

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 ресурсосбережение

(наименование)

18.03.01 Химическая технология

(код и наименование направления подготовки)

Химическая технология органических и неорганических веществ

(профиль)

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА (БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА)

на тему Технологический расчёт установки изомеризации циклогексаноноксима в капролактам

Обучающийся

В.Д. Булагина

(Инициалы Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

к.х.н, доцент, Ю.Н. Орлов

(ученая степень, ученое звание, Инициалы Фамилия)

Тольятти 2023

Аннотация

Выпускная квалификационная работа содержит 56 страницы, 17 рисунков, 10 таблиц.

Объектом исследования является производство капролактама на ПАО «КуйбышевАзот».

Цель бакалаврской работы: определение возможности повышения производительности установки изомеризации циклогексаноноксима в капролактама на 10 % выше проектной путем увеличения подачи исходных реагентов.

Для достижения данной цели необходимо решить следующие задачи:

- провести теоретический анализ проблемы исследования;
- усовершенствовать процесс изомеризации циклогексаноноксима в производстве капролактама на ОАО «КуйбышевАзот»;
- провести оценку эффективности реализации проекта.

Бакалаврская работа состоит из введения, трех глав, заключения и списка использованных источников.

Во введении сформулированы цель и задачи исследования.

Первая глава посвящена исследованию физико-химических свойств капролактама, способам его получения, изучению патентов данной темы, конструктивные решения и устройства по улучшению производительности капролактама на ОАО «КуйбышевАзот».

Во второй главе приведены расчеты материального и теплового балансов, а также приведена технологическая схема производства лактама и ее описание.

В третьей главе проведены расчеты реактора изомеризации и вспомогательных аппаратов установки.

Заключение содержит основные выводы и предложения, направленные на повышение эффективности производственного процесса.

Abstract

The final qualifying work contains 56 pages, 17 figures, 10 tables.

The object of the study is the production of caprolactam at PJSC KuibyshevAzot.

The purpose of the bachelor's work: to determine the possibility of increasing the productivity of the cyclohexanonoxime isomerization plant in caprolactam by 10% higher than the design one by increasing the supply of initial reagents.

To achieve this goal, it is necessary to solve the following tasks:

- conduct a theoretical analysis of the research problem;
- to improve the isomerization process of cyclohexanonoxime in the production of caprolactam at JSC KuibyshevAzot;
- to assess the effectiveness of the project.

The bachelor's thesis consists of an introduction, three chapters, a conclusion and a list of sources used.

The purpose and objectives of the study are formulated in the introduction.

The first chapter is devoted to the study of the physico-chemical properties of caprolactam, methods of its production, the study of patents on this topic, design solutions and devices to improve the performance of caprolactam at JSC KuibyshevAzot.

The second chapter contains calculations of material and thermal balances, as well as a technological scheme of lactam production and its description.

In the third chapter, calculations of the isomerization reactor and auxiliary apparatus of the installation are carried out.

The conclusion contains the main conclusions and proposals aimed at improving the efficiency of the production process.

Оглавление

Введение.....	5
Глава 1 Литературный обзор.....	6
1.1 Физико-химические свойства капролактама.....	6
1.2 Способы получения капролактама.....	6
1.3 Химизм и механизм процесса.....	10
1.4 Параметры, влияющие на условия процесса	11
1.5 Патентный поиск.....	15
1.6 Обоснование решения по увеличению производительности установки на 10% выше проектной	19
1.7 Вывод по 1 главе	19
Глава 2 Технологическая часть.....	21
2.1 Описание технологической схемы.....	21
2.2 Материальный баланс процесса перегруппировки	24
2.3 Тепловой баланс процесса перегруппировки	33
Глава 3 Расчет реактора перегруппировки.....	39
3.1 Реактор 1 ступени без увеличения подачи исходных реагентов.	39
3.2 Реактор 1 ступени с увеличением подачи исходных реагентов на 10%	40
3.3 Реактор 2 ступени с увеличением подачи исходных реагентов на 10%	43
3.4 Расчет насоса	47
Заключение	54
Список используемой литературы и используемых источников.....	55

Введение

Капролактамы - продукт, определяющий качество полиамидов и материалов на его основе. Представляет собой циклический амид ϵ -аминокапроновой кислоты. Его потребление связано с изготовлением полиамида-6, технических нитей, полиамидных волокон, кордных тканей на их основе. Основным потребителем данного вещества является шинная промышленность.

Капролактамы - белые кристаллы, хорошо растворимые в воде, спирте, эфире, бензоле. Гидролиз капролактама проходит с использованием водных растворов кислот или щелочей. При нагревании в присутствии воды, спирта, аминов происходит полимеризация с образованием полиамидной смолы, из которой далее производят капрон. Благодаря низкому коэффициенту трения изделия из полиамида-6 устанавливаются вместо стальных и бронзовых деталей.

В качестве исходного сырья для синтеза капролактама используется бензол. «Обеспечение высокого качества - одна из важнейших задач, стоящих перед производителями капролактама, определяющего качество получаемого из него полиамида и материалов на его основе» [6].

Целью работы является определение возможности повышения производительности установки изомеризации циклогексаноноксима в капролактаме на 10 % выше проектной путем увеличения подачи исходных реагентов.

Задачи работы:

- изучить технологический процесс изомеризации циклогексаноноксима в капролактаме;
- составить материальный и тепловой балансы процесса при повышении производительности установки на 10 % выше проектной;
- рассчитать основной и вспомогательный аппарат установки.

Глава 1 Литературный обзор

1.1 Физико-химические свойства капролактама

«Капролактама жидкий – бесцветная маслянистая жидкость со слабым характерным запахом.

«Капролактама кристаллический – белое кристаллическое сыпучее вещество в виде порошка, плоских обломков и сплавленных кусочков» [21]. Характеристики представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Физические характеристики капролактама

Удельный вес при 70 °С	1,023 г/см ³
Температура кипения при 760 мм рт. ст.	262,5 °С
Температура плавления – не менее	69,2 °С
Насыпной вес (чешуек)	от 0,6 до 0,7 г/см ³

Капролактама гигроскопичен, хорошо растворим в воде, спирте, эфире, бензоле и других органических растворителях.

1.2 Способы получения капролактама

«В основе процесса получения из циклогексаноноксима капролактама лежит реакция перегруппировки, открытая Бекманом в 1886 году» [14].

Процесс перегруппировки протекает согласно реакции, показанной на рисунке 1:

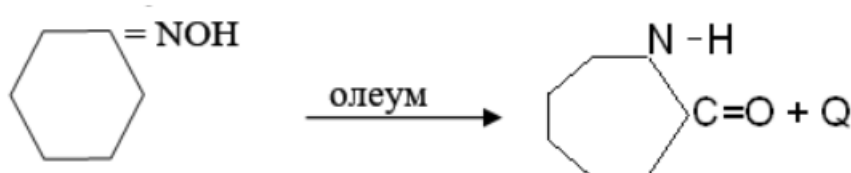


Рисунок 1 – Реакция перегруппировки Бекмана

«Реакция идет с выделением тепла в количестве 235 кДж - в пересчете на 1 моль оксима» [1].

«Изомеризация протекает с участием агентов, например, буферной смеси олеума и капролактама. Описанный способ предусматривает интенсивное охлаждение реакционной массы с целью снижения риска взрыва» [1].

«Механизм ионный и включает в себя образование катиона с положительным зарядом на атоме азота и миграцию к нему алкильной группы. На заключительном этапе лактимная форма ε - капролактама переходит в лактамную» [1].

Механизм процесса можно разделить на несколько этапов, первым из которых является присоединение протона к молекуле оксима, показано на рисунке 2:

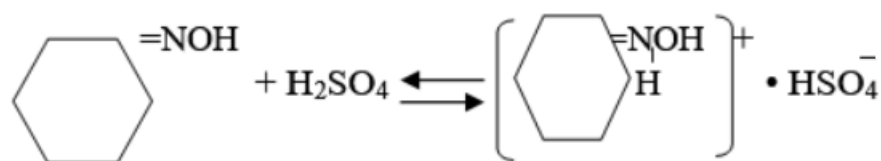


Рисунок 2 – Первая стадия процесса

«Вторая стадия - дегидратация оксима в ионной паре, при которой происходит образование катиона с положительным зарядом на атоме азота, на рисунке 3:» [17]

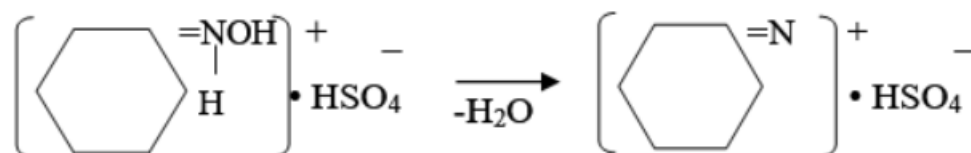


Рисунок 3 – Вторая стадия процесса

«Третья - миграция к атому азота близлежащего атома углерода с расширением цикла, представленная на рисунке 4:» [2].

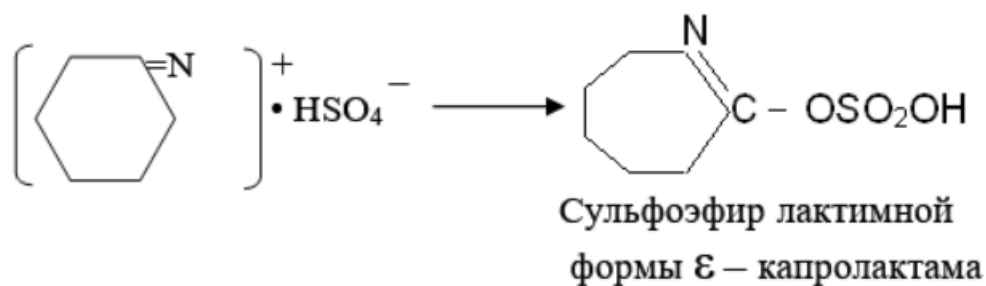


Рисунок 4 – Третья стадия процесса

Четвертая - Гидролиз сульфозфира лактимной формы ε – капролактама с образованием ε- капролактама в лактимной форме и серной кислоты, на рисунке 5:

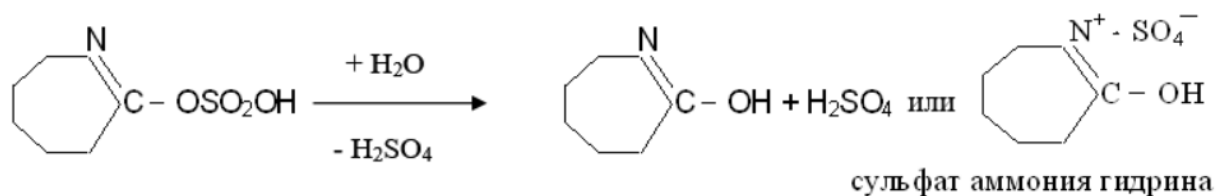


Рисунок 5 – Четвертая стадия процесса

«Стадия гидролиза сульфозфира в крепком олеуме протекает незначительно, этим и обусловлена необходимость стадии нейтрализации, где в основном проходит гидролиз сульфозфира» [14].

