не позволяющих эффективно удалять примеси и получать циклогексанон высокой степени чистоты. «Все попытки ужесточения условий процесса (повышение температуры, давления, времени контакта, избытка щёлочи и увеличение её концентрации) приводят к возникновению побочной реакции автоконденсации циклогексанона, что приводит к увеличению потерь целевого продукта и к появлению новых примесей. Как показывает опыт существующих отраслей промышленности, примеси сложных эфиров можно удалить на стадии омыления только на 50-70%» [25].

1.4 Описание существующей схемы нейтрализации и омыления в цехе №22

Существующая схема нейириализации в цехе №22 представлена на рисунке 3. «Жидкие продукты окисления (оксидат) из последней четвертой секции реактора поз. Р-213/2 непрерывно подаются центробежным насосом поз. Н-214 на стадию нейтрализации» [8].

Нейтрализация кислот, разложение гидроперекисей и частично омыление эфиров производится раствором едкого натра. Для этой цели

используется раствор едкого натра после экстракции солей отделения ректификации из емкости поз. Е-345А (корп.706 А).

Процесс нейтрализации продуктов окисления проводят при той же температуре, что и сам процесс окисления.

Для поддержания этой температуры в разделительных сосудах давление поддерживается в пределах 1,3-1,65 МПа (13÷16,5 кгс/см²). Понижение давления может привести к вскипанию циклогексана и воды в виде азеотропной смеси.

Для нейтрализации продуктов окисления используется щелочной смеситель поз. С-215 и разделительные сосуды поз. Е-217/1÷3.

Повышение давления до 1,3-1,65 МПа (13÷16,5 кгс/см²) производится с помощью центробежных насосов поз. Н-214/1,2. Регулирование давления в разделительных сосудах поз. Е-217/1÷3 осуществляется автоматически в пределах 1,3-1,65 МПа (13÷16,5 кгс/см²) регулятором давления PIRC-201, клапан которого установлен на линии питания колонны поз. К-220 после разделительного сосуда поз. Е-217/3. Разделительные сосуды работают в режиме полного гидравлического заполнения без газовой фазы.

Водно-щелочной слой, используемый для нейтрализации, поступает в сборники поз. Е-285/1,2 вместимостью 4м³ каждый. При достижении максимального 80% и минимального 20% предела уровня по шкале вторичного прибора срабатывает световая и звуковая сигнализация.

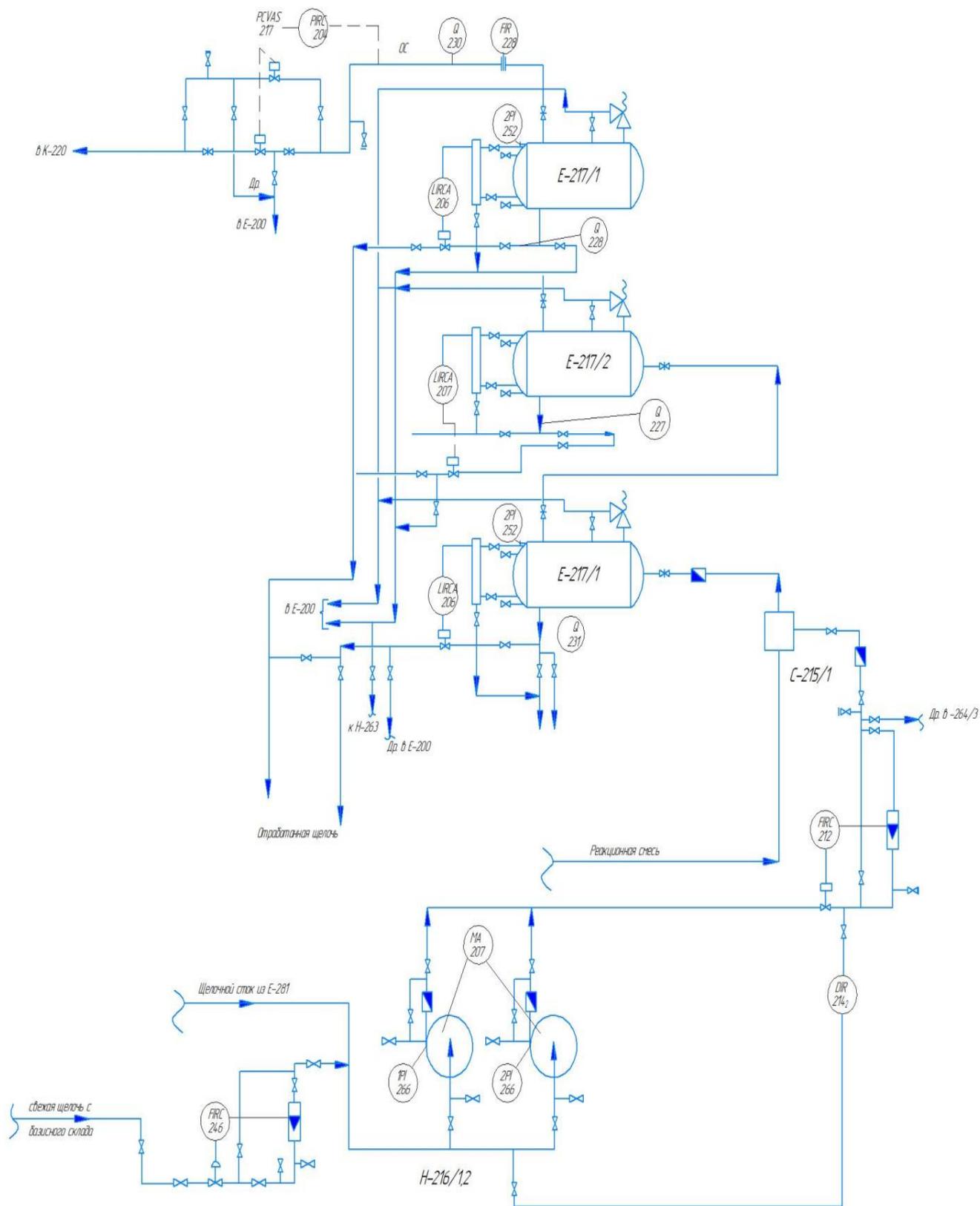


Рисунок 3 – Существующая схема стадии омыления в цехе №22

Контроль над концентрацией раствора едкого натра, подаваемого на нейтрализацию, осуществляется по показаниям плотномеров ДИР-2, ДИР-3, установленных после насосов поз. Н-286. «Массовая доля гидроксида натрия (едкого натра) в водно-щелочном слое сборника поз. Е-285 поддерживается в пределах $4,0 \div 10,0\%$. Для стабилизации концентрации едкого натра в водно-щелочном слое на всас насоса поз. Н-349 (корп.706А) автоматически дозируется свежая щелочь по плотности водно-щелочного слоя, подаваемого в сборники поз. Е-285/1,2. Плотность водно-щелочного слоя в корпус 705 по прибору поз. QIRC-301/1,2 поддерживается в заданных пределах с помощью клапана поз. DCV-350/1,2» [8].

С целью исключения попадания адипатов натрия с водно-органическим слоем на стадию омыления предусмотрена возможность подачи загрязненного водно-органического слоя на всас насосов поз. Н-286 для последующей переработки его на стадии нейтрализации.

Из сборника поз. Е-285 водно-щелочной раствор подается насосами поз. Н-286 в смеситель щелевого типа поз. С-215 для смешения с реакционной жидкостью. Также предусмотрена возможность подачи водно-щелочного слоя в линию водно-кислого слоя после емкости поз. С-207 с целью промывки и уменьшения забивки ее смолой.

Насос поз. Н-286 запрещается включать в работу при отсутствии уровня до напорного патрубка подаваемой среды поз. LIS-286, также предусмотрена блокировка по остановке двигателя насоса при повышении температуры в камере ротора до 80°C поз. TS-286.

