

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

(направленность (профиль))

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА (БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА)

на тему Оптимизация технологии оксимирования в производстве капролактама

Обучающийся

И.В. Соловцова

(Инициалы Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

доцент Ю.В.Чариков

(ученая степень (при наличии), ученое звание (при наличии), Инициалы Фамилия)

Тольятти 2023

Аннотация

Бакалаврскую работу выполнила: Соловцова И.В.

Тема работы: Оптимизация технологии оксимирования в производстве капролактама.

Научный руководитель: Чариков Ю.В.

Работа состоит из 54 страниц, 17 таблиц и 22 иллюстраций. Представлена технологическая схема и ее описание. Составлен расчет материального и теплового баланса реактора и подобрано вспомогательное оборудование «процесса оксимирования циклогексанона в производстве капролактама» [25].

Объектом исследования является предприятие ПАО «КуйбышевАзот», производство капролактама

Цель бакалаврской работы – это повышение стоимости побочных продуктов в производстве капролактама на предприятии ПАО «КуйбышевАзот».

При проведении процесса оксимирования циклогексанона образуется побочный продукт сульфат аммония, он является востребованным удобрением, но имеет недостаток, низкую массовую долю связанного азота. Причиной его образования является использование гидроксиламин сульфата в качестве сырья процесса оксимирования, более перспективным сырьем для этого процесса является нитрат гидроксилamina, его применение позволит получить в качестве побочного продукта оксимирования более ценное удобрение, сульфат-нитрат аммония.

Содержание

Введение.....	4
1 Теоретическая часть.....	5
1.1 Способы получения капролактама.....	5
1.1.1 Получение капролактама из циклогексанона.....	5
1.1.2 Метод фотохимического нитрозирования циклогексана.....	8
1.1.3 Получение капролактама из толуола.....	10
1.1.4 Способ получения циклогексаноноксима с образованием аммиачной селитры.....	12
1.2 Патентный поиск.....	13
1.3 Получение раствора гидроксиламина нитрата в промышленности	18
2 Технологическая часть	20
2.1 Общая характеристика производства.....	20
2.2 Технологическая схема процесса оксимирования циклогексанона.....	20
2.3 Характеристика выпускаемой продукции, исходного сырья, вспомогательных материалов	24
2.4 Обоснование способа оптимизации технологии перегруппировки.....	28
3 Расчетная часть.....	31
3.1 Материальный баланс реактора.....	31
3.2 Тепловой баланс реактора.....	37
3.3 Материальный баланс проектируемой установки	40
3.4 Технологический расчет реактора.....	42
3.4.1 Расчет площади поверхности и геометрических размеров наружного змеевика.....	45
3.4.2 Расчет мощности мешалки	47
Заключение	51
Список используемой литературы и используемых источников.....	52

Введение

Капролакта́м является ценным мономером, используемым для получения полиамидов. Исходным сырьем для его синтеза являются ароматические углеводороды и неорганические реагенты.

Технологический процесс представляет собой сложную цепочку превращений, включающую стадию синтеза очистки сырьевых компонентов, получения ряда полупродуктов, непосредственный синтез капролактама и его многоступенчатую очистку.

На стадии оксимирования получают побочный продукт сульфат аммония. Существует возможность получения более дорогостоящего побочного продукта путем перехода на другой сырьевой компонент.

Гидроксиламин сульфат можно частично заменить гидроксиламин нитратом. В результате может быть получен продукт, имеющий более высокую стоимость и потребительские свойства. При этом качество и выход основного продукта не изменится.

Целью данной работы является повышение стоимости побочных продуктов в производстве капролактама на предприятии ПАО «КуйбышевАзот».

Актуальность темы обусловлена развитием сельскохозяйственного производства и повышением требования потребителей к характеристикам азотных удобрений.

Для выполнения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Рассмотреть способы получения капролактама;
2. Подобрать способ оптимизации для установки оксимирования циклогексанона;
3. Выполнить расчетную часть технологического процесса и основного аппарата.

1 Теоретическая часть

1.1 Способы получения капролактама

1.1.1 Получение капролактама из циклогексанона

Получение капролактама из циклогексанона является основным методом. Сущность данного процесса заключается в оксимировании циклогексанона гидроксиламином в циклогексаноноксим и лактамизации оксима. Такой процесс называется Бекмановская перегруппировка, как показано ниже на рисунке 1:

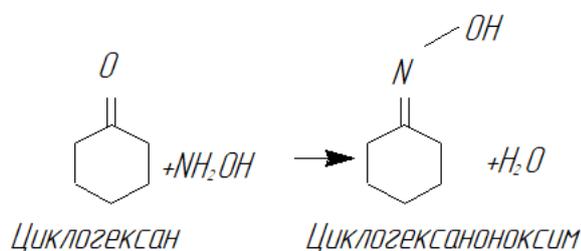


Рисунок 1 – Бекмановская перегруппировка

Перегруппировка Бекмана (лактамация) протекает при температуре 80 °С, где присутствует катализатор олеума, который впоследствии образует капролактама, как показано на рисунке 2.

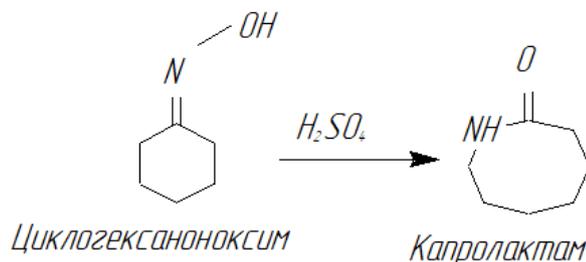


Рисунок 2 – Перегруппировка Бекмана в присутствии олеума

«При получении циклогексанона через анилин, сначала нитрованием бензола получают нитробензол; восстановлением (гидрированием) нитробензола производят анилин; гидрированием анилина получают циклогексиламин; гидролизом циклогексиламина синтезируют циклогексанол. Циклогексанол окисляют в циклогексанон»[4]. Рисунок 5.