Пятая стадия – переход ε-капролактама из лактимной формы в лактамную (лактим-лактаманная таутомерия), на рисунке 6:



Рисунок 6 – Пятая стадия процесса

«Лимитирующей стадией Бекмановской перегруппировки является разрыв связи C–C с образованием связи C–N» [5]. Ввиду незначительного гидролиза сульфозэфира в 19-24% олеуме, перегруппированный продукт состоит из следующих соединений, представленных на рисунке 7:

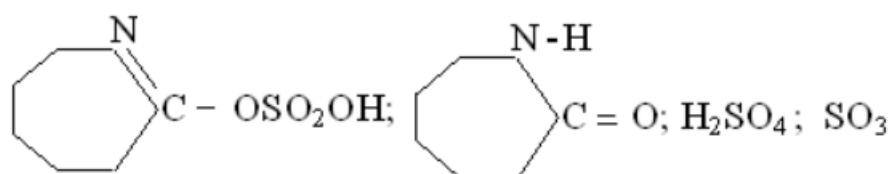


Рисунок 7 – Соединения перегруппированного продукта

«В связи с этим процесс получения лактамного "масла" заканчивается обработкой перегруппированного продукта аммиачной водой на стадии нейтрализации, на рисунках 8 и 9:» [18].

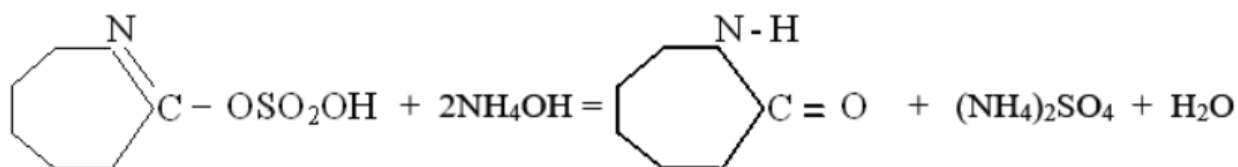


Рисунок 8 – Первая стадия нейтрализации

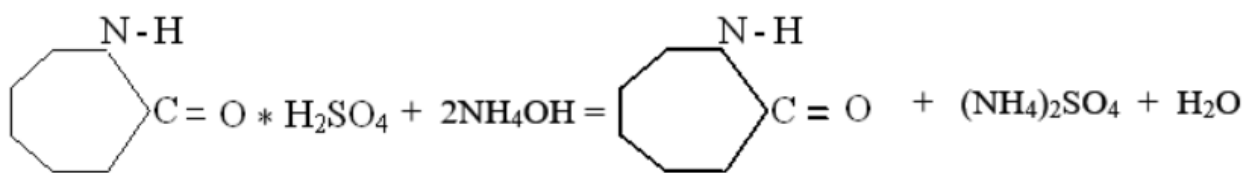


Рисунок 9 – Вторая стадия нейтрализации

Способ получения капролактама представляет собой многоступенчатый процесс. Его реализация требует определенных условий проведения, при не соблюдении которых процесс протекать не будет.

1.3 Химизм и механизм процесса

«Процесс перегруппировки оксима в лактам по Бекману проводят по двухстадийной схеме. Перегруппировка оксима проводится при температуре в реакторе от 90 °С до 120 °С. Эти температуры обеспечивают самую высокую скорость целевой реакции при относительно низких скоростях побочных реакций» [19].

«При более низкой температуре оксим накапливается вследствие снижения скорости реакции и увеличения вязкости циркулирующего перегруппированного продукта. Оксим и олеум подают в молярном соотношении, так что кислотность перегруппированного продукта составляет от 59% до 64% на первой стадии и от 55% до 58% на второй стадии» [19].

При кислотности менее 55% происходит увеличение вязкости перегруппированного продукта и, как следствие, ухудшение отвода тепла и накопление оксима в продукте, что может привести к выбросу. Кроме того, при снижении кислотности происходит неполное связывание воды в оксиме, что приводит к гидролизу оксима до анона и гидроксилamina.

Выделившийся анон, в свою очередь, вступает в реакцию поликонденсации с образованием продуктов конденсации и воды.

«Реакция протекает как цепная реакция и приводит к выделению токсичных продуктов. Повышение кислотности перегруппированного

продукта более чем на 65% приводит к неоправданному перерасходу олеума, а также снижает эффективность процесса перегруппировки, поскольку SO₃ в олеуме оказывает окислительное действие на лактам» [6].

Критерием отсутствия воды в перегруппированном продукте является массовая доля свободного SO₃ в перегруппированном продукте.

«Примеси, содержащиеся в исходных продуктах, могут влиять на процесс следующим образом: повышенное содержание анола в аноне ведет к увеличению оптической плотности готового капролактама» [7].

«При перегруппировке анол реагирует с олеумом с образованием продуктов разложения, повышенное содержание анона в оксиме ведет к возможности сульфирования анона и вспенивания при перегруппировке» [7].

1.4 Параметры, влияющие на условия процесса

Основными параметрами, влияющими на скорость перегруппировки, являются: температура процесса, кислотность реакционной среды, соотношение компонентов оксим: олеум и содержание капролактама в реакционной смеси. Скорость процесса заметно снижается в случае повышенного соотношения оксим: олеум, а также повышенного содержания капролактама в зоне реакции.

Основной причиной побочных реакций в процессе перегруппировки является качество исходного оксима. Зачастую образование побочных продуктов обусловлено реакцией примеси гидроксиламина в оксиме с капролактамом, результатом которой является образование ε-аминокапрогидроксамовой кислоты по уравнению, рисунок 10:

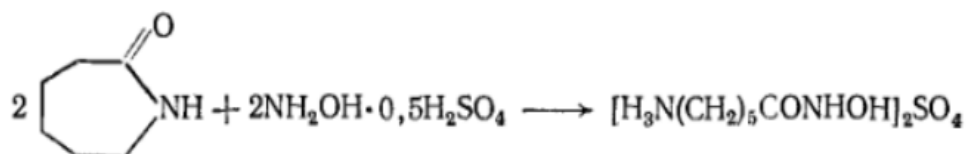


Рисунок 10 – Образование ε-аминокапрогидроксамовой кислоты

«Получаемое соединение способно к образованию летучих составляющих в результате стадий выпаривания и дистилляции» [15].

Также в составе готовой продукции могут присутствовать следующие компоненты: циклогексанон, анилин и октагидрофеназин. Причем образование последнего можно объяснить следующей цепочкой превращений, представлена на рисунке 11:» [15].

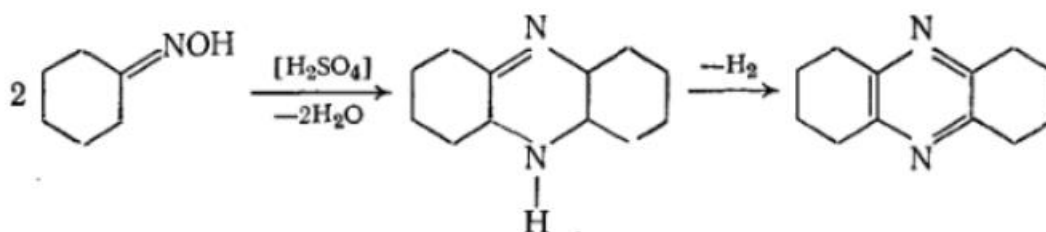


Рисунок 11 – Образование октагидрофеназина

«Другим нежелательным процессом перегруппировки является гидролиз поступающего оксима, связанный с высоким содержанием воды в составе исходного сырья, а также малой концентрацией SO_3 » [15]. Однако данный побочный процесс легко исключается путем подбора оптимальных параметров процесса.

С увеличением температуры процесса перегруппировки возможно образование эфира и серной кислоты, рисунок 12:

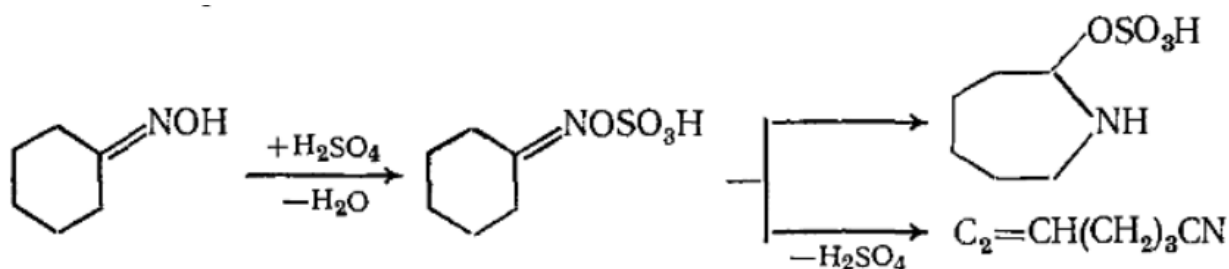


Рисунок 12 – Образование эфира и серной кислоты

«Таким образом, чтобы осуществить процесс перегруппировки оксима в капролактам на стадии изомеризации, необходимо поддерживать оптимальный температурный режим, а также обеспечивать необходимое

соотношение оксим:олеум. Объем олеума, поставляемого для изомеризации, зависит от содержания влаги в оксиме и SO_3 в самом олеуме. В то же время содержание остаточного ангидрида в реакционной массе на выходе из реакционной зоны считается оптимальным примерно 1,5%»[16].