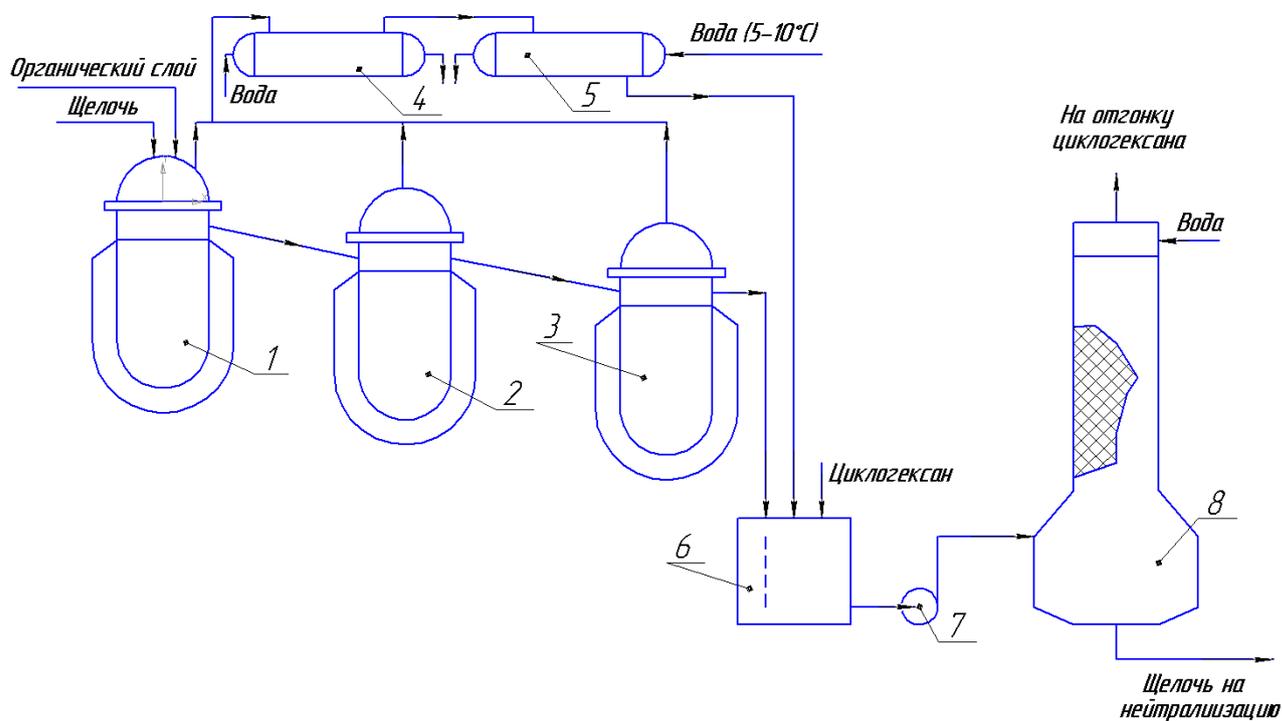
Расход водно-щелочного раствора, подаваемого в смеситель поз. С-215, в количестве до $8 \text{ м}^3/\text{ч}$ регулируется с помощью расходомера FIRC-287, клапан которого установлен на линии нагнетания насоса поз. Н-286.

Разделение смеси на водный и органический слой производится в разделительных сосудах поз. Е-217/1÷3 с наружным обогревом, объемом 25 м^3 каждый. Водно-органический слой сверху из Е-217/1 поступает в среднюю часть поз. Е-217/2.

Водно-органический слой сверху из емкости поз. Е-217/2 поступает в среднюю часть поз. Е-217/3. Водно-щелочной слой из разделителя поз. Е-217/2 с массовой долей гидроксида натрия (едкого натра) $0,2 \div 1,5\%$ выводится в колонну поз. К-243.

«Органический слой из разделительного сосуда поз. Е-217/3 направляется в колонну поз. К-220 для отгонки непрореагировавшего циклогексана» [8].

Представлена схема стадии омыления эфиров (рисунок 4).



1,2,3 – реакторы омыления; 4,5 – холодильники-конденсаторы; 6 – смеситель; 7 – насос; 8 – экстрактор

Рисунок 4 – Схема омыления с экстракцией солей

В первый реактор 1 подают водный раствор щелочи, органический слой. Омыление сложных эфиров производят в 3-х каскадно последовательно расположенных реакторах 1, 2, 3 при температуре 83-92°C и давлении не более 0,01 МПа (0,1 кгс/см²), в реакторах гидрозатвор поддерживает уровнем давления.

Реактор омыления можно охарактеризовать как цилиндрический аппарат с рубашкой, имеющий пропеллерную мешалку. Определение температуры в реакторе происходит за счет регулирования подачи греющего пара с давлением $P=0,5$ МПа (5 кгс/см^2) в рубашки реакторов.

По переливному трубопроводу реакционная смесь из реактора 1 поступает в реактор 2, из второго – в реактор 3.

Реакционная смесь при максимальной нагрузке прибывает во всех трех реакторов не менее чем 60 мин.

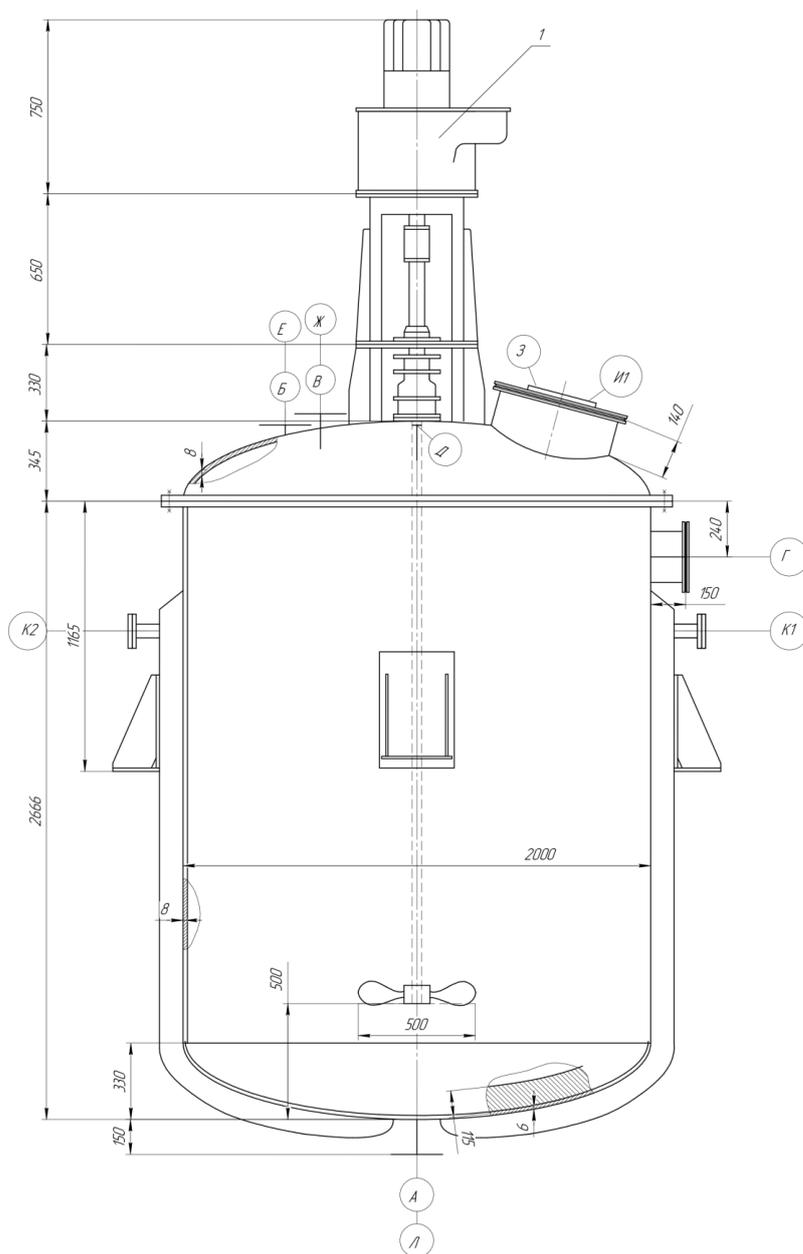
Реакционная смесь самотеком движется из реактора 3 в смеситель 6, в него так же подается циклогексан-дистиллят, для того чтобы лучше отделить органический слой от водного слоя, в экстракционной колонне 8.

Пары циклогексана и воды из реакторов 1,2,3 прибывает в холодильники-конденсаторы 4,5 охлаждаемые водой. Жидкость из холодильников-конденсаторов прибывает в смеситель 6.