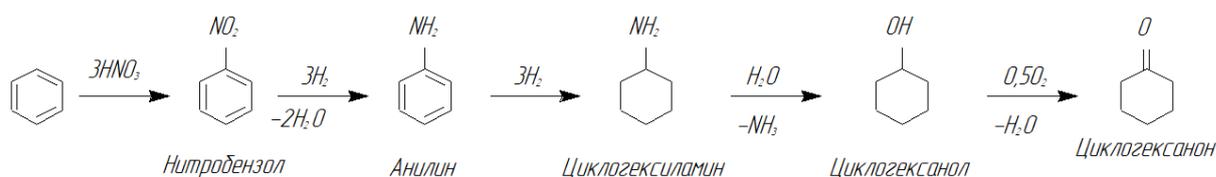


Рисунок 5 – Получение циклогексанона через анилин

«Впервые капролактамы были получены из фенола, но теперь более экономичным является синтез из циклогексана, так как метод состоит из меньшего количества технологических стадий. Сравнительная себестоимость капролактама из фенола, циклогексана и анилина составляет 1 : 0,85 : 1,35» [4].

Описание технологической схемы получения капролактама из циклогексанона можно разбить на следующие стадии:

- 1 стадия – оксимирование циклогексанона в оксим циклогексанона.
- 2 стадия – бекмановская перегруппировка.
- 3 стадия – нейтрализация реакционной массы аммиачной водой с образованием лактама и сульфата аммония.
- 4 стадия – разделение смешанного объема. Здесь происходит отделение сульфата аммония от масла лактама.
- 5 стадия – экстракция лактама.
- 6 стадия – вакуумная дистилляция лактама.

1.1.2 Метод фотохимического нитрозирования циклогексана

«Промышленный интерес представляет метод фотохимического нитрозирования циклогексана нитрозилхлоридом NOCl. Этот метод является общим для получения лактамов. Взаимодействие циклогексана с нитрозилхлоридом при 0 – 30 °С приводит к образованию циклогексаноноксим гидрохлорида, лактамизацией которого в присутствии олеума при 80 °С получают капролактam»[19]. Рисунок 6.

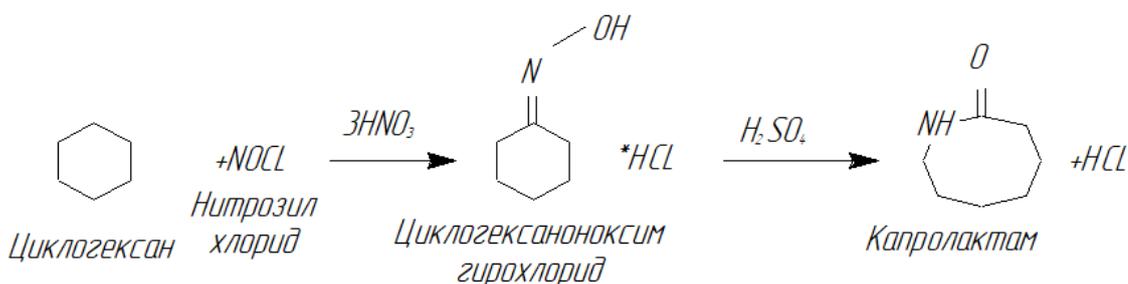


Рисунок 6 – Метод фотохимического нитрозирования циклогексана нитрозилхлоридом NOCl

«Процесс протекает по радикально-цепному механизму: зарождение цепи происходит при гомолитическом распаде молекулы нитрозилхлорида на хлор и нитрозил радикалы» [9]. Рисунок 7.



Рисунок 7 – Распад молекулы нитрозилхлорида

Рисунок 8 показывает, как молекула циклогексана начинает свое взаимодействие с радикалом хлора и образуется радикал циклогексил:

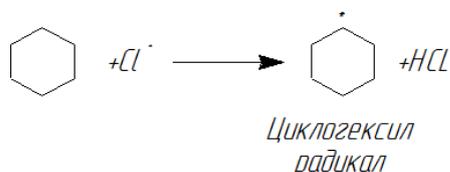


Рисунок 8 – Образование радикала циклогексила

Радикал циклогексила начинает свое взаимодействие с радикалом нитрата и образуется нитрозоциклогексан (Рисунок 9):

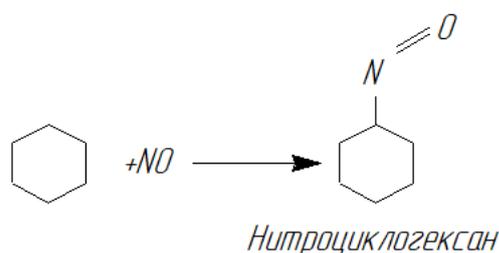


Рисунок 9 – Образование нитрозоциклогексана

Далее из нитрозоциклогексана с помощью перегруппировки Бекмана получают циклогексаноноксим (Рисунок 10):

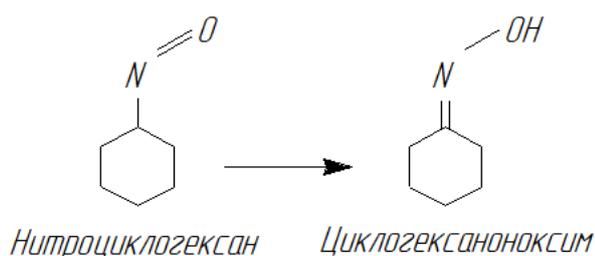


Рисунок 10 – Получение циклогексаноноксима из нитрозоциклогексана

«Циклогексаноноксим взаимодействует с HCl с образованием циклогексаноноксим гидрохлорида, после чего лактамизацией получают капролактam» [8]. (Рисунок 11):