«Показатель кислотности, то есть содержание серной кислоты в продукте изомеризации, при перегруппировке оксима с остаточным содержанием воды от 4 до 5%, олеумом с концентрацией ангидрида около 23% составляет не более 61%. Повышенная кислотность является причиной окисления оксима, пониженная кислотность вызывает протекание побочных реакций» [5].

Избыток олеума необходим для необходимого перемешивания реакционной массы за счет снижения ее вязкости. Повышение вязкости раствора влечет за собой ухудшение перемешивания и, как следствие, образование зон перегрева внутри реакционной массы, что является причиной осмоления целевого продукта.

«Повышение температуры процесса выше 130 °C влечет за собой термическое разрушение органических веществ, то есть снижение выхода перегруппированного продукта» [15].

В процессе перегруппировки важным фактором, влияющим на качество продукта, является поддержание необходимой температуры по всему реакционному слою, то есть обеспечение отвода тепла, необходимого для процесса, а также тщательное перемешивание реакционной массы» [15]. В противном случае зоны перегрева образуются в некоторых частях реакционной смеси, что приводит к разложению оксима.

Основными технологиями получения капролактама в промышленности, стали фенольный и бензольный (окислительный) методы, представлен на рисунке 13. Последний является основным методом в промышленности. Фенольный метод тоже встречается в промышленности, но реже. Он является исторически первым методом получения капролактама.

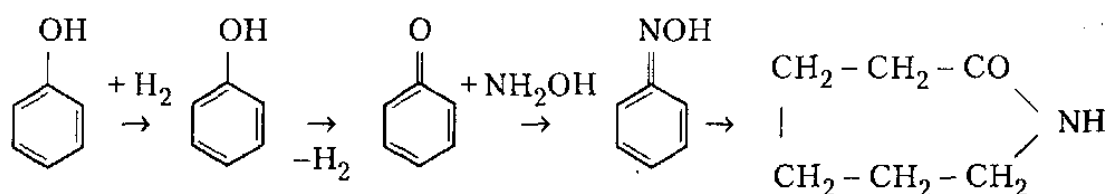


Рисунок 13 - Схемы получения капролактама из фенола

Фактически почти все эти методы сводятся к получению циклогексаноноксида с дальнейшей его перегруппировкой в капролактаме.

«Традиционным способом получения капролактама является перегруппировка Бекмана под воздействием циклогексаноноксида и олеума, получающегося в результате взаимодействия циклогексанона и гидроксилминсульфата» [18].

Существует описание способа осуществления перегруппировки путем изомеризации оксима в жидком SO_3 . Однако для обеспечения требуемой конверсии процесса необходимо использовать в качестве исходного сырья обезвоженный оксим.

«Фирма Sanebo (Япония) предлагает две реакции для получения капролактама из оксима. Реакция оксима с N-ацетилкапролактамом (при температуре 400-500 К) протекает в присутствии уксусной кислоты в качестве катализатора, рисунок 14. После чего полученные продукты подвергают ректификации с выделением капролактама и оксима о-ацетилциклогексанона, который затем направляют на стадию синтеза N-ацетилкапролактама на алюминийсодержащий силикатный катализатор» [20].

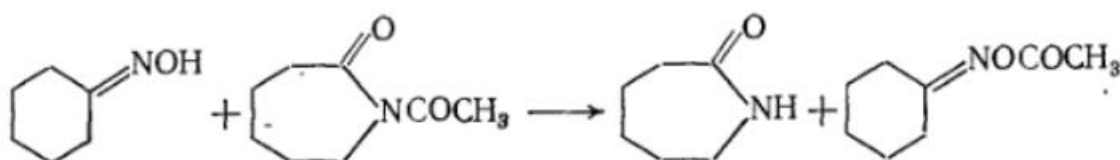


Рисунок 14 - Реакция оксима с N-ацетилкапролактамом

Следующим вариантом получения капролактама из оксима является взаимодействие последнего с кетоном, рисунок 15. Для осуществления такого процесса используется алюмосиликатный катализатор, а температура процесса составляет около 570°C. В результате происходит образование ацетилкапролактама:

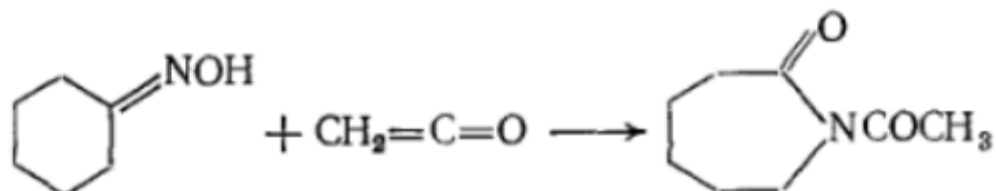


Рисунок 15 - Взаимодействие оксима с кетоном

«Итальянские исследователи разработали технологию выделения капролактама из технологического продукта, которая не включает стадию нейтрализации аммиаком» [21].

Процесс перегруппировки оксима в капролактама обычно проводится в присутствии олеума с различным содержанием SO₃. Одним из продуктов производства капролактама является сульфат аммония, который, хотя и используется в будущем в качестве удобрения, ограничивает увеличение производства.

В связи с этим существуют разработки, направленные на исключение сульфата аммония из продуктов реакции. Предлагается использовать фосфорную кислоту вместо олеума, либо использовать часть сульфата на стадии синтеза циклогексаноноксида, либо получать капролактама по реакции гидросульфата нитрозония и циклогексилкарбоновой кислоты.

1.5 Патентный поиск

В таблице 2 представлен патентный поиск.

Таблица 2 – Патенты выделения капролактама

Название патента	№ патента	Авторы патента	Сущность изобретения
Способ выделения капролактама	SU1022967A1	Городецкий И.Я, Васин А.А Костанян А.Е., Голадзе Г.Т. Кервалишвили З.Я., Пагавара Г.А., Легочкина Л.А. Тихонович Э.С.	«Выделение капролактама из продуктов Бекмановской перегруппировки циклогексаноноксима путем их нейтрализации водным раствором аммиака, разделением слоев лактамного масла и водного раствора сульфата аммония, отдельной экстракцией капролактама из полученных слоев органическими растворителями и подачей экстракта стадии экстракции капролактама из водного раствора сульфата аммония на стадии экстракции капролактама из лактамного масла, водной промывки» [8].
Способ выделения капролактама	SU 584004 A1	Мерман С.М. Линев В.А.Герасименко В.И. Худошин В.В. Канаев А.В. Печеник В.И. Суспицын Е.А. Зарницын А.Д.	«Согласно данному способу, нейтрализованный аммиачной водой перегруппированный продукт путем отстаивания при температуре 20 °С и атмосферном давлении делится на слой лактамного масла, содержащий 65-68 вес. % капролактама, до 1,5 вес. % сульфата аммония и воду; и водно-сульфатный слой, содержащий 38-42 вес. % сульфата аммония, до 1,5 вес. % капролактама и воду. После этого из каждого слоя отдельно экстрагируют капролактамы с помощью органического растворителя (трихлорэтилена, бензола, толуола). Далее экстракт, получаемый при экстракции капролактама из водно-сульфатного слоя, так называемый «сульфатный экстракт», подают в экстрактор капролактама из лактамного масла в зону, где содержание капролактама в «лактамом» экстракте близко к «сульфатному». Экстракт, выходящий из «лактамого» экстрактора, представляющий собой раствор капролактама в органическом растворителе, направляют на стадию экстракции капролактама и органического растворителя водой в так называемый «водный» экстрактор, откуда выходит водный раствор капролактама. Из водного раствора капролактама в дальнейшем выделяют выпариванием» [9].

Продолжение таблицы 2

Название патента	№ патента	Авторы патента	Сущность изобретения
Способ выделения - капролактама	SU 712023 А3	Вилем Джозеф Вассен Райер Гуттс	«Способ выделения капро лактама из сернокислотной смеси путем связывания серной кислоты аммиаком в соль аммония, с последующей экстракцией капролактама органическим растворителем и разложением полученной соли аммония, например, в присутствии окиси цинка до аммиака и трехокси серы» [10].
Способ получения капролактама	S07D201/08	Леконт Филипп	«Настоящее изобретение относится к способу синтеза капролактама из алкилциановалерата, который заключается в приведении в контакт алкилциановалерата с водородом в газообразном состоянии в присутствии катализатора гидрирования и катализатора циклизации и в обработке после конденсации газового потока, содержащего образовавшийся лактам, для разделения возможно присутствующего аммиака, образовавшегося спирта и/или растворителя капролактама и извлечения капролактама, где катализатор гидрирования включает металлический элемент или смесь металлических элементов, выбранных из группы, содержащей в качестве активного металлического элемента железо, рутений, родий, иридий, палладий, кобальт, никель, хром, осмий и платину или несколько металлов из этого списка, а катализатором циклизации является пористый оксид алюминия» [11].
Способ получения капролактама Бекмановской перегруппировкой циклогексанооксида	RU 2 035 453 С1	Линев В.А Герасименко В.И.Худошин В.В. Канаев А.В. Печеник В.И. Суспицын Е.А. Зарницын А.Д.	«Способ получения капролактама Бекмановской перегруппировкой циклогексанооксида по двухступенчатой схеме, заключающийся в непрерывном смешении на первой ступени оксида, олеума и реакционного раствора с кислотностью 57,8 - 64,3 % мас., отводе выделяющегося тепла путем циркуляции реакционного раствора через теплообменник, смешении полученного раствора на второй ступени с добавочным количеством оксида и отводе выделяющегося тепла путем циркуляции реакционного раствора при кислотности не менее 53,3 % мас. через теплообменник с последующей нейтрализацией перегруппированного продукта и выделении

Продолжение таблицы 2

Название патента	№ патента	Авторы патента	Сущность изобретения
Способ получения капролактама Бекмановской перегруппировкой циклогексаноноксида	RU 2 035 453 C1	Линев В.А Герасименко В.И.Худошин В.В. Канаев А.В. Печеник В.И. Суспицын Е.А. Зарницын А.Д.	капролактама известными методами, отличающийся тем, что, с целью повышения удельной производительности и снижения удельного расхода олеума за счет повышения эффективности в работе оборудования, смешение оксида на первой ступени проводят параллельно в нескольких, как минимум в двух, реакторах полного заполнения, время пребывания в которых составляет 26-34 мин при температуре не выше 115 оС, выходящие из реакторов первой ступени потоки объединяют и в реактор второй ступени, работающий по переливу со свободной поверхностью, подают объединенный поток, при этом время пребывания реакционного раствора в реакторе второй ступени при температуре не выше 120 оС составляет 3,6 - 5,1 мин» [12].