В смесителе 6 уровень постоянно поддерживается автоматическим отводом реакционной смеси при помощи насоса 7 в экстракционную колонну 8. Смесь из смесителя 6 поступает в нижнюю часть колонны 8, а в верхнюю часть подается деминерализованная вода. Вода вымывает соли из поднимающегося вверх по экстрактору омыленного продукта, который выводится с верха колонны. Раствор солей, в котором есть содержание неотработанной щелочи, выводимой из нижней части колонны 8 подается на нейтрализацию органических кислот.

Не все сложные эфиры расщепляются во время стадии нейтрализации и омыления, небольшая часть остается в смеси, которая направляется на ректификацию.

Омыление эфиров происходит в жидкофазном реакторе (рисунок 5) при концентрации (25-44)% раствором едкого натра.



ТЕХНИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

1. Давление, МПа	рабочее	0,02
	расчетное	0,02
2. Температура, °С	рабочая	50
	расчетная	50
	минимальная при расчете давлений	50
3. Среда	раствор оксидата, раствор NaOH (25%)	
Пожароопасность	да	
Взрывоопасность	да	
Токсичность	да	
Вызывает или нет МКК	да	
Вызывает или нет коррозионное растрескивание	нет	
4. Номинальный объем, м ³	15	
5. Группа аппарата	5а	
6. Срок службы аппарата, лет	20	

ТАБЛИЦА ШТУЦЕРОВ

Обозн.	Наименование	Кол.	Диаметр, мм	Давление		Фланец	
				раб.	расч.		
				ГОСТ	тип		
А	Выход смеси	1	200	10	1,0	128,20-80	соед. выступ
Б	Вход смеси	1	80	10	1,0	128,20-80	соед. выступ
В	Вход щелочи	1	80	10	1,0	128,20-80	соед. выступ
Г	Выход щелочи	1	200	10	1,0	128,20-80	соед. выступ
Д	Запасной штуцер	1	150	10	1,0	128,20-80	соед. выступ
Е	Вентиляция	1	50	10	1,0	128,20-80	соед. выступ
Ж	Вход прямой воды	1	50	10	1,0	128,20-80	соед. выступ
З	Лок	1	500	10	1,0	28752-90	соед. выступ
И	Смотровое окно	2	10	10	1,0	28752-90	соед. выступ
К1,2	Вход пара	2	50	10	1,0	128,20-80	соед. выступ
Л	Выход конденсата	1	50	10	1,0	128,20-80	соед. выступ

ТЕХНИЧЕСКИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1. Требования к материалам, изготовлению, испытаниям и приемке по ОСТ 26-291-94. "Сосуды и аппараты. Общие технические требования".
2. Сварку выполнять по ОСТ 26.260.3-2001 "Сварка в химическом машиностроении".
3. Контроль сварных швов - 25% РФ, ГТ+ стилоскопирование. Для швов, недоступных контролю этими методами согласно РД 26-11-01-85 "Инструкция по контролю сварных соединений, недоступных для проведения радиографического и ультразвукового контроля".
4. Детали из углеродистой стали подлежат окраске грунтовкой "Темпцинк-99" в два слоя.

Рисунок 5 – Жидкофазный реактор омыления

Конструктивно реактор представляет с собой контактный аппарат, смеситель с механической мешалкой пропеллерного типа. По температурному режиму происходящая в аппарате реакция относится к

эндотермическим, т.е. требуется подвод теплоты. Заданная температура поддерживается регулировкой подачи пара 0,3 МПа в рубашке реактора. В основе процесса, протекающего в аппарате, лежит процесс механического перемешивания, осуществляемым путем механического воздействия рабочего органа (мешалки) на рабочую среду.

Работа перемешивающего устройства происходит за счет превращения упорядоченной механической энергии вращающихся элементов в неупорядоченную тепловую энергию при помощи сил сопротивления, создаваемых корпусом аппаратов. В результате этого перемешивающее устройство осуществляет диссипацию энергии в объеме аппарата, величина которой зависит как от конструкции мешалки и характеристик привода, так и от конструкции аппарата его внутренних устройствах.

В аппаратах с перемешивающими устройствами рабочий элемент оказывает определенное влияние на другие гидродинамические давления вращающихся масс жидкости, действующие на не подвижные элементы корпуса. Температурные и упругие деформации корпуса оказывают влияние на работу вращающихся элементов аппарата.

Установленная пропеллерная (винтовая) мешалка относится к группе быстроходных. «Режим перемешивания, создаваемой такой мешалкой, - турбулентный» [11].

1.5 Описание предлагаемого варианта модернизации

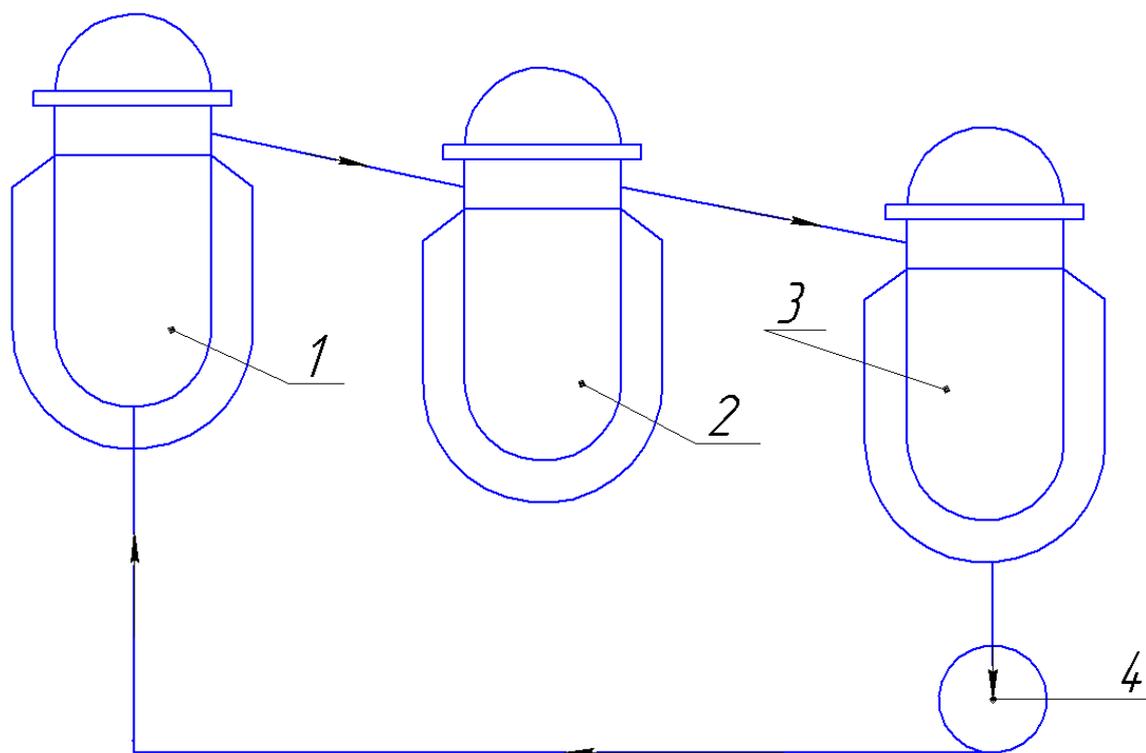
В среднем на стадии омыления концентрация щелочи равна 5-20 %, но в цехе №22 применяют 25%-ный раствор щелочи. Давление составляет 0,4-0,6 МПа, в результате чего полное удаление эфиров и нейтрализованной кислоты не происходит.

Температура омыления поддерживается на уровне 80-90°С при атмосферном давлении. Однако, согласно литературным данным, «при этой температуре полного омыления сложных эфиров, особенно

трудноомыляемых эфиров адипиновой кислоты не происходит» [23]. В работе Верикена Г.Л. предложено проводить омыление в более жестких условиях: «Давление 30 атм. и температура 150-250°C, время процесса - 4 часа. При этом происходит полное омыление циклогексильных эфиров моно- и дикарбоновых кислот, что позволяет получить дополнительное количество циклогексанола» [26].

«Следует отметить, что как повышение температуры, так и повышение концентрации щелочи приводят к неконтролируемой альдольной конденсации циклогексанона, что ведет к образованию новых примесей (2-(1-циклогексенил) циклогексанона и 2 циклогексиденциклогексанона) и к потере целевого продукта» [27,28].