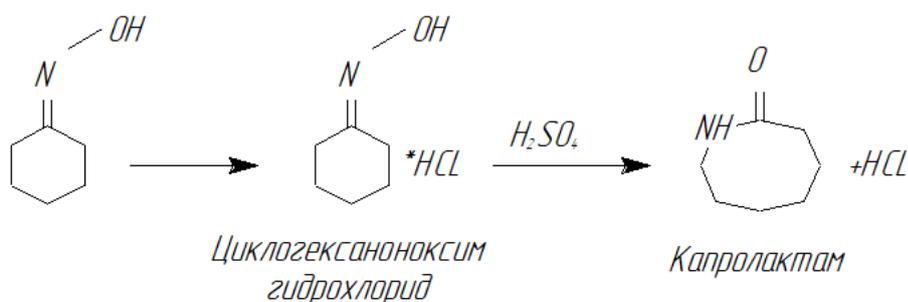


Рисунок 11 – Лактамизация в капролактam через циклогексаноноксим гидрохлорид

1.1.3 Получение капролактама из толуола

Еще один способ получения капролактама, который широко применяется во многих производствах (Рисунок 12). Получение капролактама можно разделить на следующие стадии:

«1 стадия – происходит окисление толуола до бензойной кислоты. 2 стадия – гидрирование бензойной кислоты в циклогексанкарбоновую кислоту в присутствии катализатора. 3 стадия – обработка циклогексанкарбоновой кислоты с помощью нитрозилсерной кислоты» [16]:

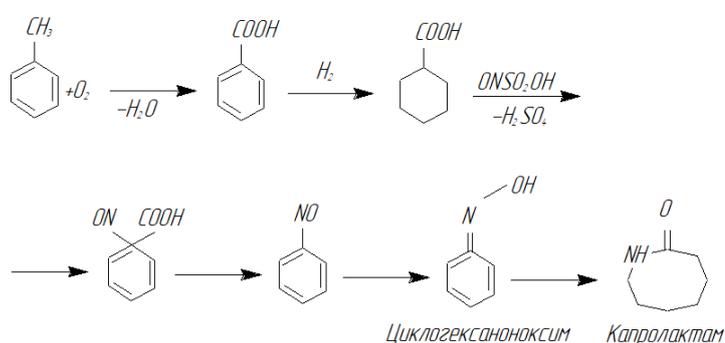


Рисунок 12 – Получение капролактама из толуола

При такой организации процесса течение реакции происходит в последовательном порядке. Такой способ является не совсем удобным, так как продукт получается не чистым и нуждается в дальнейшей очистке от примесей. Конверсия толуола в капролактam составляет 70 %.

В присутствии катализатора можно восстановить нитроциклогексан в оксим циклогексанона при помощи введения в состав смеси водорода (Рисунок 13).

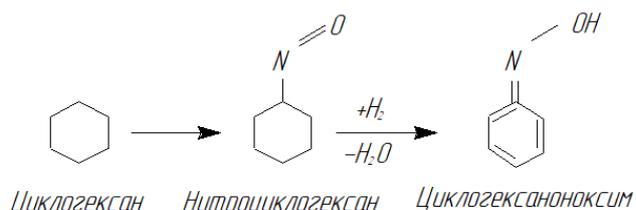


Рисунок 13 – Восстановление нитроциклогексана в оксим циклогексанона

В качестве катализатора используют цинк, медь, хром. Реже всего применяют палладий или платину. Процесс восстановления проходит при 130 - 150 °С под давлением 120 атм. На выходе оксим циклогексанона составляет 55-60%. В разных источниках описывается такой метод получения капролактама с различными модификационными стадиями. За счет усовершенствования способа было выявлено, что на выходе можно получить готовый продукт до 90%, за счет добавления жидкого аммиака и медного катализатора. Процесс восстановления должен проходить при 140-160 °С под давлением 160 - 200 атм.

Главную роль в восстановлении нитроциклогексана в оксим циклогексанона играют добавки сульфитов или сульфидов. В некоторых модификациях технологии восстановление проводят с помощью сероводорода. Среда должна быть кислой для проведения восстановления. После реакций с помощью бекмановской перегруппировки получают капролактамы.

По рисунку 14 циклогексанол, а отсюда и капролактамы и адипиновая кислота, могут быть получены из циклогексана через монохлоргексан.

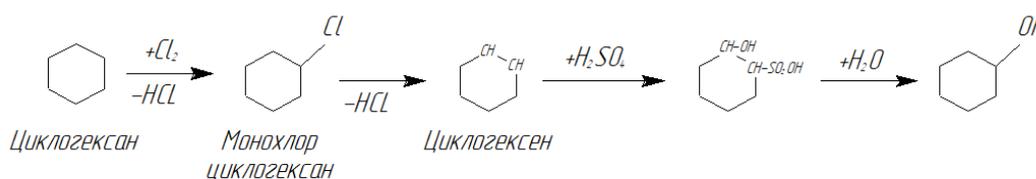


Рисунок 14 – Получение из циклогексана через монохлоргексан

Монохлорциклогексан получают с помощью фотохлорирования циклогексана при низкой температуре 35 - 40 °С. При дегидрохлорировании монохлорциклогексана образуется циклогексан, который гидратируется 85%-ной серной кислотой при 25 °С. Получаемый циклогексилсульфат гидролизуют водой в циклогексанол. При таком способе получения циклогексанола выделяется в количестве 80 %.

1.1.4 Способ получения циклогексаноноксима с образованием аммиачной селитры

«В литературных источниках существует информация об организации процесса получения циклогексаноноксима с участием гидросиламин нитрата» [26, 28].

На рисунке 15 показана структурная химическая формула гидросиламина нитрата.

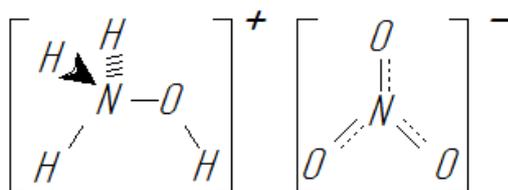


Рисунок 15 – Химическая формула гидросиламин нитрата

На рисунке 16 представлена возможная схема данного процесса.