«После рассмотрения представленных способов синтеза капролактама можно сделать вывод» [16]. Способ получения капролактама Бекмановской перегруппировкой циклогексаноноксима по двухступенчатой схеме согласно патенту, RU 2 035 453 С1 позволяет повысить удельную производительность установки по сравнению с другими способами.

Этот способ позволяет синтезировать больше необходимого продукта с наименьшими затратами.

1.6 Обоснование решения по увеличению производительности установки на 10% выше проектной

Производительность установки перегруппировки циклогексаноноксима по проекту составляет 120000 т/год.

Для того, чтобы увеличить количество выпускаемого продукта, необходимо увеличить производительность установки.

Это можно осуществить несколькими способами, такими как:

- увеличение подачи исходных веществ;
- ввод дополнительного реактора.

В данной выпускной квалификационной работе рассмотрена возможность увеличения подачи исходных реагентов на 10 %.

1.7 Вывод по 1 главе

Капролактама является одним из главных реагентов по производству многих, необходимых для использования продуктов.

На сегодняшний день существует множество способов синтеза данного вещества, описание которых представлено в первой главе работы.

Для увеличения производительности производства капролактама согласно патенту RU 2 035 453 С1 используют двухступенчатую схему.

Она заключается в непрерывном смешении на первой ступени циклогексаноноксима, олеума и реакционного раствора.

«После чего происходит отвод выделяющегося тепла путем циркуляции реакционного раствора через теплообменник» [17].

«Далее происходит смешение полученного раствора на второй ступени с добавочным количеством циклогексаноноксима и отвод выделяющегося тепла путем циркуляции реакционного раствора через теплообменник с последующей нейтрализацией перегруппированного продукта и выделение капролактама известными методами» [17].

«Данный способ предусматривает проведение реакции на первой ступени как минимум, в двух реакторах» [17].

Повышение производительности установки путем увеличения подачи реагентов является более простым решением.

В работе будет рассмотрена возможность работы установки при увеличении подачи исходных веществ на 10 %.

Глава 2 Технологическая часть

2.1 Описание технологической схемы

«Стадия перегруппировки-нейтрализации расположена в корпусе 709 «В». Работает в две ступени. На первой ступени реакция протекает в реакторе 1/21₄, объемом 5 м³ при температуре от 80 до 110 °С. На второй ступени процесс протекает в реакторе 1/21₂ объемом 6,3 м³ при температуре от 90 до 110 °С» [14].

«На первую ступень подается 85 % циклогексаноноксима, от общего количества, подаваемого на стадию перегруппировки. Циклогексаноноксिम подается насосами 1/18_{2,4} в смесительные сопла 1/98_{1,2}, установленные на линии циркуляции перегруппированного продукта. Расход циклогексаноноксима в смесительные сопла 1/98_{1,2} регулируется автоматически FIRCSHah-2/1,2 по заданию» [14].

Олеум из цеха №23 (корпус 926) через фильтры 1/201_{1,2} поступает в сборник 1/25, откуда насосом 1/26 направляется в напорный бак 1/08. Технологической схемой предусмотрена подача олеума помимо напорного бака 1/08 в смесительное сопло 1/88_{1,2}. Фильтры 1/201_{1,2} представляют собой вертикальный цилиндрический аппарат объемом 0,058 м³, внутри в несколько слоев обмотан сеткой с просечкой 2,0 x 1,2 мм из нержавеющей стали.

«Расход олеума FIRC-122 регистрируется, регулируется на ЦПУ (цикловом программном управлении). Из напорного бака 1/08 олеум самотеком поступает в смесительные сопла 1/88_{1,2}, установленные на линии всаса насосов 1/22_{6,8,9}. Расход олеума регулируется автоматически прибором FIRCS1A1-4/1,2 по соотношению к качественному показателю кислотности, которая должна составлять в зависимости от нагрузки: на 1-ой ступени от 59 до 64 %; на 2-ой ступени от 55 до 59 %» [14].

Для снятия тепла реакции и обеспечения интенсивного перемешивания реакционная смесь циркулирует при помощи насосов 1/22_{6,8,9} по двум

циркуляционным контурам через реактор 1/21₄, смесительные сопла 1/88_{1,2} и холодильники 1/23_{4,5}. Расход циркулирующего перегруппированного продукта на 1-ой ступени перегруппировки измеряется прибором FIR-5/1,2.

«В холодильниках 1/23_{4,5} реакционная смесь охлаждается оборотной водой. Температура реакционной смеси на выходе из теплообменников 1/23_{4,5} регулируется автоматически регуляторами температуры TIRCSHlAhl–3/1 и 3/2» [14].

Перегруппированный продукт самотеком поступает из реактора 1-ой ступени 1/21₄ в линию циркуляции реактора 2-ой ступени 1/21₂. На вторую ступень подаются в смесительное сопло 1/98₃ остальные 15 % от общего количества оксима, поступающего на стадию. Расход регулируется с помощью клапана FIRCSHlAh-3.

«Для снятия тепла на второй ступени перегруппировки и интенсивного перемешивания реакционная смесь циркулирует с помощью насоса 1/22_{2,4} через холодильник 1/23₂. В холодильник 1/23₂ реакционная смесь охлаждается оборотной водой. Температура реакционной смеси регулируется автоматически регулятором температуры TIRCSHlAhl – 4 за счет изменения подачи охлаждающей воды в теплообменник 1/23₂» [14].

«Кислотность на второй ступени в зависимости от нагрузки поддерживается в пределах от 55 до 59 %. Перегруппированный продукт после реактора второй ступени самотеком сливается в сборник 1/28, откуда насосом 1/29_{2,4} направляется на стадию нейтрализации» [14].

Для опорожнения реакторов 1/21_{2,4} (в период подготовки реакторов к ремонту) слив осуществляется в сборник 1/27, откуда насосами 1/29_{1,3} перегруппированный продукт откачивается в реактор нейтрализации 1/30₁₋₃. Для исключения полной остановки 2-х ступенчатой перегруппировки и сохранения выработки при возникших неполадках на 2-ой ступени предусмотрен трубопровод подачи реакционной смеси с реактора 1-ой ступени 1/21₄ в сборник 1/28, минуя реактор 2-ой ступени 1/21₂. (рисунок 16).

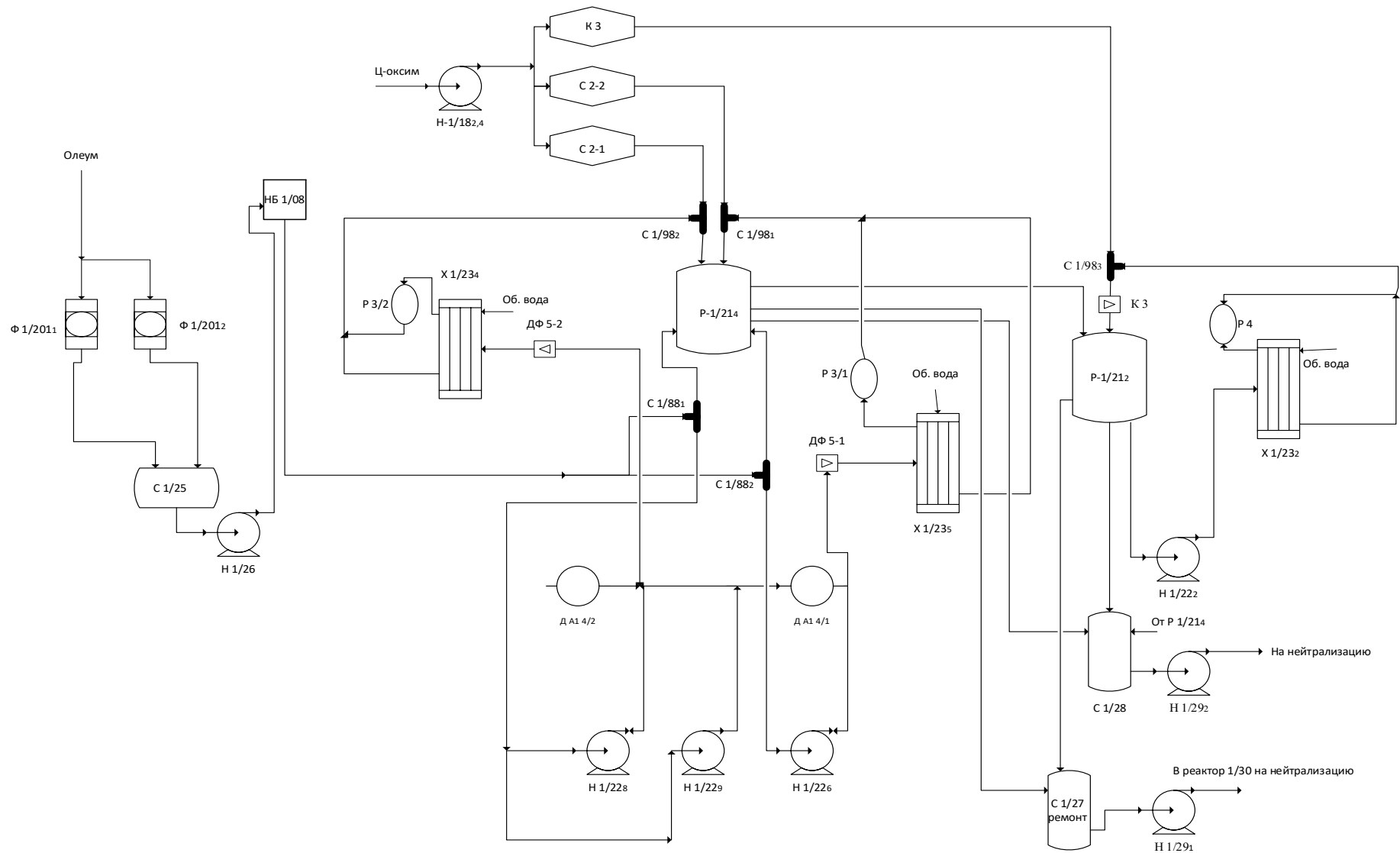


Рисунок 16 - Технологическая схема перегруппировки циклогексаноноксима

2.2 Материальный баланс процесса перегруппировки

Исходные данные

- производительность установки – 132000 т/год по циклогексаноноксиму;

- число дней на капитальный ремонт – 32;

Состав технического циклогексаноноксима:

- циклогексаноноксим (98,93% масс.);

- циклогексанон (0,1% масс.);

- примеси (0,97 % масс.).