В данном проекте предложен вариант модернизации по возврату омыленного органического слоя с концентрацией щелочи 12% из реактора 3 в реактор 1 через насос 4 (рисунок 6) с увеличением времени пребывания в реакторах.



1,2,3 – реакторы омыления; 4 – насос.

Рисунок 6 – Схема модернизации

Преимущества модернизации заключается в уменьшении подачи щелочи в реактор омыления и ее лучшее прореагирование.

За основу был рассмотрен способ технического усовершенствования стадии нейтрализации и омыления применяемый на ООО «ЩекиноАзот».

«Способ омыления заключается в переработке реакционной жидкости, содержащей циклогексан, циклогексанон, циклогексанол, гидроперекись циклогексила, эфиры и органические кислоты, и включает дистилляцию реакционной жидкости, с отделением части оборотного циклогексана, смешивание кубовой жидкости с нейтрализующим агентом, нейтрализацию и омыление полученной смеси, с выделением органического слоя и водного раствора натриевых солей органических кислот, отгонку нейтрального циклогексана, осушку кетоно-спиртовой смеси, с выделением циклогексана и подачи его на стадию дистилляции нейтрального циклогексана, ректификацию осушенной кетоно-спиртовой смеси с выделением циклогексанона и термическое разложение натриевых солей органических кислот» [5].

«При этом после дистилляции нейтрального циклогексана производят повторное омыление кубовой жидкости с добавлением свежей щелочи и дополнительным выделением натриевых солей органических кислот и непрореагировавшего водного раствора щелочи, которые подают на первую стадию омыления и нейтрализации. Затем суммарный поток растворов натриевых солей органических кислот подают на термическое разложение с образованием плава кальцинированной соды состава 93-95% Na_2CO_3 и 5-7% NaOH , который затем в виде раствора в концентрации 11-17% подают в качестве нейтрализующего агента на первую стадию омыления и нейтрализации. Установка для утилизации натриевых солей органических кислот снабжена узлом растворения плава соды, состоящим из двух секций с переливной перегородкой между ними, одна из секций соединена с узлом подачи химически очищенной воды и снабжена паровым барботером, а вторая - снабжена выходом раствора в усреднитель-накопитель с

рециркуляцией избытка в узел растворения, а усреднитель-накопитель снабжен выходом в смеситель кубовой жидкости с раствором нейтрализующего агента установки для омыления сложных эфиров и с рециркуляцией избытка в усреднитель-накопитель. Технический результат - усовершенствованные способы омыления сложных эфиров и утилизации натриевых солей в производстве капролактама» [5].

Для решения поставленной задачи и достижения заявленного технического результата в способе омыления сложных эфиров, включающем:

- подачу реакционной жидкости, содержащей циклогексан, циклогексанон, циклогексанол, гидроперекись циклогексила, эфиры и органические кислоты на стадию дистилляции кислого циклогексана;

- отделение части оборотного циклогексана;

- подачу кубовой жидкости в смеситель, где ее смешивают с нейтрализующим агентом и подачу полученной смеси на стадию нейтрализации и омыления с выделением органического слоя и водного раствора натриевых солей органических кислот;

- отгонку нейтрального циклогексана из органического слоя, последующую осушку кетоно-спиртовой смеси, с выделением циклогексана и подачи его на стадию дистилляции нейтрального циклогексана;

- дальнейшую ректификацию осушенной кетоно-спиртовой смеси с последующим выделением циклогексанона, и термическое разложение натриевых солей органических кислот, после дистилляции нейтрального циклогексана производят повторное омыление кубовой жидкости с добавлением свежей щелочи и дополнительным выделением натриевых солей органических кислот и непрореагировавшего водного раствора щелочи. Их подают на первую стадию омыления и нейтрализации, где их отмывают от остатков солей водой, полученный водный раствор отмытых натриевых солей органических кислот присоединяют к раствору солей первой стадии омыления,

- на осушку направляют очищенную от эфиров и кислот кетоно-спиртовую смесь, а на термическое разложение подают суммарные потоки растворов натриевых солей органических кислот с последующим образованием плава кальцинированной соды, которую в виде раствора основного нейтрализующего агента в концентрации 11-17% подают в кубовую жидкость на стадию первичного омыления и нейтрализации.

Дополнительно, процесс омыления на стадии повторного омыления проводят при температуре 88-98°C и концентрации эфиров 0,5-3%.

Выводы по разделу

Таким образом, установка включает расположенные в технологической последовательности узел подачи реакционной жидкости, аппараты (колонны) дистилляции кислого циклогексана, реактор омыления и нейтрализации, разделительный сосуд (сепаратор) с выходом на агрегаты термического разложения смеси побочных продуктов и аппараты дистилляции нейтрального циклогексана, связанные с аппаратом (колонной) осушки кетоно-спиртовой смеси и ректификационными колоннами.

Поскольку упомянутая установка реализует известный способ, для нее характерны те же недостатки. В частности, «на стадии омыления смеситель работает с заниженной концентрацией циклогексана и недостаточным для гарантированной промывки теплообменного оборудования количеством водной фазы. Завышенная температура и концентрация щелочи в реакторе омыления ведет к потерям циклогексанона, а пониженная температура и концентрация приводит к неполному омылению эфиров и, также, к потерям циклогексанола и ухудшению качества продукции» [6].

2 Расчет материального баланса стадии омыление

2.1 Материальный баланс

Материальный баланс составлен на основании данных из постоянного технического регламента цеха 22 ПАО «КуйбышевАзот». Процесс разделения продуктов окисления циклогексана и дегидрирования циклогексанола протекает в следующей последовательности [1]:

- а) омыление эфиров
- б) экстракция солей
- в) разгонка смеси:

Так стадии б) и в) осуществляются без протекания химических превращений, то составим материальный баланс стадии омыления эфиров.

Стадия омыления предназначена для разложения эфиров органических кислот, которые способны загрязнять основные продукты (циклогексанон и циклогексанол) на стадии экстракции и ректификации. В результате взаимодействия эфиров и небольшого количества органических кислот образуются спирты и соли карбоновых кислот [15].



G1- водно-органический слой из корпуса 705; G2 – органический слой из корпуса 705; G3 – свежая щелочь на омыление; G4 – куб колонны поз.К-369А; G5 – водно-органический слой с омыления.

Рисунок 7 – Схема материальных потоков для баланса

2.1.1 Исходные данные материального баланса

На стадию омыления эфиров поступают следующие потоки, они представлены в таблицах 1,2, 3, 4 [9]:

Таблица 1 – Поток водно-органического слоя

Водно-органический слой из корп. 705		
Состав	кг/ч	%, вес.
Циклогексанон	17,09	0,34
Циклогексанол	25,63	0,50
Вода	5057,01	99,16
ИТОГО:	5099,73	100,00

Таблица 2 – Поток органического слоя

Органический слой из корп. 705		
Состав	кг/ч	%, вес.
Циклогексан	2081,60	20,03
Циклогексанон	3195,13	30,75
Циклогексанол	4792,69	46,12
Спирты	23,01	0,22
Кислоты	2,53	0,02
Эфиры	148,25	1,43
Тяжелокипящие	148,25	1,43
ИТОГО:	10391,46	100,00

Таблица 3 – Поток свежей щелочи

Свежая щёлочь на омыление		
Состав	кг/ч	%, вес.
Вода	375,79	52,50
Гидроксид натрия	340,00	47,50
ИТОГО:	715,79	100,00

Таблица 4 – Поток куб колонны

Куб колонны поз. К-369А		
Состав	кг/ч	%, вес.
Циклогексанон	1034,68	76,70
Циклогексанол	285,99	21,20
Спирты	26,98	2,00
Тяжелокипящие	1,35	0,10
ИТОГО:	1349,00	100,00

Исходные данные:

Данный материальный баланс обеспечивает производительность по циклогексанону-ректификату 500 000 кг/сут или 101925,6 кг/сут (4246,9 кг/ч) по анону в составе водно-органического слоя со стадии омыления.

Состав продуктов омыления:

- Циклогексан;
- Циклогексанон;
- Циклогексанол;
- Спирты;
- Тяжелокипящие;
- Вода;
- Гидроксид натрия;
- Соли органических кислот.

Далее сделаем важное допущение к исходным данным материального баланса для возможности проведения расчёта по уравнениям реакции с учетом стехиометрического соотношения реагентов.