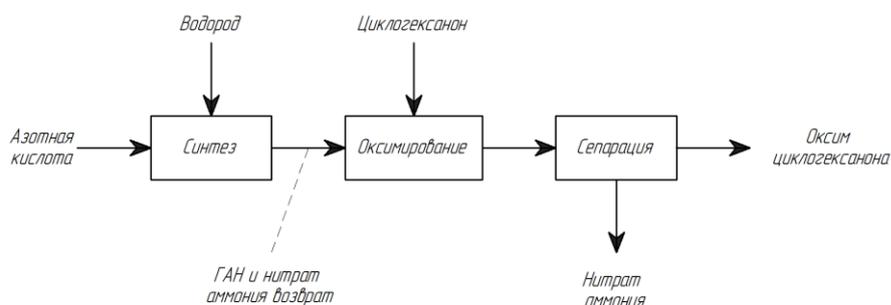


Рисунок 16 – Процесс проведения оксимирования с участием гидросиламин нитрата

Здесь его получают каталитическим способом, путем добавления водорода и азотной кислоты на стадию оксимирования. Преимуществом такого процесса является то, что образуется не только циклогексанон оксим, но и аммиачная селитра, которая применяется в качестве удобрения.

Гидросиламин нитрат применяется в химической промышленности в форме водного раствора, в качестве восстановителя, аналитического реагента

и промежуточного химического соединения. ГАН в твердом виде был изучен на предприятии ПАО «КуйбышевАзот» в центральной заводской лаборатории (ЦЗЛ).

При проведении лабораторных испытаний были выявлены особенности безопасного обращения и использования гидроксилamina нитрата:

–Хранить ГАН разрешено, только в разбавленном виде;

–Хранение низкой концентрации ГАН разрешается только при низких температурах не более двух лет. Если хранить такой раствор более длительный период, есть возможность возникновения взрыва, так как со временем происходит его испарение.

Лабораторные испытания подтверждают применимость гидроксилamin нитрата для синтеза циклогексанон оксима.

1.2 Патентный поиск

Был проведен патентный обзор в области способов оксимирования циклогексанона, применяемых как в России, так и в других странах. В таблице 1 представлены данные о патентах на изобретения, которые были найдены, а также их аналоги.

Таблица 1 – Патентный поиск

Номер документа	Название документа	Обладатель патента	Имя изобретателя
2	3	4	5
Патент Российской Федерации 23179777 Заявка №2006101349/04 17.01.2006 г.	«Установка оксимирования циклогексанона в производстве капролактама»	«Открытое Акционерное Общество "КуйбышевАзот"»	Болдырев А.П. Огарков А.А. Ардамаков С.В. Лебедев П.В. Рюмин А.Н.

Продолжение таблицы 1

Авторское свидетельство 1740371 Заявка: № 4657975 02.03.1989 г.	Способ получения циклогексаноноксима	Институт проблем механики АН СССР	Виноградов С. В. Подерягин В. С. Мартынов Ю. В. Зимин Ю. В. Меркушев В. Т. Красильник В. Н. Кодаченко Е. А.
Авторское свидетельство 118822 Заявка: № 364420 10.08.1948 г.	Способы получения капролактама	-	Варшавский С.Л. Кофман Л.П.
Авторское свидетельство 1736974 Заявка: №4812438 0.4.09.1990 г.	Способ управления процессом получения оксима циклогексанола	Черкасское производственное объединение "Азот"	Линев В.А. Подерягин В.С. Бахмуrow В.Н. Куклев А.М. Мухинский В.Д. Андросов Е.В.
Патент Российской Федерации 2366651 Заявка : №2007145679/04 10.12.2007 г.	Способ управления производством капролактама	ОАО "КуйбышевАзот"	Болдырев А.П. Огарков А.А. Герасименко В.И. Ардамаков С.В. Болдырев А.П.
Патент Российской Федерации 2114826 Заявка: №94026080/04 18.07.1994 г.	Способы очистки ξ капролактама	ДСМ Н.В. (NL)	Марселлин П. Г. Т., Т. А. Ван Дер Кнап, Йоханнес Ф. Х.
Патент Российской Федерации 2043340 Заявка №5041538/04 01.04.1992 г.	Способ управления процессом получения капролактама	Акционерное общество "КуйбышевАзот"	Герасименко В.И. Худошин В.В. Перешивайлов Л.А. Нуров К.Ш. Бурмагин В.В. Линев В.А. Лашевский В.В. Минкевич В.И. Обухов В.Н.
Патент Российской Федерации 2561372 Заявка 2014116751/05 24.04.2014 г.	Способ получения концентрированных растворов нитрата гидроксилamina	Федеральное государственное унитарное предприятие "Российский научный центр "Прикладная химия"	Карташов Юрий Иванович Львов Олег Николаевич Новиков Игорь Иванович Рыжкин Юрий Сергеевич Спилиоти Мария Николаевна

Описанное в патенте № 1 изобретение относится к способам получения и управления процессами оксимирования и может найти применение при переработке циклогексанона в капролактама по противоточной схеме в две ступени в химической и нефтехимической промышленности. В данном способе чтобы увеличить скорость реакции оксимирования нужно учесть интенсивность перемешивания компонентов, а также влияние границы раздела фаз органического от неорганического слоя, так как нужен хороший контакт участников оксимирования. Но при этом повышается влажность циклогексаноноксима, растёт расход олеума на стадии изомеризации и образуются растворимые в воде компоненты, что снижает качество и технико-экономические показатели капролактама. Для этого вводят систему смесителей, «Техническим результатом является высокая степень перемешивания жидких и газообразных компонентов на всех стадиях переработки стадии оксимирования, более полное превращение циклогексанона в циклогексаноноксим при минимальном содержании воды, повышение производительности реакторов. Это уменьшает водорастворимые примеси и повышает качество капролактама и его хранение»[11].