Состав технического олеума:

- серная кислота и сернистый ангидрид (99,7% масс.);

- примеси (0,3% масс.).

Состав получаемого технического лактама:

- лактам (99,93% масс.);

- примеси (0,07% масс.)

Состав сливной жидкости:

- циклогексанон (94,7% масс.);

- сульфат аммония (5,0% масс.);

- примеси (0,3% масс.).

Конверсия циклогексаноноксима – 99.93 %

Мольное соотношение олеума к циклогексаноноксиму – 1,6

Первая ступень перегруппировки:

Производительность по циклогексаноноксиму по формуле (1):

$$t = (b - f) \cdot \tau \quad (1)$$

где b – число дней в год;

f – число дней на капитальный ремонт;

τ – количество часов в сутках.

Результаты расчета по формуле (1):

$$(365 - 32) \cdot 24 = 7992 \text{ часов}$$

Часовая производительность установки циклогексаноноксима, формула (2):

$$e = k \cdot \frac{1000}{t} \quad (2)$$

где k – производительность установки, т/год;

t – производительность по циклогексаноноксиму, ч.

Результаты расчета по формуле (2):

$$\frac{132000 \cdot 1000}{7992} = 16516,52 \text{ кг/ч}$$

Подача циклогексаноноксима, согласно пропорции (3):

$$\begin{aligned} 16516,52 \cdot 0,85 &= 14039,04 \text{ кг/ч} \\ 14039,04 - 100 & \\ X - 98,93 & \end{aligned} \quad (3)$$

Решение по пропорции (3):

$$\begin{aligned} X &= \frac{14039,04 \cdot 98,93}{100} = 13888,82 \text{ кг/ч} \\ \frac{13888,82 \frac{\text{КГ}}{\text{Ч}}}{113,16} &= 122,74 \text{ кмоль/ч} \end{aligned}$$

Подача циклогексанона, согласно пропорции (4)

$$\begin{aligned} 14039,04 - 100 \\ X - 0,1 \end{aligned} \quad (4)$$

Решение по пропорции (4):

$$\begin{aligned} X &= \frac{14039,04 \cdot 0,1}{100} = 14,04 \text{ кг/ч} \\ \frac{14,04 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}}{98,14} &= 0,14 \text{ кмоль/ч} \end{aligned}$$

Примеси, согласно пропорции (5):

$$\begin{aligned} 14039,04 - 100 \\ X - 0,97 \end{aligned} \quad (5)$$

Решение по пропорции (5):

$$X = \frac{14039,04 \cdot 0,97}{100} = 136,18 \text{ кг/ч}$$

По соотношению (6), определяем состав олеума:

$$\begin{aligned} 24\% - \text{олеума (SO}_3) - 0,28 \\ 76\% - \text{H}_2\text{SO}_4 - 0,72 \end{aligned}$$

Решение по соотношению (6):

$$\frac{0,3}{0,3+0,78} = 0,28 \quad (6)$$

Количество олеума + серной кислоты по формуле (7):

$$n = m \cdot c \quad (7)$$

где m – подача циклогексаноноксима, кмоль/ч;

c – мольное соотношение олеума к циклогексаноноксиму.

Результаты расчета по формуле (7):

$$122,74 \cdot 1,6 = 196,38 \text{ моль}$$

Количество олеума по формуле (8):

$$a = n \cdot 0,28 \quad (8)$$

где n – количество олеума+серной кислоты.

Результаты расчета по формуле (8):

$$196,38 \cdot 0,28 = 54,99 \text{ кмоль/ч}$$

Количество серной кислоты по формуле (9):

$$a = n \cdot 0,72 \quad (9)$$

где n – количество олеума+серной кислоты.

Результаты расчета по формуле (9):

$$196,38 \cdot 0,72 = 141,39 \text{ кмоль/ч}$$

Количество олеума в кг/ч: 5393,53 кг/ч

Количество серной кислоты в кг/ч: 13867,25 кг/ч

Серная кислота + ангидрид по формуле (10):

$$P=(k+d) \quad (10)$$

где k – количество серной кислоты;

d – количество сернистого ангидрида.

Результаты расчета по формуле (10):

$$5393,53 + 13867,25 = 19260,78 \text{ кг/ч}$$

Выход лактама, согласно пропорции (11):

$$\frac{13888,82 - 100}{X - 99,93} \quad (11)$$

Решение по пропорции (11):

$$X = \frac{13888,82 \cdot 99,93}{100} = 13879,098 \text{ кг/ч}$$
$$\frac{13879,098}{113,16} = 122,65 \text{ кмоль/ч}$$

Выход оксима, согласно пропорции (12):

$$\frac{13888,82-100}{X-0,07} \quad (12)$$

Решение по пропорции (12):

$$X = \frac{13888,82 \cdot 0,07}{100} = 9,72 \text{ кг/ч}$$
$$\frac{9,72}{113,16} = 0,086 \text{ кмоль/ч}$$

В таблице 3 представлен материальный баланс.

Таблица 3 – Материальный баланс 1 ступени перегруппировки

Приход				Расход		
Наименование	кг/ч	% масс.	кмоль/ч	Наименование	кг/ч	кмоль/ч
Циклогексаноноксим технический:	14039,04	100		Лактам технический:	14039,04	
- оксим	13888,82			- лактам	13879,1	122,65
- циклогексанон	14,04	98,93	122,74	-циклогексанон	14,04	0,14
- примеси	136,18	0,1	0,14	- примеси	136,18	
		0,97				
Олеум технический:	19260,78	100	196,2	- оксим	9,72	0,086
- серная кислота и сернистый ангидрид				Олеум технический:	19260,78	196,2
				- серная кислота и сернистый ангидрид		
Итого	33299,82			Итого	33299,82	

Вторая ступень перегруппировки

Приход циклогексаноноксима по пропорции (13):

$$16516,52 \cdot 0,15 = 2477,48 \text{ кг/ч} \quad (13)$$

$$2477,48 - 100$$

$$X - 98,93$$

Решение по пропорции (13):

$$X = \frac{2477,48 \cdot 98,93}{100} = 2450,97 \text{ кг/ч}$$

Суммарный приход циклогексаноноксима по формуле (14):

$$x = a + m \quad (14)$$

где a – приход циклогексаноноксима;

m – выход оксима на 1 ступени.

Решение по формуле (14):

$$2450,97 + 9,72 = 2460,69 \text{ кг/ч}$$

$$\frac{2460,69}{113,16} = 21,75 \text{ кмоль/ч}$$

Приход циклогексанона по пропорции (15):

$$\frac{2477,48 - 100}{X - 0,1} \quad (15)$$

Решение по пропорции (15):

$$X = \frac{2477,48 \cdot 0,1}{100} = 2,48 \text{ кг/ч}$$

Суммарный приход циклогексанона по формуле (16):

$$x = a + m \quad (16)$$

где a – приход циклогексанона на 2 ступень;

m – выход циклогексанона со 2 ступени и приход на 1.

Результат расчета по формуле (16):

$$2,48 + 14,04 = 16,52 \text{ кг/ч}$$

$$\frac{16,52}{98,14} = 0,17 \text{ кмоль/ч}$$

Приход примесей по пропорции (17):

$$2477,48 - 100 \quad (17)$$

$$X - 0,97$$

Решение по пропорции (17):

$$X = \frac{2477,48 \cdot 0,97}{100} = 24,03 \text{ кг/ч}$$

Суммарный приход примесей по формуле 18:

$$x = a + m \quad (18)$$

где a – приход примесей на 2 ступень;

m – выход примесей со 2 ступени и приход на 1.

Решение по формуле (18):

$$24,03 + 136,18 = 160,21 \text{ кг/ч}$$

Выход лактама, согласно пропорции (19):

$$\frac{2460,69 - 100}{X - 99,93} \quad (19)$$

Решение по пропорции (19):

$$X = \frac{2460,69 \cdot 99,93}{100} = 2458,97 \text{ кг/ч}$$
$$\frac{2458,97}{113,16} = 21,73 \text{ кмоль/ч}$$

Суммарный выход лактама по формуле (20):

(20)

$$x = a + m$$

где a – выход лактама на 1 ступени и приход на 2;

m – выход лактама на 2 ступени.

$$13879,1 + 2458,97 = 16338,07 \text{ кг/ч}$$

Выход циклогексаноноксида, согласно пропорции (21):

$$\begin{array}{l} 2458,97 - 100 \\ X - 0,07 \end{array} \quad (21)$$

Решение по пропорции (21):

$$X = \frac{2458,97 \cdot 0,07}{100} = 1,72 \text{ кг/ч}$$

$$\frac{1,72}{113,16} = 0,015 \text{ кмоль/ч}$$

Таблица 4 – Материальный баланс 2 ступени перегруппировки

Приход			Расход		
Наименование	кг/ч	кмоль/ч	Наименование	кг/ч	кмоль/ч
Лактам технический:	14039,04		Лактам технический:		
- лактам	13879,1	122,6	- лактам	16338,07	144,38
- циклогексанон	14,04	0,14	- оксим	1,72	0,015
- примеси	136,18		- циклогексанон	16,52	0,17
- оксим	9,72	0,09	- примеси	160,21	
- оксим	2450,97	21,75			
- циклогексанон	2,48	0,17			
- примеси	24,03				
Олеум технический:	19260,78	196,2	Олеум технический:	19260,78	196,2
- серная кислота и сернистый ангидрид			- серная кислота и сернистый ангидрид		
Итого	35777,3		Итого	35777,3	

Приведен расчет материального баланса процесса перегруппировки циклогексаноксима в капролактаме при увеличении подачи исходных реагентов на 10%. Расчет проведен отдельно по двум ступеням процесса.