Под спиртами подразумеваются спирты С4-С5, однако преимущественно после всех стадий разделения продуктов окисления циклогексана и дегидрирования циклогексанола выделяют побочный продукт – спиртовую фракцию (или СФПК), состоящую в основном из амилового спирта (н-пентанол), поэтому для расчетов примем в составе спиртов – н-пентанол, а в составе эфиров – продукты взаимодействия н-пентанола с органическими кислотами: амиловый эфир капроновой кислоты (АЭФКК) и диамиловый эфир адипиновой кислоты (ДАЭФАК).

Под кислотами и эфирами подразумевают органические кислоты и соответствующие им эфиры. Гомологический ряд кислот варьируется от С1 до С6 для монокарбоновых и от С3 до С6 для дикарбоновых. Однако основным компонентом среди монокарбоновых кислот является капроновая кислота (С6), среди дикарбоновых – адипиновая кислота (С6) [20]. Примем их соотношение между собой и в составе эфиров 50/50 по массе.

2.1.2 Расчётная часть

Определим инертные составляющие, не участвующие в химических реакциях. Расход инертных принимаем из приходной части материального баланса:

1. Определим расход циклогексана (ЦГ) в расходной части материального баланса.

$$G_{\text{ЦГ}} \text{ из органического слоя из корп. 705} = 2081,60 \text{ кг/ч}$$

2. Определим расход циклогексанона (аноно) в расходной части материального баланса.

$$G_{\text{АНОН}} \text{ из водно-органического слоя из корп. 705} = 17,09 \text{ кг/ч}$$

$$G_{\text{АНОН}} \text{ из органического слоя из корп. 705} = 3195,13 \text{ кг/ч}$$

$$G_{\text{АНОН}} \text{ куба колонны поз. К-369А} = 1034,68 \text{ кг/ч}$$

$$\sum G_{\text{АНОН}} = 17,09 + 3195,13 + 1034,68 = 4246,9 \text{ кг/ч}$$

3. Определим расход циклогексанола (анола) в расходной части материального баланса.

$$G_{\text{АНОЛ}} \text{ из водно-органического слоя из корп. 705} = 25,63 \text{ кг/ч}$$

$$G_{\text{АНОЛ}} \text{ из органического слоя из корп. 705} = 4792,69 \text{ кг/ч}$$

$$G_{\text{АНОЛ}} \text{ куба колонны поз. К-369А} = 285,99 \text{ кг/ч}$$

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

4. Определим расход тяжелокипящих (смолы) в расходной части материального баланса.

$$G_{\text{СМОЛА}} \text{ из органического слоя из корп. 705} = 148,25 \text{ кг/ч}$$

$$G_{\text{СМОЛА}} \text{ куба колонны поз. К-369А} = 1,35 \text{ кг/ч}$$

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

Далее определим вещества, участвующие в химических реакциях и образующиеся в качестве продуктов. Для отдельных веществ учтем цифры в приходной части материального баланса:

1. Состав кислот(КТ) и продукты их взаимодействия с гидроксидом натрия.

$$G_{\text{КТ}} \text{ из органического слоя из корп. 705} = 2,53 \text{ кг/ч.}$$

Основным компонентом среди монокарбоновых кислот является капроновая кислота (КК), среди дикарбоновых – адипиновая кислота (АК).

Расход капроновой кислоты составляет:

$$G_{\text{КК}} = \frac{G_{\text{КТ}} \cdot 50\%}{100\%} = 2,53 \cdot 0,5 = 1,265 \text{ кг/ч;}$$

Мольный расход капроновой кислоты составляет:

$$F_{\text{КК}} = \frac{G_{\text{КТ}}}{M_{\text{КК}}} \quad (1.1)$$

где $M_{\text{КК}}$ - молярная масса капроновой кислоты ($M_{\text{КК}} = 116 \text{ кг/кмоль}$)

$$F_{\text{КК}} = \frac{1,265 \text{ кг/ч}}{116 \text{ кг/кмоль}} = 0,0109 \text{ кмоль/ч;}$$

Расход адипиновой кислоты составляет:

$$G_{AK} = \frac{G_{KT} \cdot 50\%}{100\%} = 2,53 \cdot 0,5 = 1,265 \text{ кг/ч};$$

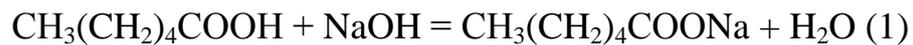
Мольный расход адипиновой кислоты составляет:

$$F_{AK} = \frac{G_{AK}}{M_{AK}} \quad (1.2)$$

где M_{AK} - молярная масса адипиновой кислоты ($M_{AK} = 146 \text{ кг/кмоль}$).

$$F_{AK} = \frac{1,265 \text{ кг/ч}}{146 \text{ кг/кмоль}} = 0,0087 \text{ кмоль/ч};$$

В результате взаимодействия данных кислот с гидроксидом натрия получаются соли органических кислот:



Соответственно, с учетом стехиометрических коэффициентов расход щёлочи (гидроксид натрия) составит:

$$F_{\text{NaOH}} = F_{\text{КК}} + 2 \cdot F_{\text{AK}} \quad (1.3)$$

$$F_{\text{NaOH}} = 0,0109 + 2 \cdot 0,0087 = 0,0109 + 0,0174 = 0,0283 \text{ кмоль/ч};$$

$$G_{\text{NaOH}} = F_{\text{NaOH}} \cdot M_{\text{NaOH}} \quad (1.4)$$

$$G_{\text{NaOH}} = 0,0283 \text{ кмоль/ч} \cdot 40 \text{ кг/кмоль} = 1,132 \text{ кг/ч};$$

где M_{NaOH} - молярная масса гидроксида натрия ($M_{\text{NaOH}} = 40 \text{ кг/кмоль}$).

Далее рассчитаем количество солей и воды. С учетом стехиометрических коэффициентов в уравнении (1) и (2) образуется:

$$\text{Адипинат натрия } F_{\text{NaAD}} = F_{\text{AK}} = 0,0087 \text{ кмоль/ч};$$

$$G_{\text{NaAD}} = F_{\text{NaAD}} \cdot M_{\text{NaAD}} \quad (1.5)$$

$$G_{\text{NaAD}} = 0,0087 \text{ кмоль/ч} \cdot 190 \text{ кг/кмоль} = 1,653 \text{ кг/ч}$$

где M_{NaAD} - молярная масса адипината натрия ($M_{\text{NaAD}} = 190 \text{ кг/кмоль}$).

Капроат натрия $F_{\text{NaKT}} = F_{\text{KK}} = 0,0109 \text{ кмоль/ч}$;

Молярная масса капроата натрия $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COONa} = 138 \text{ кг/кмоль}$

$$G_{\text{NaKT}} \cdot M_{\text{NaKT}} = 0,0109 \text{ кмоль/ч} \cdot 138 \text{ кг/кмоль} = 1,5042 \text{ кг/ч};$$

где M_{NaAD} - молярная масса адипината натрия ($M_{\text{NaAD}} = 138 \text{ кг/кмоль}$).

$$F_{\text{H}_2\text{O}} = F_{\text{KK}} + 2 \cdot F_{\text{AK}} \quad (1.6)$$

$$F_{\text{H}_2\text{O}} = 0,0109 + 2 \cdot 0,0087 = 0,0109 + 0,0174 = 0,0283 \text{ кмоль/ч};$$

$$G_{\text{H}_2\text{O}} = F_{\text{H}_2\text{O}} \cdot M_{\text{H}_2\text{O}} \quad (1.7)$$

$$G_{\text{H}_2\text{O}} = 0,0283 \text{ кмоль/ч} \cdot 18 \text{ кг/кмоль} = 0,5094 \text{ кг/ч};$$

где $M_{\text{H}_2\text{O}}$ - молярная масса воды ($M_{\text{H}_2\text{O}} = 18 \text{ кг/кмоль}$).

С учётом воды в приходной части материального баланса:

$$G_{\text{H}_2\text{O}} = 5057,01 + 375,79 + 0,5094 \approx 5433,31 \text{ кг/ч};$$

2. Состав эфиров и продукты их взаимодействия с гидроксидом натрия

$G_{\text{ЭФ}}$ из органического слоя из корп. 705 = 148,25 кг/ч.