В патенте № 2 описывается способ получения гетероциклических соединений, в частности циклогексаноноксима применяемого в производстве капролактама. Предложенная технология оксимирования позволяет увеличить производительность по конечному продукту на 1,25% по сравнению с известным способом, указанным в патенте с использованием гидроксилламин сульфата с концентрацией в 280 г/л. То есть чтобы достичь такого результата используют раствор гидроксилламин сульфата концентрация которого составляет 430-566 г/л.

В патенте № 3 описывается способ получения капролактама изомеризацией циклогексаноноксима, отличающийся тем, что процесс проводят в инертном органическом растворителе, например в хлороформе, четыреххлористом углероде или дихлорэтаноде, действием жидкого или газообразного серного ангидрида или олеума при температуре от минус 15 до

плюс 84 °С, после чего реакционную смесь обрабатывают небольшим количеством воды и газообразным аммиаком, отделяют выделившийся твердый кристаллический серноокислый аммоний и продукт реакции выделяют известными приемами. Результатом таких манипуляций будет выход капролактама в 94%.

Описанное в патенте № 4 изобретение относится к автоматизации производственных процессов, позволяет стабилизировать качество получаемых растворов сульфата аммония и циклогексаноноксима, и может быть использовано в химической и смежных отраслях промышленности, в частности в производстве капролактама. Здесь для получения более качественного продукта применяют контур регулирования подачи аммиачной воды и газообразного аммиака по плотности водно-сульфатного слоя, как итог получают циклогексаноноксим с меньшей влажностью, а концентрация сульфата аммония не снижается. «Количество воды в составе потока циклогексаноноксима снижается с 280 до 140 кг/ч и соответственно в 2 раза снижается расход олеума и аммиака на последующей стадии изомеризации»[2].

Предлагаемое в патенте № 5 изобретение относится к способам получения капролактама и может найти применение при переработке бензола, фенола, циклогексана, циклогексанола, циклогексанона с последующим оксимированием, изомеризацией циклогексаноноксима и отгрузки капролактама потребителю. Для повышения качества и производительности по капролактаму в данном способе предлагается сочетать окислительные методы его получения из бензола и фенола.

Предлагаемое в патенте № 6 изобретение касается способа очистки ϵ -капролактама, который включает гидрогенизацию смеси вода - ϵ -капролактама водородом в присутствии катализатора гетерогенной гидрогенизации. Таким способом достигается более эффективная очистка. По результатам исследований более высокое число РМ (перманганатное

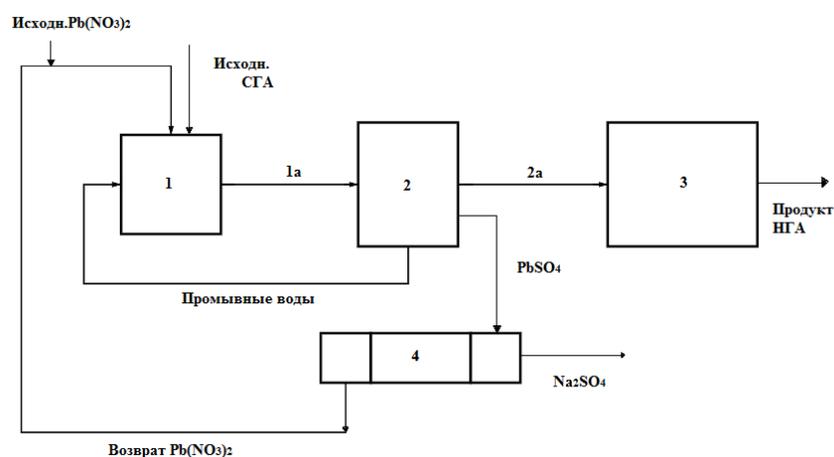
число) показывает, что присутствует более низкое количество окисляемых примесей.

«В патенте № 7 приведен способ получения капролактама путем оксимирования циклогексанона и перегруппировки Бекмана. Сущность изобретения: изменение подачи олеума в реактор перегруппировки оксима регулируют кислотность получаемой реакционной массы»[14]. В данном способе качество циклогексанона-ректификата и конечного продукта капролактама достигают путем непрерывного контроля качества получаемого циклогексанона-ректификата (контроль оптической плотности) и температурных режимов колонн.

Вывод по патентному поиску. Рассмотренные патенты №2317977, №4657975, №364420 относятся к непрерывным процессам двухступенчатого оксимирования циклогексанона. В каждом патенте описываются разные способы модернизации процесса, которые влияют на количество получаемого оксима. Так в патенте №364420 количество получаемого оксима составляет не более 94%. В патенте №4657975 количество получаемого оксима составляет 90%. В патенте №2317977 количество получаемого оксима составляет 99 – 99,2%. Исходя по количеству превращаемого циклонексанона в оксим патент №2317977 является лучшим, чем патенты №4657975, №364420. При анализе патентов выявлено отсутствие запатентованного способа включающего в качестве сырья гидроксиламин нитрата. В патенте № 2561372 описан способ получения концентрированных растворов нитрата гидроксиламина.

1.3 Получение раствора гидроксиламина нитрата в промышленности

В химической промышленности есть способ получения концентрированных растворов нитрата гидроксиламина при взаимодействии раствора гидроксиламина сульфата с нитратом свинца. Схема такого процесса представлена на рисунке 17.



1 – реактор; 2 – нутч-фильтр; 3 – испаритель; 4 – узел регенерации

Рисунок 17 – Технологическая схема получения концентрированных растворов ГАН

Данный процесс проводят в реакторе 1 при температуре до 90 °С. Поданные исходные компоненты в реакторе тщательно перемешиваются.