2.3 Тепловой баланс процесса перегруппировки

Рассчитаем тепловой баланс реакции перегруппировки циклогексаноксима в капролактаме. Состав потока на входе в реактор приведен в таблице 3 материального баланса.

Исходная температура сырья процесса 353 К;

Температура реакционной массы на выходе составляет 375 К.

Основное уравнение энергетического баланса процесса перегруппировки по формуле (22):

$$Q_{\text{входа}} + Q_{\text{реакции}} = Q_{\text{выхода}} + Q_{\text{отвода}} + Q_{\text{потерь}}, \quad (22)$$

где $Q_{\text{входа}}$ – тепло приходящее с потоком исходных веществ, [кДж];

$Q_{\text{реакции}}$ – тепло реакции, [кДж];

$Q_{\text{отвода}}$ – тепло, отводимое хладагентом, [кДж];

$Q_{\text{выхода}}$ – тепло с уходящими продуктами, [кДж].

Поступающее на стадию перегруппировки тепло рассчитывается по формуле (23):

$$Q_{\text{вх}} = \sum C_{p,i} \cdot N_i \cdot T_{\text{входа}}, \quad (23)$$

где $C_{p,i}$ – теплоемкость компонента $\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$;

N_i – мольный поток $\frac{\text{моль}}{\text{с}}$.

Физическое тепло исходных компонентов и продуктов перегруппировки находится по формулам (24):

$$Q_i = C_{p,i} \cdot N_i \cdot T_{\text{входа}}, \quad (24)$$

Перевод потока продуктов $\frac{\text{кмоль}}{\text{ч}}$ в $\frac{\text{моль}}{\text{с}}$ осуществляется по формуле (25):

$$N_i = \frac{(N \cdot 1000)}{3600}, \quad (25)$$

Расчет количества тепла, поступившего в 1 реактор, представлен в таблице 5:

Таблица 5 - Расчет тепла, поступившего в 1 реактор

Компонент	N_i , кмоль/ч	N_i , моль/с	$C_{p,353}$, Дж/(моль*К)	Q, Вт
Ц-оксим	122,74	34,09	243,01	2924326,45
Циклогексанон	0,17	0,047	232,26	3853,43
H ₂ SO ₄ +SO ₃	196,2	54,5	146,75	2823249,875
Итого Q _{входа} :				5751429,8

Расчет количества тепла, на выходе из 1 реактора представлен в таблице б:

Таблица б - Расчет тепла, на выходе из 1 реактора и на входе во 2 реактор

Компонент	N_i , кмоль/ч	N_i , моль/с	$C_{p,353}$, Дж/(моль*К)	Q, Вт
Капролактам	122,74	34,09	243,01	2924326,45
Ц-анон	0,14	0,039	232,26	3197,52
Оксим	0,086	0,024	243,01	2058,78
Серная кислота+SO ₃	196,2	54,5	146,75	2823249,875
Итого Q _{выхода} :				5752832,63

Расчет тепла на выходе из 2 реактора представлен в таблице 7.

Таблица 7 - Расчет тепла, на выходе из 2 реактора

Компонент	N_i , кмоль/ч	N_i , моль/с	$C_{p,353}$, Дж/(моль*К)	Q, Вт
Капролактам	144,38	40,11	243,01	12385281,68
Ц-анон	0,14	0,039	232,26	3197,52
Оксим	0,015	0,0042	243,01	360,29
Серная кислота+SO ₃	196,2	54,5	146,75	2823249,875
Итого Qвыхода:				15212089,39

Рассчитаем тепло, выделяющееся в процессе реакции.

Реакция проходит по схеме (рисунок 17)

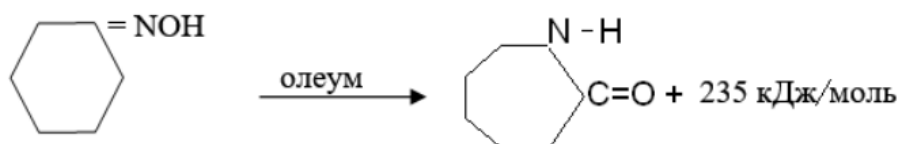


Рисунок 17 – Реакция перегруппировки

Тепло реакции рассчитывают по формуле (26):

$$Q_{\text{реакции}} = \Delta rH_i \cdot N_i \quad (26)$$

где ΔrH_i – энтальпия реакции для i -го компонента при данной температуре, кДж/моль;

N_i – мольный поток i -го компонента, моль/с.

Результаты расчета по формуле (26):

$$Q_{\text{реакции}} = 122,74 \cdot 1000 \cdot 34,07 = 4181751,8 \text{ Вт}$$

Рассчитаем тепло прихода по формуле (27):

$$Q_{\text{прихода}} = Q_{\text{реакции}} + Q_{\text{выхода}} \quad (27)$$

Результаты расчета по формуле (27):

$$Q_{\text{прихода}} = 4181751,8 + 5751429,8 = 9933181,6 \text{ Вт}$$

Найдем потери тепла, в окружающую среду по формуле (28):

$$Q_{\text{потерь}} = 0,03 \cdot Q_{\text{прихода}} \quad (28)$$

Результаты расчета по формуле (28):

$$Q_{\text{потерь}} = 0,03 \cdot 9933181,6 = 297995,45 \text{ Вт}$$

Определяем количество тепла, которое необходимо отвести из реактора по формуле (29):

$$Q_{\text{отвода}} = Q_{\text{прихода}} - Q_{\text{потерь}} - Q_{\text{выхода}} \quad (29)$$

Результаты расчета по формуле (29):

$$Q_{\text{отвода}} = 9933181,6 - 297995,45 - 5752832,63 = 3882353,5 \text{ Вт.}$$

Тепловой баланс перегруппировки представлен в таблице 8.

Таблица 8 - Тепловой баланс перегруппировки

Приход			Расход		
Поток	Вт	%	Поток	Вт	%
Тепло исходными веществами	5751429,8	56,21809057	Тепло отходящими веществами	5752832,6	56,28766108
Тепло реакции	4181751,8	43,78190943	Потери тепла в окружающую среду	297995,5	3
			Тепло, необходимое отвести	3882353,5	40,71233892
Итого	9933181,6	100		9933181,6	100

В таблице представлен расчет теплового баланса процесса перегруппировки циклогексаноноксима в капролактам при увеличении подачи исходных реагентов на 10%.

Глава 3 Расчет реактора перегруппировки

3.1 Реактор 1 ступени без увеличения подачи исходных реагентов.

V реактора 1 ступени – 5 м³

Рассчитаем плотность оксима по формуле (30):

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (30)$$

где ρ - плотность циклогексаноноксима при 100 °С – 956 кг/м³;

V – объем поданного оксима на 1 ступень, м³;

m – масса поданного оксима на 1 ступень, кг/ч.

Расход оксима на 1 ступени находим по формуле (31):

$$V = \frac{m}{\rho} \quad (31)$$

где ρ - плотность оксима при 100°С – 956 кг/м³;

m – масса поданного оксима на 1 ступень, кг/ч.

Результаты расчета по формуле (31):

$$V = \frac{12626,2}{946} = 13,35 \text{ м}^3/\text{ч}$$

Расход олеума на 1 ступени находим по формуле (32):

$$V = \frac{m}{\rho} \quad (32)$$

где ρ - плотность олеума при 100°C – 1792 кг/м³;

m – масса поданного оксима на 1 ступень, кг/ч.

Результаты расчета по формуле (32):

$$V = \frac{17510,22}{1792} = 9,8 \text{ м}^3/\text{ч}$$

Время нахождения смеси в реакторе 1 ступени рассчитывается по формуле (33):

$$t = \frac{V_p}{V} \quad (33)$$

где V_p – объем реактора 1 ступени;

V – объем смеси, поданной в реактор.

Результаты расчета по формуле (33):

$$t = \frac{5}{23,15} = 0,22 \text{ ч}$$

Время пребывания реакционной смеси в реакторе 1 ступени без увеличения подачи исходных реагентов составляет 0,22 ч.

3.2 Реактор 1 ступени с увеличением подачи исходных реагентов на 10%

При 132000 т/год, подача циклогексаноноксима составляет 16516,52 кг/ч.

V реактора 1 ступени – 5 м³.

Находим сколько всего подается оксима на 1 ступень согласно пропорции (34):

$$\frac{16516,52 - 100}{X - 85} \quad (34)$$

Результаты расчета по пропорции (34):

$$X = \frac{16516,52 \cdot 85}{100} = 14039,04 \text{ кг/ч}$$

Рассчитаем плотность оксима по формуле (35):

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (35)$$

где ρ циклогексаноноксима при 100 °С – 946 кг/м³;

V – объем поданного оксима на 1 ступень, м³;

m – масса поданного оксима на 1 ступень, кг/ч.

Расход оксима на 1 ступени находим по формуле (36):

$$V = \frac{m}{\rho} \quad (36)$$

где ρ - плотность оксима при 100°С – 956 кг/м³;

m – масса поданного оксима на 1 ступень, кг/ч.

Результаты расчета по формуле (36):

$$V = \frac{14039,04}{946} = 14,84 \text{ м}^3/\text{ч}$$

Расход олеума на 1 ступени находим по формуле (37):

$$V = \frac{m}{\rho} \quad (37)$$

где ρ - плотность олеума при 100°C – 1792 кг/м³;

m – масса поданного оксима на 1 ступень, кг/ч.

Результаты расчета по формуле (37):

$$V = \frac{19260,78}{1792} = 10,75 \text{ м}^3/\text{ч}$$

Время нахождения смеси в реакторе 1 ступени рассчитывается по формуле (38):

$$t = \frac{V_p}{V} \quad (38)$$

где V_p – объем реактора 1 ступени;

V – объем смеси, поданной в реактор.

Результаты расчета по формуле (38):

$$t = \frac{5}{25,59} = 0,19 \text{ ч}$$

Время пребывания реакционной смеси в реакторе 1 ступени с увеличением подачи исходных реагентов составляет 0,19 ч.