Согласно допущению №1 и №2 основным компонентом среди эфиров являются амиловый эфир капроновой кислоты (АЭФКК) и диамиловый эфир адипиновой кислоты (ДАЭФАК).

Расход амилового эфира капроновой кислоты составляет:

$$G_{\text{АЭФКК}} = \frac{G_{\text{ЭФ}} \cdot 50\%}{100\%} = 148,25 \cdot 0,5 = 74,125 \text{ кг/ч};$$

Мольный расход амилового эфира капроновой кислоты составляет:

$$F_{\text{АЭФКК}} = \frac{G_{\text{АЭФКК}}}{M_{\text{АЭФКК}}} \quad (1.8)$$

$$F_{AЭФКК} = \frac{74,125 \text{ кг/ч}}{186 \text{ кг/кмоль}} = 0,3985 \text{ кмоль/ч};$$

где $M_{AЭФКК}$ - молярная масса амилового эфира капроновой кислоты ($M_{AЭФКК} = 186 \text{ кг/кмоль}$).

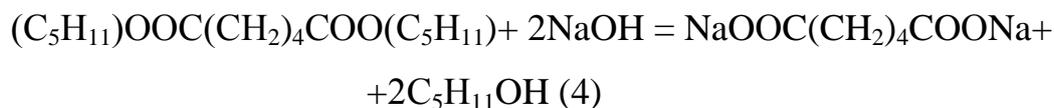
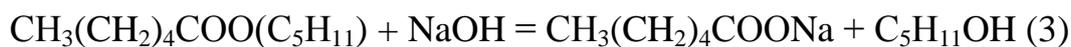
Мольный диамилового эфира адипиновой кислоты составляет:

$$F_{ДАЭФАК} = \frac{G_{ДАЭФАК}}{M_{ДАЭФАК}} \quad (1.9)$$

$$F_{ДАЭФАК} = \frac{74,125 \text{ кг/ч}}{286 \text{ кг/кмоль}} = 0,2592 \text{ кмоль/ч};$$

где $M_{ДАЭФАК}$ - молярная масса диамилового эфира адипиновой кислоты ($M_{ДАЭФАК} = 286 \text{ кг/кмоль}$).

В результате взаимодействия данных эфиров с гидроксидом натрия получаются соли органических кислот и амиловый спирт:



Соответственно, с учетом стехиометрических коэффициентов расход щёлочи (гидроксид натрия) составит:

$$F_{\text{NaOH}} = F_{AЭФКК} + 2 \cdot F_{ДАЭФАК} \quad (1.10)$$

$$F_{\text{NaOH}} = 0,3985 + 2 \cdot 0,2592 = 0,9169 \text{ кмоль/ч}$$

$$G_{\text{NaOH}} = F_{\text{NaOH}} \cdot M_{\text{NaOH}} \quad (1.11)$$

$$G_{\text{NaOH}} = 0,9169 \text{ кмоль/ч} \cdot 40 \text{ кг/кмоль} = 36,676 \text{ кг/ч};$$

где M_{NaOH} - молярная масса гидроксида натрия ($M_{\text{NaOH}} = 40 \text{ кг/кмоль}$).

Общий расход гидроксида натрия с учётом уравнений (1) – (4), составит:

$$G_{\text{NaOH(прореагир)}} = 1,132 \text{ кг/ч} + 36,676 \text{ кг/ч} = 37,808 \text{ кг/ч};$$

Вычтем данную сумму из приходной части баланса, чтобы найти расход непрореагировавшего гидроксида натрия:

$$\sum G_{\text{NaOH}} = 340,00 \text{ кг/ч} - 37,808 \text{ кг/ч} = 302,192 \text{ кг/ч}$$

Далее рассчитаем количество солей органических кислот и амилового спирта, образующихся при омылении с учетом стехиометрических коэффициентов в уравнении (3) и (4):

$$\text{Капроат натрия } F_{\text{НаКТ}} = F_{\text{АЭФКК}} = 0,3985 \text{ кмоль/ч}$$

$$G_{\text{НаКТ}} = F_{\text{НаКТ}} \cdot M_{\text{НаКТ}} \quad (1.12)$$

$$G_{\text{НаКТ}} = 0,3985 \text{ кмоль/ч} \cdot 138 \text{ кг/кмоль} = 54,993 \text{ кг/ч}$$

где $M_{\text{НаКТ}}$ - молярная масса капроата натрия ($M_{\text{НаКТ}} = 138 \text{ кг/кмоль}$)

$$\text{Адипинат натрия } F_{\text{НаАД}} = F_{\text{ДАЭФАК}} = 0,2592 \text{ кмоль/ч}$$

$$G_{\text{НаАД}} = F_{\text{НаАД}} \cdot M_{\text{НаАД}} \quad (1.13)$$

$$G_{\text{НаАД}} = 0,2592 \text{ кмоль/ч} \cdot 190 \text{ кг/кмоль} = 49,248 \text{ кг/ч}$$

С учетом образующихся солей по уравнению (1) и (2):

$$\sum G_{\text{НаКТ}} = (1)G_{\text{НаКТ}} + (3)G_{\text{НаКТ}} = 1,5042 + 54,4972 \text{ кг/ч} = 56,4972 \text{ кг/ч}$$

$$\sum G_{\text{НаАД}} = (2)G_{\text{НаАД}} + (4)G_{\text{НаАД}} = 1,653 + 49,248 = 50,901 \text{ кг/ч}$$

Итого соли органических кислот:

$$\sum G_{\text{Соли}} = \sum G_{\text{НаКТ}} + \sum G_{\text{НаАД}} = 56,4972 + 50,901 = 107,3982 \approx 107,40 \text{ кг/ч}$$

Определим количество образующегося амилового спирта

$$F_{\text{СП}} = F_{\text{АЭФКК}} + 2 \cdot F_{\text{ДАЭФАК}} \quad (1.14)$$

$$F_{\text{СП}} = 0,3985 + 2 \cdot 0,2592 = 0,9169 \text{ кмоль/ч}$$

Молярная масса амилового спирта $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH} = 88 \text{ кг/кмоль}$

$$G_{СП} = F_{СП} \cdot M_{СП} \quad (1.15)$$

$$G_{СП} = 0,9169 \text{ кмоль/ч} \cdot 88 \text{ кг/кмоль} = 80,6872 \text{ кг/ч}$$

где $M_{СП}$ - молярная масса амилового спирта ($M_{СП} = 88 \text{ кг/кмоль}$)

С учётом спирта в приходной части материального баланса:

$$\sum G_{СП} = 23,01 + 26,9 + 80,6872 = 130,5972 \text{ кг/ч} \approx 130,60 \text{ кг/ч}$$

3. Составим таблицу материального баланса [21].

Таблица 5 – Материальный баланс

Приход			Расход		
Водно-органический слой из корп. 705 [12]			Водно-органический слой с омыления		
Состав	кг/ч	%, вес.	Состав	кг/ч	%, вес.
Циклогексанон	17,09	0,34	Циклогексан	2081,60	11,86
Циклогексанол	25,63	0,50	Циклогексанон	4246,90	24,19
Вода	5057,01	99,16	Циклогексанол	5104,31	29,08
ИТОГО:	5099,73	100,00	Спирты	130,60	0,74
Органический слой из корп. 705 [12]			Тяжелокипящие	149,60	0,84
Состав	кг/ч	%, вес.	Вода	5433,31	30,95
Циклогексан	2081,60	20,03	Гидроксид натрия	302,192	1,72
Циклогексанон	3195,13	30,75	Соли органических кислот	107,40	0,61
Циклогексанол	4792,69	46,12			
Спирты	23,01	0,22			
Кислоты	2,53	0,02			
Эфиры	148,25	1,43			
Тяжелокипящие	148,25	1,43			
ИТОГО:	10391,46	100,00			
Свежая щёлочь на омыление [12]					
Состав	кг/ч	%, вес.			
Вода	375,79	52,50			
Гидроксид натрия	340,00	47,50			
ИТОГО:	715,79	100,00			
Куб колонны поз. К-369А [12]					
Состав	кг/ч	%, вес.			
Циклогексанон	1034,68	76,70			
Циклогексанол	285,99	21,20			
Спирты	26,98	2,00			
Тяжелокипящие	1,35	0,10			
ИТОГО:	1349,00	100,00			
ВСЕГО	17555,98	100	ВСЕГО	17555,91	100

По данным цеха содержание солей органических кислот при осуществлении циркуляции составляет 78,3 кг/ч. Данные отражены для потока 5 в Таблице №6.