Полученную суспензию охлаждают и с помощью вакуумной фильтрации отделяют раствор гидроксиламин нитрата в нутч-фильтре 2 от осадка. Далее он направляется на стадию концентрирования в испаритель 3. С фильтра осадок сульфата свинца промывают водой, после чего он отправляется на стадию регенерации к исходному компоненту нитрата свинца в узел 4. Перед подачей на стадию регенерации осадок сульфата свинца обрабатывают с помощью раствора щелочи NaOH при температуре 80

– 90 °С с концентрацией не более 30%. Это делается для того, чтобы осадок свинца превратился в оксид свинца, который попадает на фильтрацию для отделения сульфата натрия, который образовался при взаимодействии с раствором щелочи NaOH.

Также на стадию фильтрования подается азотная кислота с концентрацией не более 30%, после чего оксид свинца превращается в нитрат свинца. Перед тем как нитрат свинца отправить обратно в реактор его нагревают и вводят еще азотную кислоту с концентрацией 60-65%. Полученный раствор охлаждают до образования кристалликов нитрата свинца, которые отделяются с помощью фильтрации и отправляют обратно в реактор для проведения синтеза.

Конечным результатом является раствор с содержанием гидроксиламина нитрата в количестве 92-99%.

Следует сказать, что получение гидроксиламина нитрата относится к безотходному и ресурсосберегающему производству, что еще раз доказывает его значимость в использовании на стадии оксимирования для последующего получения аммиачной селитры.

Вывод по теоретической части: с точки зрения экономической эффективности, бензол является самым доступным и дешевым сырьем из используемых. При его реализации гидроксиламин сульфат образуется как побочный продукт. При этом существует возможность использования гидроксиламин нитрата для этой же цели. Так как в итоге образуется два побочных продукта, повышается их ценность. аммиачная селитра ценнее, чем сульфат аммония, так как доля азота в ней выше.

2 Технологическая часть

2.1 Общая характеристика производства

Структура производства капролактама ПАО «КуйбышевАзот» включает в себя:

Цех №18 «Производство капролактама»;

Цех№22 «Производство циклогексанона»;

Цех№23 «Производство кальцинированной соды»;

Цех№24 «Производство оксимирования циклогексанона».

Цех№35 «Производство циклогексанона»;

Цех№36 «Производство капролактама»;

Цех№37 «Получение лактама»;

Цех№38 «Получение гидроксиламинсульфата».

Год постройки первой и второй очереди оксимирования циклогексанона 1974-1993 гг. Мощность производства оксимирования циклогексанона составляет 121000т/год.

Технологическая схема включает в себя две ступени циркуляционного контура, которые необходимы для отвода тепла и лучшего перемешивания. Циркуляционный контур работает следующим образом: реактор - насос - смесители - теплообменник - реактор. «В схеме используется на первой ступени избыток циклогексанона, а на второй - избыток гидроксиламинсульфата» [11].

2.2 Технологическая схема процесса оксимирования циклогексанона

«Технологическая схема процесса оксимирования циклогексанона в производстве капролактама на предприятии ПАО «КуйбышевАзот» показана на рисунке 18. Такая схема процесса оксимирования циклогексанона относится и к 18 цеху и к 36 цеху» [21].

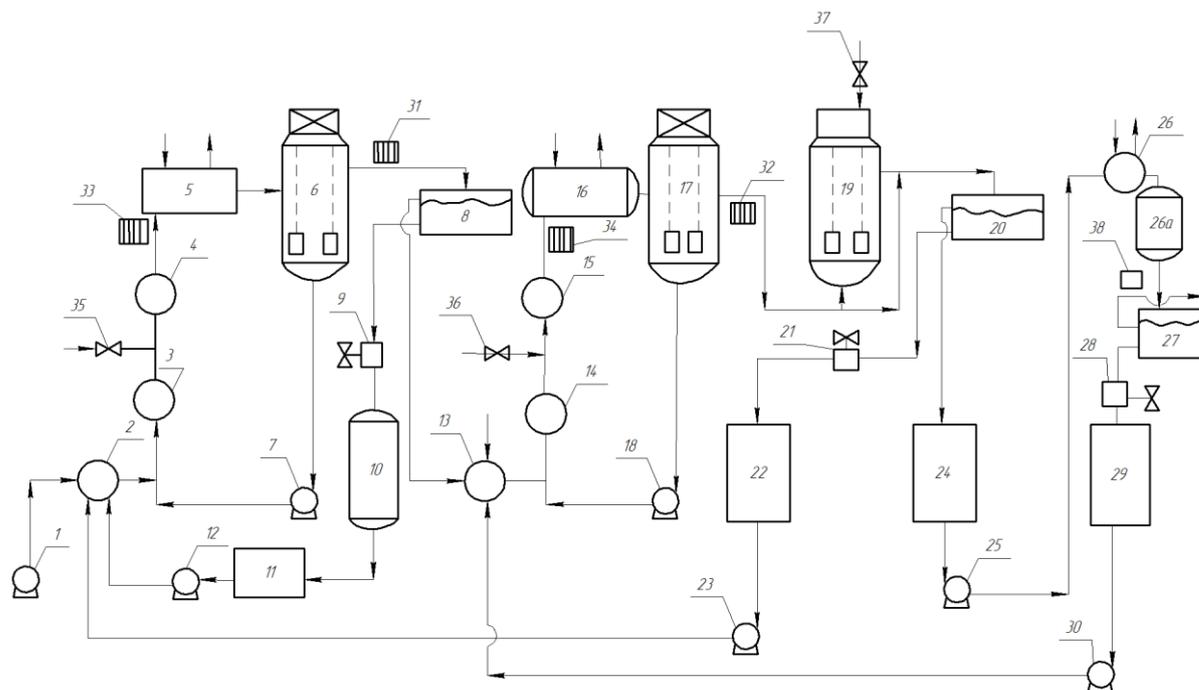


Рисунок 18 – Технологическая схема оксимирования на предприятии ПАО «КуйбышевАзот»

С помощью насоса (1) осуществляется подача циклогексанона в смеситель (2). Также в смеситель (2) осуществляют подачу сульфата аммония, перекачивая насосами (12, 23). При этом реакция протекает с избытком циклогексанона, после чего масса отправляется в смесители (3, 4). После перемешивания полученная смесь отправляется в теплообменник (5), контроль над температурой осуществляется при помощи подачи обратной воды в теплообменник.