3.3 Реактор 2 ступени с увеличением подачи исходных реагентов на 10%

V реактора 2 ступени – 6,3 м³

Находим сколько всего подается оксима на 2 ступень согласно пропорции (39):

$$\frac{16516,52 - 100}{X - 15} \quad (39)$$

Результаты расчета по пропорции (39):

$$X = \frac{16516,52 \cdot 15}{100} = 2477,48 \text{ кг/ч}$$

Расход оксима на 2 ступени находим по формуле (40):

$$V = \frac{m}{\rho} \quad (40)$$

где ρ циклогексаноноксима при 100 °С – 946 кг/м³;

m – масса поданного оксима на 2 ступень, кг/ч.

Результаты расчета по формуле (40):

$$V = \frac{2477,48}{946} = 2,62 \text{ м}^3/\text{ч}$$

Расход капролактама на 2 ступени находим по формуле (41):

$$V = \frac{m}{\rho} \quad (41)$$

где ρ – плотность лактама при 100°C - 998 кг/м³;

m – масса поданного лактама, кг/ч

Результаты расчета по формуле (41):

$$V = \frac{14039,04}{998} = 14,07 \text{ м}^3/\text{ч}$$

Расход олеума на 2 ступени находим по формуле (42):

$$V = \frac{m}{\rho} \quad (42)$$

где ρ олеума при 100 °С – 1792 кг/м³;

m – масса поданного олеума на 2 ступень, кг/ч.

Результаты расчета по формуле (42):

$$V = \frac{19260,78}{1792} = 10,75 \text{ м}^3/\text{ч}$$

Время нахождения смеси в реакторе 2 ступени рассчитывается по формуле (43):

$$t = \frac{V_p}{V} \quad (43)$$

где V_p – объем реактора 2 ступени;

V – объем смеси, поданной в реактор.

Результаты расчета по формуле (43):

$$t = \frac{6,3}{27,44} = 0,23 \text{ ч}$$

На основании данных расчетов, определили, как изменяется время пребывания реакционной смеси в реакторе, при увеличении подачи исходных реагентов на 10 %.

Построим график зависимости константы скорости реакции от температуры (рисунок 17), по значениям из таблицы 9 [4].

Таблица 9 – Зависимость константы скорости от температуры

Т,К	$K_{с, \text{мин}}^{-1}$
298,15	0,308
303,15	0,660
318,15	1,920

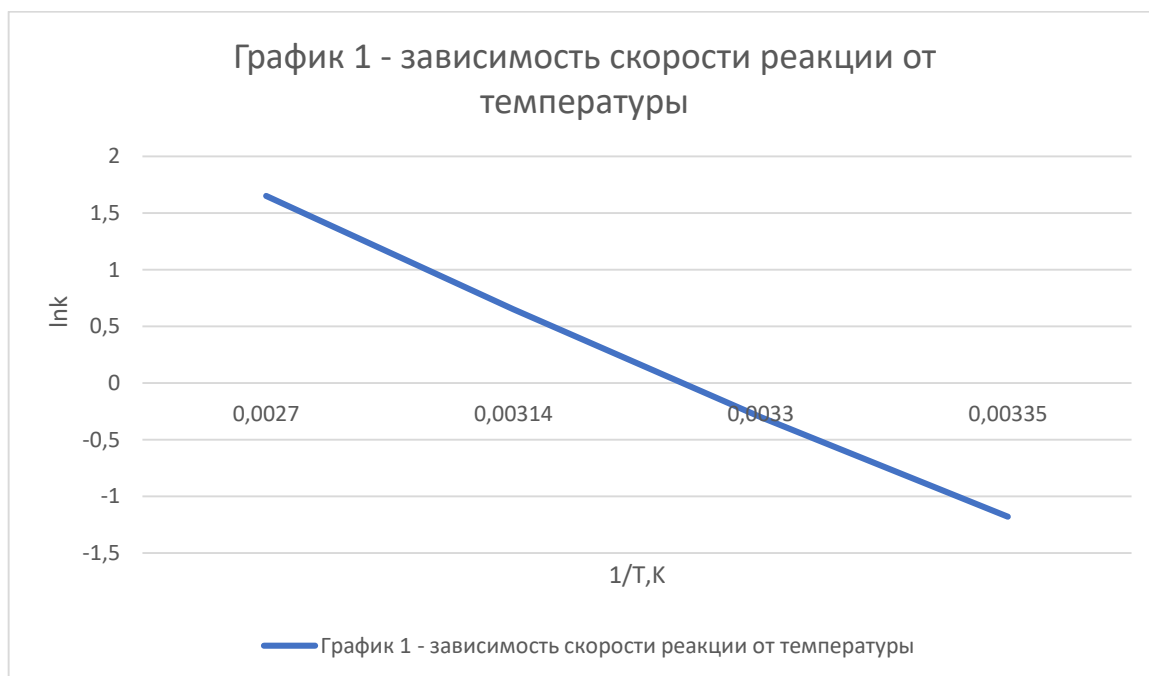


Рисунок 17 – Зависимость скорости реакции от температуры

Определим логарифм константы скорости реактора при температуре 373,2 К. Для этого по оси 1/T поднимаемся до графика и находим соответствующее значение логарифма:

$$\ln k = 1,65$$

Находим константу скорости реактора по формуле (44):

$$k = e^{\ln k} \quad (44)$$

где $\ln k$ – значение на графике.

Результаты расчета по формуле (44):

$$k = 5,2 \text{ мин}^{-1}$$

Определяем продолжительность реакции по формуле (45):

$$\tau = \frac{1}{k} \cdot \ln \frac{C_0}{(1 - 0,9993) \cdot C_0} \quad (45)$$

где C_0 – начальная концентрация циклогексаноноксима.

Результаты расчета по формуле (45):

$$\tau = 1,39 \text{ мин} = 0,023 \text{ ч}$$

Вывод: по данному значению можно сказать, что установка справится с увеличением исходных реагентов на 10%, так как время реакции в реакторе не превышает времени пребывания реагентов при увеличении подачи реагентов.

3.4 Расчет насоса

Необходимые характеристики насоса 1 ступени перегруппировки представлены в таблице 10 [5].

Таблица 10 – Основные характеристики насоса

Номер позиции по схеме	Наименование оборудования или технических устройств	Количество	Материал, способы защиты	Техническая характеристика
1/22 _{6,8,9}	Насос центробежный	3	X18H12M2ТЛ	Тип СРК –С1 200 –315 Q=500 м ³ /ч Н=25 м вод. ст., Т=100 °С, ρ= 1400 кг/м ³ электродвигатель KD1315SB N =110 кВт, n=1485 об/мин. Исполнение электродвигателя – взрывозащищенное Среда: перегруппированный продукт

Рассчитаем кратность циркуляции насосов по формуле 46, для реактора без увеличения подачи исходных реагентов и с увеличением, соответственно:

$$k = \frac{2 \cdot 500}{V_0} \quad (46)$$

где V_0 – общий расход реагентов.

Результаты расчета по формуле (46):

$$\frac{2 \cdot 500}{23,15} = 43,2$$

$$\frac{2 \cdot 500}{25,59} = 39,08$$

Исходя из расчетов кратности циркуляции, можно сделать вывод, что установленные на 1 ступени перегруппировки циклогексанооксида в капролактаме насосы справятся со своей задачей: при увеличении подачи исходных реагентов на 10% предельная кратность циркуляции несколько снизится, но не более, чем на 10%.

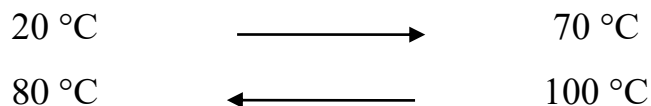
3.5 Расчет пластинчатого теплообменника

Рассчитаем пластинчатый теплообменник, необходимый для охлаждения сырья, подаваемого в реактор перегруппировки 1/24.

Исходные данные:

- начальная температура холодного теплоносителя (вода) $t_{X1} = 20^\circ\text{C}$;
- конечная температура холодного теплоносителя (вода) $t_{X2} = 70^\circ\text{C}$;
- начальная температура горячего теплоносителя $t_{Г1} = 100^\circ\text{C}$;
- конечная температура горячего теплоносителя $t_{Г2} = 80^\circ\text{C}$.

Схема теплообмена:



Необходимая поверхность теплопередачи, рассчитывается по формуле (47):

$$F = \frac{Q}{K \cdot \Delta t_{\text{cp}}}, \quad (47)$$

где Q – тепловая нагрузка на аппарат, Дж/с;

K – коэффициент теплопередачи, Дж/с·м²·К;

Δt_{cp} – средняя разность температур теплоносителей.

Тепловая нагрузка по формуле (48):

$$Q = Q_{\text{отв}}, \quad (48)$$

где $Q = 1941176,8$ Вт.

Средняя разность температур:

- начальная температура холодного теплоносителя (вода) $t_{X1} = 20^\circ\text{C}$;
- конечная температура холодного теплоносителя (вода) $t_{X2} = 70^\circ\text{C}$;
- начальная температура горячего теплоносителя $t_{Г1} = 100^\circ\text{C}$;
- конечная температура горячего теплоносителя $t_{Г2} = 80^\circ\text{C}$.

По схеме теплообмена:

$$\Delta t_M = 100 - 70 = 30^\circ\text{C},$$

$$\Delta t_6 = 80 - 20 = 60^\circ\text{C}.$$

Средняя разность температур по формуле (49):

$$\Delta t_{\text{cp}} = \frac{60 - 30}{2,3 \cdot \lg \frac{60}{30}} = 43,3^\circ\text{C} \quad (49)$$

Так как планируем использовать пластинчатый теплообменник, то нужно определить значение греющих ходов и значение среды, которую нагревают.

Соотношение ходов для горячего теплоносителя X_1 и холодного X_2 рассчитываем по формуле (50):

$$\frac{X_1}{X_2} = \left(\frac{G_{\text{гр}}}{G_{\text{нагр}}} \right)^{0,636} \cdot \left(\frac{\Delta P_{\text{гр}}}{\Delta P_{\text{нагр}}} \right) \cdot \frac{1000 - t_{\text{cp}}^{\text{нагр}}}{1000 - t_{\text{cp}}^{\text{гр}}}, \quad (50)$$

где $\frac{\Delta P_{гр}}{\Delta P_{нагр}}$ – соотношение давления греющего и нагреваемого потоков;

$\frac{\Delta G_{гр}}{\Delta G_{нагр}}$ – соотношение расходов теплоносителей.