Таблица №6 – Материальный баланс

Приход			Расход		
Водно-органический слой из корп. 705 [12]			Водно-органический слой с омыления		
Состав	кг/ч	%, вес.	Состав	кг/ч	%, вес.
Циклогексанон	17,09	0,34	Циклогексан	2081,60	11,86
Циклогексанол	25,63	0,50	Циклогексанон	4246,90	24,19
Вода	5057,01	99,16	Циклогексанол	5104,31	29,08
ИТОГО:	5099,73	100,00	Спирты	130,60	0,74
Органический слой из корп. 705 [12]			Тяжелокипящие	149,60	0,84
Состав	кг/ч	%, вес.	Вода	5463,4	31,12
Циклогексан	2081,60	20,03	Гидроксид натрия	302,192	1,72
Циклогексанон	3195,13	30,75	Соли органических кислот	78,3	0,45
Циклогексанол	4792,69	46,12			
Спирты	23,01	0,22			
Кислоты	2,53	0,02			
Эфиры	148,25	1,43			
Тяжелокипящие	148,25	1,43			
ИТОГО:	10391,46	100,00			
Свежая щёлочь на омыление [12]					
Состав	кг/ч	%, вес.			
Вода	375,79	52,50			
Гидроксид натрия	340,00	47,50			
ИТОГО:	715,79	100,00			
Куб колонны поз. К-369А [12]					
Состав	кг/ч	%, вес.			
Циклогексанон	1034,68	76,70			
Циклогексанол	285,99	21,20			
Спирты	26,98	2,00			
Тяжелокипящие	1,35	0,10			
ИТОГО:	1349,00	100,00			
ВСЕГО	17555,98	100	ВСЕГО	17555,91	100

Снижение содержания солей органических кислот на 0,16%. Даже незначительное уменьшение содержания солей органических кислот улучшит качественные показатели капролактама.

2.2 Тепловой расчет

Рассчитаем общий рабочий объем каскада реакторов по формуле [14]:

$$V_P = \frac{G \cdot \tau_p}{\rho_{\text{см}} \cdot x \cdot \eta}, \quad (1.16)$$

где G - расход исходной смеси, кг/с

$\rho_{\text{см}}$ - плотность исходной смеси ($\rho_{\text{см}}=1367 \text{ кг/м}^3$) [13];

η - степень превращения ($\eta =60\%$);

x - концентрация циклогексанона ($x=57\%$);

τ_p - время пребывания ($\tau_p = 1 \text{ час}=3600\text{с}$)

Определим расход исходной смеси с учетом данных материального баланса, а также учтем количество возвратной щелочи. Количество возвратной щелочи примем по соотношению 1:0,75:

$$G=(375,79 \times 0,75) + (17555,98 - 375,79) = 17462 \text{ кг/ч} = 4,85 \text{ кг/с}$$

$$V_P = \frac{4,85 \cdot 3600}{1367 \cdot 0,57 \cdot 0,6} = 37,3 \text{ м}^3$$

Уравнение теплового баланса:

$$Q_1 + Q_2 + Q_3 = Q_4 + Q_5, \quad (1.17)$$

где Q_1 – теплота реакции, Вт;

Q_2 - тепловой поток исходных компонентов на входе в реактор омыления, Вт;

Q_3 - теплота, вносимая с перемешивающим устройством, Вт;

Q_4 - тепловой поток реакционной массы на выходе из аппарата, Вт

Q_5 - тепловые потери (тепловыми потерями пренебрежем), Вт.

1) Рассчитаем количество теплоты, которое выделилось в результате реакции:

$$Q_1 = G \cdot q_p \cdot \eta, \quad (1.18)$$

где q_p - теплота реакции.

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.

2) Рассчитаем количество теплоты от исходных компонентов:

$$Q_2 = \frac{G}{x} \cdot c_p \cdot (T - T_p), \quad (1.19)$$

$$Q_2 = \frac{37,3}{0,57} \cdot 2,06 \cdot 10^3 \cdot (333 - 318) = 264547,5 = 0,26 \cdot 10^6 \text{ Вт}$$

где c_p - средняя теплоемкость смеси ($c_p = 2,06 \times 10^3$ Дж·кг/К) [18];

T_p - температура реакции ($T_p = 60^\circ\text{C}$)

T - температура исходной смеси ($T = 45^\circ\text{C}$)

3) Рассчитаем количество теплоты, вносимое в аппарат в результате работы перемешивающего устройства:

$$Q_3 = 0,2 \cdot Q_2, \quad (1.20)$$

$$Q_3 = 0,2 \cdot 0,26 \cdot 10^6 = 0,05 \cdot 10^6 \text{ Вт}$$

4) Определим общее количество теплоты, которое необходимо отвести из аппарата:

$$Q_1 + Q_2 + Q_3 = (0,26 + 0,05) \cdot 10^6 = 0,31 \cdot 10^5 \text{ Вт}$$

5) Определим условный коэффициент скорости отвода тепла:

$$K_{\text{ус}} = \frac{Q_4}{V_P \cdot (T_P - T_{\text{НК}})}, \quad (1.21)$$

$$K_{\text{ус}} = \frac{0,31 \cdot 10^6}{37,3 \cdot (333 - 260)} = 113 \text{ Вт/м}^3 \cdot \text{К}$$

Т.к $K_{\text{ус}} < 900$, то в аппарате не требуется устанавливать внутренне теплообменное устройство, т.е не требуется иметь развитую поверхность теплообмена.

Число аппаратов в каскаде равное 3. Объем каждого реактора будет равен:

$$V_{\text{ап-та}} = \frac{37,3}{3} = 12,5 \text{ м}^3$$

Принимаем аппарат с минимальным объемом равным $V = 15 \text{ м}^3$
 $D = 2000 \text{ мм}$.

б) Рассчитаем диаметр нормализованной мешалки:

$$\frac{D}{d} = 4, \quad (1.22)$$

$$d = \frac{2000}{4} = 500 \text{ мм}$$

7) Определим режим перемешивания:

$$R_e = \frac{\rho_{\text{см}} \cdot n \cdot d^2}{\mu_{\text{см}}}, \quad (1.23)$$

где n – частота вращения ($n = 3,5 \text{ об/с}$)

$$R_e = \frac{1377 \cdot 3,5 \cdot 0,5^2}{156 \cdot 10^{-5}} = 77300$$

Режим - турбулентный.

Определим значение критерия мощности по графику $K_N = 0,3$ [19].

8) Рассчитываем мощность, потребляемую мешалкой при установившемся режиме, по уравнению:

$$N_p = K_N \cdot \rho_{см} \cdot n^3 \cdot d^5, \quad (1.24)$$

$$N_p = 0,3 \cdot 1377 \cdot 3,5^3 \cdot 0,5^5 = 549 \text{ Вт} = 0,55 \text{ кВт}$$

2.3 Расчет изменения текущих затрат

В результате модернизации, действующей установки на предлагаемую, уменьшаются затраты на щелочь. Затраты на щелочь до и после реконструкции приведены в таблицах 7 и 8 соответственно.

Таблица 7 – Затраты на энергоресурсы на тонну капролактама до модернизации

Статьи затрат	Ед. изм	Количество	Цена, руб.	Сумма, руб.
NaOH	кг	375,79	253,0	95074,9
Итого				95074,9

Таблица 8 – Затраты на энергоресурсы на тонну капролактама после модернизации

Статьи затрат	Ед. изм	Количество	Цена, руб.	Сумма, руб.
NaOH	кг	281,84	253,0	71306,1
Итого				71306,1

Экономический эффект составит разность затрат: $95074,9 - 71306,1 = 23768,8$ руб.

Таким образом, данный расчет показал, что после предлагаемой модернизации затраты на энергоресурсы на тонну капролактама уменьшились, благодаря этому была получена экономическая выгода.

Заключение

В бакалаврской работе рассмотрено предложение по модернизации стадии омыления. Модернизацией предусматривается использование возвратного раствора щелочи в реакционном узле для улучшения качественных показателей готовой продукции и уменьшения затрат на энергоресурсы.