Далее смесь попадает в реактор первой ступени (6). Данный реактор представлен на рисунке 19. Процесс выполняется при 45 – 55°C при нормальном давлении. Непрореагировавшие исходные вещества возвращаются обратно в циркуляционный контур с помощью перекачки насосом (7).

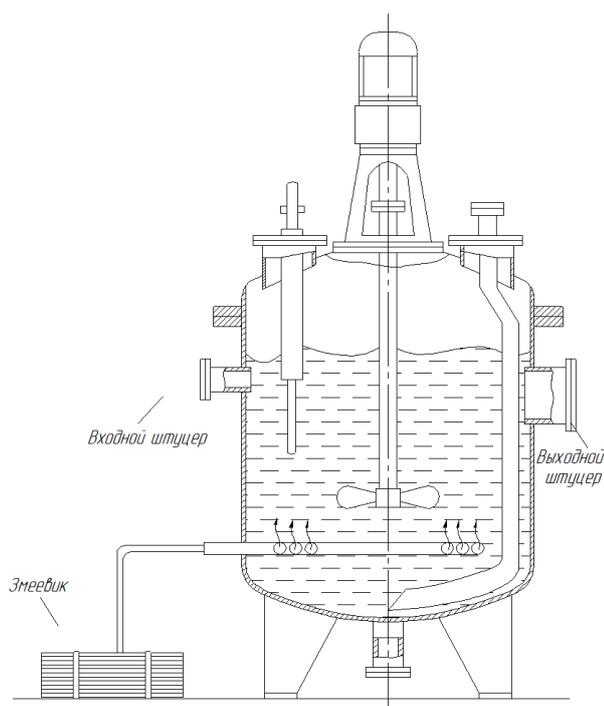


Рисунок 19 – Реактор с турбинной мешалкой и наружным змеевиком

Полученная реакционная масса выводится из реактора в разделительный сосуд (8). Разделительный сосуд представляет собой вертикальную емкость, которая выполняет функции разделения органических веществ от неорганических веществ. Данное разделение происходит за счет разности удельной массы веществ, из которых состоят данные слои. Состав верхнего слоя является органическим, так как в нем содержится органические компоненты в виде растворенного циклогексанооксида, циклогексанона и примесей. Нижний слой является неорганическим, он содержит вещества в виде раствора сульфата аммония и малого количества циклогексанооксида.

Далее эти слои отправляются в экстрактор (10). Получаемый остаток циклогексанона, который не прореагировал, выводят с помощью подачи чистого циклогексанона. Оставшийся сульфат аммония после процесса подается в сборник (11). Далее сульфат аммония подается на насос (12), после чего возвращается обратно в смеситель (2) для повторной реакции.

Разделенный верхний слой с органическими веществами отправляется в смеситель 13, где также подается гидроксиламин сульфат в избытке. Также в смеситель (13) насосом (30) подается сульфат аммония. Полученная смесь отправляется в смеситель (14, 15), после чего отправляется в теплообменник (16). Контроль над температурой осуществляется при помощи подачи оборотной воды в теплообменник.

Далее смесь попадает в реакторы второй ступени (17, 19), где процессы выполняются в диапазоне 72-85 °С при нормальном давлении. С помощью клапана (36) в реактор вводят аммиак для нейтрализации распавшихся химических продуктов. Непрореагировавшие вещества с реактора 17 возвращаются обратно в циркуляционный контур с помощью перекачки насосом (18). Контроль над температурой осуществляется при помощи подачи оборотной воды в рубашки реакторов через змеевики. Полученная реакционная масса выводится из реактора (19) в разделительный сосуд (20). Разделенный нижний слой с неорганическими веществами из разделительного сосуда (20) отправляется в сборник (22) и на насос (23).

Отделившийся верхний слой с органическими веществами отправляется в сборник (24), затем с помощью насоса (25) перекачивается в смеситель (26).

Далее продукты реакции попадают в сушилку (26а), после чего отправляются в сосуд оксимирования (27). Верхний слой, с оксимированным циклогексаномом, направляют в механический фильтр очистки и на изомеризацию для изготовления капролактама.

На второй ступени, работающей с избытком гидроксилamina сульфата можно не опасаться конденсации циклогексанона в той степени, как первой на ступени, где в избытке находится циклогексанон.

Нижний слой отправляется в устройство регулирования отбора (28) и насосом (30) попадает на вторую ступень оксимирования циклогексанона.

2.3 Характеристика выпускаемой продукции, исходного сырья, вспомогательных материалов

Для производства капролактама необходимо применение различных видов сырья.

Циклогексанон является промежуточным реагентом, который приводит к получению капролактама. «Циклогексанон – это легковоспламеняющаяся жидкость, имеющая ацетоново – мятный запах. Технические условия производства оксимированного циклогексанона определены в ГОСТ 24615 – 81» [23], и отражены в таблице 2.

Таблица 2 – Физико-химические свойства циклогексанона

Плотность ($t = 20^{\circ}\text{C}$), кг/м ³	948,8
$T_{\text{кип}}$, °C	155,6
$T_{\text{пл}}$, °C	-40,2
$T_{\text{всп}}$, °C	40
$T_{\text{самовоспл}}$, °C	495
A, не более	0,11
Массовая доля основного вещества, %, не менее	99,9
ПДК, мг/м ³	30
$C_{\text{взрываемости/воздух}}$, % (по объему)	1,3-9,0

Ещё одним из участников такого процесса выступает гидроксилламин сульфат. «Сульфат гидроксилламин – это бесцветная жидкость, не имеющая никакого запаха. В отличие от циклогексанона не горит и не взрывоопасен. Технические условия раствора сульфата гидроксилламина показаны в ГОСТ 7298 – 79» [5].