Результаты расчета по формуле (50):

$$\frac{X_1}{X_2} = \left(\frac{33299,82}{9810} \right)^{0,636} \cdot \left(\frac{40}{100} \right)^{0,364} \cdot \frac{1000 - 90}{1000 - 45} = 1,38$$

Полученное значение меньше двух, что означает: наиболее эффективной будет симметричная конструкция.

Требуемое количество каналов по нагреваемому продукту находим по формуле (51):

$$m_{гр} = \frac{G_1}{w_{опт} \cdot f_k \cdot \rho_1 \cdot 3600} \quad (51)$$

где $G_{нагр}$ – расход теплоносителя;

$W_{опт}$ – оптимальная скорость потока теплоносителя = 0,4 м/с;

f_k – живое сечение одного межпластинчатого канала = 0,00245.

Результаты расчета по формуле (51):

$$m_{гр} = \frac{33299,82}{0,4 \cdot 0,00245 \cdot 10^3 \cdot 3600} = 9,44$$

Компоновка пластинчатого теплообменника симметричная, т. е. $m_{гр} = m_{нагр}$. Общее живое сечение каналов в пакете по ходу греющей и нагреваемой воды рассчитываем по формуле (52): $f_{гр} = f_{нагр}$. ($m_{гр}$ принимаем равным 20)

$$f_{\text{гр}} = f_{\text{нагр}} = 9,44 \cdot 0,00245 = 0,02313 \text{ м}^2 \quad (52)$$

Фактические скорости, рассчитаем по формуле (53):

$$w_{\text{гр}} = \frac{G_1}{3600 \cdot f_{\text{гр}} \cdot \rho_1} \quad (53)$$

Результаты расчета по формуле (53):

$$w_{\text{гр}} = \frac{33299,82}{3600 \cdot 0,02313 \cdot 946} = 0,505 \text{ м/с}$$

$$m_{\text{нагр}} = \frac{9810}{3600 \cdot 0,019355 \cdot 994} = 0,142 \text{ м/с}$$

Коэффициент теплоотдачи от греющего продукта к стенке, по формуле (54):

Коэффициент теплоотдачи от греющего продукта к стенке пластины принимаем $A = 0,492$.

$$\alpha_1 = 1,16A(23000 + 283t_{1\text{ср}} - 0,63t_{1\text{ср}}^2)w_{\text{гр}}^{0,73} \quad (54)$$

Результаты расчета по формуле (54):

$$\alpha_1 = 1,16 \cdot 0,492 \cdot (23000 + 283 \cdot 90 - 0,63 \cdot 90^2) \cdot 0,505^{0,73}$$

$$= 15342,16$$

Коэффициент теплоотдачи от стенки к воде по формуле (54):

$$\alpha_1 = 1,16 \cdot 0,492 \cdot (23000 + 283 \cdot 45 - 0,63 \cdot 45^2) \cdot 0,505^{0,73} = 12190,82$$

Коэффициент теплопередачи, рассчитаем по формуле (55):

$$k = \frac{\beta}{\frac{1}{\alpha_1} + \frac{1}{\alpha_2} + \frac{\delta_{ст}}{\lambda_{ст}}} \quad (55)$$

где $\beta = 0,8$ – коэффициент, зависящий от загрязнений;

$\lambda_{ст} = 57,6$ кДж/ч·м·°С при толщине $\sigma_{ст} = 1$ мм.

Результаты расчета по формуле (55):

$$k = \frac{0,8}{\frac{1}{15342,16} + \frac{1}{12190,82} + \frac{0,001}{57,6}} = 4861,16 \text{ Вт}/(\text{м}^2\text{оС})$$

Определим площадь теплообмена по формуле (56):

$$F = \frac{Q_{отв}}{k \cdot \Delta t} \quad (56)$$

где $\Delta t_{ср}$ - средний температурный напор, °С;

k - коэффициент теплоотдачи.

Результаты расчета по формуле (56):

$$F_{тр} = \frac{1941176,8}{4861,16 \cdot 43,3} = 9,22 \text{ м}^2$$

Количество ходов в теплообменнике рассчитывается по формуле (57):

$$X = \frac{F_{тр} + f_{пл}}{2mf_{пл}} \quad (57)$$

Результаты расчета по формуле (57):

$$X = \frac{9,22 + 0,6}{2 \cdot 9,44 \cdot 0,6} = 0,87 \approx 1$$

Принимаем 1 ход в пластинчатом теплообменнике.

Действительная поверхность нагрева всего теплообменника определяется по формуле (58):

$$F = (2m \cdot X - 1)f_{пл}, \text{ м}^2 \quad (58)$$

Результаты расчета по формуле (58):

$$F = (2 \cdot 9,44 \cdot 1 - 1) \cdot 0,6 = 10,73 \text{ м}^2$$

Выбираем пластинчатый теплообменник исполнения 1 согласно ГОСТ 15518-83 [3].

Основные размеры выбранного аппарата:

- поверхность теплообмена составляет 16 м²;
- поверхность обмена пластины 0,6 м²;
- число пластин 30;
- габаритные размеры L×B×H = 495×750×1800 мм.

Заключение

В выпускной квалификационной работе был изучен процесс двухступенчатой изомеризация циклогексаноноксима в капролактам на ПАО «КуйбышевАзот».

Производительность установки увеличена на 10%, составила 132 000 тонн в год. Показано, что технологическая схема двухступенчатой перегруппировки экономически выгодна.

В выпускной квалификационной работе проведен расчет материального баланса для двух реакторов двуступенчатой изомеризации циклогесаноноксима в капролактам, для исходной подачи реагентов, а также при увеличении на 10%.

Рассчитан тепловой баланс процесса получения капролактама путем изомеризации циклогексаноноксима.

Рассчитано время пребывания реакционной смеси в реакторе при существующей производительности и ее увеличении.

В выпускной квалификационной работе рассмотрена работа вспомогательного оборудования при увеличении производительности установки.

Выполнены расчеты теплообменного аппарата, расположенного в циркуляционном контуре первой ступени изомеризации, и кратности циркуляции реакционной смеси, обеспечиваемой насосом.

Сделан вывод о возможности работы реактора, теплообменника и насоса при увеличении подачи исходных реагентов.

На основе проведенных расчетов можно сказать, что увеличение подачи реагентов будет выгодно для установки, так как на выходе будет производиться больший объем продукта, за меньший промежуток времени.

Список используемой литературы и используемых источников

1. А.С. Бадриан, Ф.Г. Кокоулин, В.И. Овчинников и др. Производство капролактама/ Под ред. В.И. Овчинникова и В.Р. Ручинского. М., «Химия», 1977.
2. Кинетика и механизм Бекмановской перегруппировки [Электронный ресурс] URL: <https://www.uspkhim.ru/RCR1583pdf> (дата обращения 15.05.2023).
3. ГОСТ 15518-83 «Аппараты теплообменные пластинчатые» [Электронный ресурс] URL: <https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293776/4293776075.pdf> (дата обращения 20.05.2023)
4. Краткий справочник физико-химических величин. Под редакцией <https://cloud.mail.ru/public/DY2J/AWMNr19dXK>. П. Мищенко и А.А. Равделя, Л.: Химия, 1974 г. – 200 стр
5. Куйбышевазот «Производство капролактама» [Электронный ресурс] URL: <https://epolymer.ru/supplier/kuybyshevazot> (дата обращения 15.04.2023).
6. Овчинников В.И., Ручинский В.Р. «Производство капролактама». М., Издательство «Химия», 1977г.;
7. Основы химии и технологии химических волокон. В двух томах. Том 2- Роговин З.А. - 1974 год.
8. Патент РФ 1022967. Способ выделения капролактама. Городецкий И.Я. Васин А.А. Костанян А.Е. и др. Оpubл. 15.06.1983.
9. Патент РФ 2035453. Способ получения лактама бекмановской перегруппировкой оксима. Ливен В.А., Герасименко В.И. Худошин В.В. и др. Акционерное общество "Куйбышевазот" Оpubл. 20.05.1995.
10. Патент РФ 2035453. Способ получения лактама Бекмановской перегруппировкой оксима. Ливен В.А. Герасименко В.И. Худошин В.В. и др. Оpubл. 20.05.1995.

11. Патент РФ 584004. Способ выделения капролактама. Мерман С.М. Линева В.А. и др. Опубл. 15.06.1999
12. Патент РФ 712023. Способ выделения капролактама. Вилем Д.В. Райлер Г. СТАМИКАРБОН В.В. (ФИРМА). Опубл. 25.01.1980.
13. Патент РФ S07D201/08. Способ выделения капролактама. Леконт Ф. Родиа Ш. Опубл. 10.11.2010.
14. Постоянный технологический регламент ТР-24 получения Капролактама цеха № 24 производства капролактама ПАО «КуйбышевАзот», г. Тольятти, 2020.
15. Постоянный технологический регламент ТР-37 получения Капролактама цеха № 37 производства капролактама ПАО «КуйбышевАзот», г. Тольятти, 2013.
16. Чичибабин А. Е. Основные начала органической химии. М., Госхимиздат, 1963.
17. Martynenko E., Glazko I. Cyclohexanone in the production of caprolactam. Problems and solutions, october 2016. 2513-2521
18. Rahmaniana, N. Naderi, S. Supuk, E. Abbas, R. Hassanpour, A. Urea Finishing Process: Prilling versus Granulation [Текст] / N. Rahmaniana, S. Naderi, E. Supuk, R. Abbas, A. Hassanpour // Procedia Engineering. - 2015. - № 105. - pp. 50 – 68.
19. Maxwel, G. Synthetic Nitrogen Products: A Practical Guide to the Products and Processes [Текст] / G. Maxwel // Plenum Publishers. - 2017. - 112 p
20. Properties of anionic polymerized ϵ -caprolactam in the presence of carbon nanotubes [Электронный ресурс] URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/app.24568> (дата обращения 15.04.2023).
21. E-Caprolactam: new by-product free synthesis routes: Catalysis Reviews: Vol 43, No 4 [Электронный ресурс] URL: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1081/CR-120001808> (дата обращения 15.04.2023).