В работе был изучен технологический процесс получения циклогексанона цеха №22 производства капролактама, на предприятии ПАО «КуйбышевАзот». Был составлен материальный и тепловой баланс стадии омыления эфиров с учетом нововведений технологической стадии разделения продуктов окисления циклогексана и дегидрирования циклогексанола расположенного на предприятии ПАО «КуйбышевАзот» в цехе №22. Рассчитан экономический эффект от использования возвратного раствора щелочи.

В ходе работы была подробно описана существующая схема стадии омыление эфиров в цехе №22, в которой было выявлено несколько недочетов, а так же их решения в виде модернизации. Был произведен анализ преимущества предлагаемой технологии.

В данной бакалаврской работе были выполнены все поставленные задачи:

1. Проведен анализ процесса получения циклогексанона в цехе №22. Рассмотрели подробно стадию омыления, в котором были выявлены недочеты:

- не качественный контакт между оксидатом и щелочью;
- повышенный расход подаваемой щелочи.

2. Оптимизирована стадия омыления для ресурсосбережения и снижения капитальных затрат на закупку щелочи. Предложили модернизацию по возврату омыленного органического слоя для уменьшения количества содержания солей в омыленном оксидате. В результате чего,

обеспечили улучшенное разделение продуктов окисления на стадии ректификации и повысили показатели качества готовой продукции, а также уменьшили затраты на энергоресурсы.

3. Проведен материальный и тепловой баланс, экономический расчет.

По данным расчетам были получены следующие результаты, которые подтверждают экономически-выгодное предложение:

- соли органических кислот снизились на 0,16%, что улучшает качественные показатели капролактама;

- уменьшили расход подаваемой щелочи на 37,8 кг/ч ;

- экономический расчет изменения текущих затрат на закупку щелочи показал, что в результате модернизации, действующей установки на предлагаемую, затраты после реконструкции составят разность в 23768,8 руб. благодаря этому была получена экономическая выгода.

Список используемых источников

1. Карасёва С.Я. К вопросу о качестве капролактама и полиамида / С.Я. Карасёва, Е.Л. Красных, С.В. Леванова, Г.Г. Петров, С.Я. Садивский // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2006. Т. L. 3. С. 54-58.
2. Мартыненко Е.А., Глазко И.Л., Леванова С.В., Портнова Ю.В. Интенсификация стадии очистки циклогексанона от примесей в производстве капролактама с использованием межфазного катализа//Журнал прикладной химии. 2014.Т.87.Вып.7.С.907-912.
3. Мартыненко Е.А., Глазко И.Л., Осипова А.А.Способы повышения качества циклогексанона при ректификации//Тез. докл. XIVМеждународной научно-технической конференции «Наукоемкие химические технологии». Тула,2012.С. 538.
4. Перкель А.Л. Исследования научной школы Б.Г. Фрейдина в области механизмов образования сложных эфиров в реакциях автоокисления / А.Л. Перкель С.Г. Воронина, Т.Ф. Шумкина, Т.С. Котельникова, О.А. Ревков // Вестник КузГТУ. 2009. - 64-70 с.
5. Патент Российской Федерации RU 2479564 С1.Способ омыления сложных эфиров в производстве капролактама, установка для его осуществления, способ утилизации натриевых солей органических кислот и установка для его осуществления/ Сокол Б.А, СурбаА. К., 10.04.2012: Электронный источник: <https://yandex.ru/patents/> (дата обращения: 20.12.19).
6. Патент Российской Федерации RU 2480444С1.Способ управления водной отмывкой оксидата в производстве капролактама. / Болдырев А.П, Герасименко В.И, 27.04.2013: Электронный источник: <https://yandex.ru/patents/> (дата обращения: 20.12.19).
7. Постоянный технологический регламент ТР 22Бполучения циклогексанона цеха № 22 производства капролактама(в трех книгах), 2019.- 3,4 с.

8. Постоянный технологический регламент ТР 22Б получения циклогексанона цеха № 22 производства капролактама (в трех книгах), 2019. - 18 - 22 с.

9. Постоянный технологический регламент ТР 22Б получения циклогексанона цеха № 22 производства капролактама (в трех книгах), 2019. - 63,64 с.

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

11. Электронная библиотека «Российская государственная библиотека» (<https://search.rsl.ru/ru>). Капролактама: свойства, производство, применение. Т. 1 / А.К. Чернышев, В.И. Герасименко, Б.А. Сокол – М., 2016. – 149 с. (дата обращения: 20.12.19).

12. Электронная библиотека «Российская государственная библиотека» (<https://search.rsl.ru/ru>). Капролактама: свойства, производство, применение. Т. 1 / А.К. Чернышев, В.И. Герасименко, Б.А. Сокол – М., 2016. – 178 с. (дата обращения: 20.12.19).

13. Электронная библиотека «Российская государственная библиотека» (<https://search.rsl.ru/ru>)./ Никольский Б.П. Справочник химика. Том 2./Под ред. Никольского Б.П., Григорова О.Н, Позина М.Е. : (Химия), 1968г. - 389 с. (дата обращения: 20.12.19).

14. Электронная библиотека «Российская государственная библиотека» (<https://search.rsl.ru/ru>). Основы проектирования химических установок. Альперт Л.З. Учебное пособие для учащихся химико-механических спец. техникумов; 4-ое издание, перераб. и допол.:М.: (Высшая школа), 1989г. С.161. (дата обращения: 20.12.19).

15. Электронная библиотека «Российская государственная библиотека» (<https://search.rsl.ru/ru>). Производство капролактама. / А.С. Бадриан, Ф.Г. Кокоулин – М., 1977. – 37 с. (дата обращения: 20.12.19).

16. Электронная библиотека «Российская государственная библиотека» (<https://search.rsl.ru/ru>). Производство капролактама / В.И. Овчинников, В.П. Ручинский. – М.: Химия, 1977. – 264 с. (дата обращения: 20.12.19).

17. Электронная библиотека «Российская государственная библиотека» (<https://search.rsl.ru/ru>). Производство капролактама. / А.С. Бадриан, Ф.Г. Кокоулин – М., 1977. – 45 с. (дата обращения: 20.12.19).

18. Электронная библиотека «Российская государственная библиотека» (<https://search.rsl.ru/ru>)./ Под ред. Мельникова Е.Я. «Справочник азотчика», 1987. - 375 с. (дата обращения: 20.12.19).

19. Электронная библиотека «Российская государственная библиотека» (<https://search.rsl.ru/ru>)./ Павлов К.Ф, Романков П.Г. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии./ Л.: (Химия). 1981г. - 201 с. (дата обращения: 20.12.19).

20. Электронная библиотека «Российская государственная библиотека» (<https://search.rsl.ru/ru>)./ 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. – 275 с. (дата обращения: 20.12.19).

21. Электронная библиотека «Российская государственная библиотека» (<https://search.rsl.ru/ru>)./ Расчеты по технологии органического синтеза. Гутник С.П.; М: Химия, 1988. – 272 с. (дата обращения: 20.12.19).

22. Электронный источник. Официальный сайт ПАО «КуйбышевАзот». <http://www.kuazot.ru/> (дата обращения: 20.12.19).

23. Pohorecki, R. Kinetic model of cyclohexane oxidation / R.Pohorecki, J. Badyga, W. Moniuk, W. Podgorska, A. Zdrojkowski, P.T. Wierzchowski // Chemical Engineering Science. 2001. 56. P. 1285-1291.

24. 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.

25. Serinyel Z. An experimental and modeling study of the low- and high-temperature oxidation of cyclohexane / Z. Serinyel, Herbinet, Frottier, P. Dirrenberger, V. Warth, P.A. Glaude, F. Battin-Leclerc // Combustion and Flame. 2013. 160. P. 2319-2332.

26. Vereecken L. Computational study of the stability of α -hydroperoxyl or α -alkylperoxyl substituted alkyl radicals / L. Vereecken, T.L. Nguyen, I. Hermans, J. Peeters. // Chem Phys Lett. 2004. 393. P. 432-436.

27. Wang Z. Recovery of organic acids from waste salt solutions derived from the manufacture of cyclohexanone by electro dialysis / Z. Wang, Y. Luo, P. Yu // Journal of Membrane Science. 2006. 280. P. 134-137.

28. Zhang Y. Cyclohexane oxidation: Small organic molecules as catalysts. / Y. Zhang, W. Dai, G. Wu, N. Guan, L. Li // Chinese Journal of Catalysis. 2014. 35. P. 279-285.