Таблица 3 – Физико-химические свойства раствора ГАС

Плотность ($t = 40^{\circ}\text{C}$), кг/м ³	1273
$T_{\text{зам}}$, °C	-25,5
ПДК, мг/м ³	1

В ходе данной работы было выявлено, что взамен гидроксиламин сульфату возможно применение гидроксиламин нитрата. При этом данные вещества имеют схожие свойства. «Нитрат гидроксиламин – неорганическое соединение, соль состоящая из двух ионов. В стандартных условиях это белые или бесцветные кристаллы растворимые в воде.

Таблица 4 – Физико-химические свойства раствора ГАН

Плотность ($t = 25^{\circ}\text{C}$), кг/м ³	1840
$T_{пл}$, °C	48,0
$T_{разл}$, °C	100

Так как реакция образования циклогексаноноксима обратима, она существенно зависит от pH среды. Оптимальным значением является pH в диапазоне 4,5-5,8. При увеличении этого показателя происходит разрушение гидроксиламин сульфата с образованием газообразных продуктов. Во избежание этого для поддержания пониженной кислотности среды в реактор подают аммиак. Аммиак в природе существует в газообразном состоянии. При контакте с воздушной средой образует, опасные вещества и смеси, которые могут быть взрывоопасны. «Для аммиака есть пределы взрываемости таких веществ, и он равен в среднем 21%, а его плотность при этом равна $\rho = 0,597 \text{ кг/м}^3$ [16].

В производстве оксимированного циклогексанона сульфат аммония является побочным продуктом, и применим в качестве удобрения. «Раствор сульфата аммония – это бесцветная, прозрачная жидкость, являющаяся не токсичной для человека. Технические условия раствора сульфата аммония показано в ГОСТ 9097 – 82» [20]. Если раствор подогреть до температуры 235 °C и выше, то можно увидеть реакцию разложения с образованием двух компонентов - это аммиак и серная кислота.

Таблица 5 – Физико-химические свойства раствора сульфата аммония

Плотность 38% раствора, кг/м ³	1227
Массовая доля в растворе со стадии экстракции, %	38-42
Массовая доля в растворе со стадии оксимирования, %	25-32
$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	513

Описанный выше способ позволяет получить оксимированный циклогексанон. Представляет собой вещество, имеющее белый цвет. Ему характерно плохое взаимодействие с водой. Если данное вещество перегреть и влаги не будет хватать, то он может разлагаться со вспышками [4 с. 646]. Имеет предрасположенность к самовозгоранию. Технические условия производства оксимированного циклогексанона показаны в ГОСТ 241822.

Таблица 6 – Физико-химические свойства оксимированного циклогексанона

Плотность, кг/м ³	981
$T_{кип}, ^\circ\text{C}$	204
$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	80
$T_{всп}, ^\circ\text{C}$	82
$T_{самовоспл}, ^\circ\text{C}$	265
Предельно допустимые концентрации (ПДК), мг/м ³	10

Если же в данный способ получения оксимированного циклогексанона внести изменения, за счет введения гидроксиламин нитрата, возможно получение сульфат-нитрат аммония – азотного серосодержащего удобрения. Представляет собой гранулы от белого до серого цвета. В одной такой грануле содержится два действующих вещества, азот и сера в соотношении 26:13. При нормальных условиях негорюч, пожаро- и взрывобезопасен. Состав должен соответствовать ТУ 20.15.39-065-00205311-2016.

Таблица 7 – Технические требования к сульфат-нитрат аммоний

Суммарная массовая доля азота, в пересчете на сухое вещество, %, не менее	26
Массовая доля аммонийного азота, %, не менее,	18
Массовая доля нитратного азота, %	6,65-8,0
Рассыпчатость, %	100
Массовая доля воды, %, не более	0,3
Массовая доля серы, %, не менее	3

Также используется обратная вода, предназначенная для охлаждения протекающих процессов в теплообменниках. Температура должна быть не более 27°C. Давление воды должна быть в пределах 0,45 – 0,52 МПа.

«Используется горячая вода для обогрева емкостей и отводящие к ним трубопроводы. Давление горячей воды должна быть в пределах 0,40 – 0,50 МПа. Температура должна быть 85 – 95°C» [5].

Использование воздуха КИПиА для систем питания контрольно – измерительных приборов и аппаратуры. Давление воздуха должно быть в пределах 0,40 – 0,70 МПа. Содержание масла и механических примесей не допустимо.

Газообразный чистый азот – газ, не имеющий запаха и цвета. Давление газа должно быть 0,60 МПа. Содержание кислорода в чистом газообразном азоте не должно превышать 0,002% от объема. Применяется для продувки различного оборудования и служит хорошим средством для пожаротушения. Технические условия использования газообразного чистого азота показано в ГОСТ 9293 – 74.

«Водяной пар применяется для продувания агрегатов, насосов и трубопроводов. Давление водяного пара должно быть в пределах 0,40 – 0,50 МПа» [9]. В таблице 5 показывается качественная характеристика применяемых паров с параметрами давления и температурой.

Таблица 8 – Характеристика применяемых газов с указанием давления и температуры

Давление		Температура, °С
МПа	кгс/см ²	
2,0	20	285-300
1,3	13	
1,55	15,5	270-280
1,0	10	210-220
0,5	5,0	190-200
		180-185

Характеристика конденсата указана в таблице 9:

Таблица 9 – Характеристика конденсата

Железо, мкг/л, не более	100
Жесткость, мкг/л, не более	5,0
SiO ₂ , мкг/л, не более	150
Нефтепродукты, мг/л, не более	0,5
Перманганатная окисляемость (ПО), мг/л, не более	1
pH	8,5-9,5
Бикарбонатная щелочь, мкг/кг, не более	85
Карбонатная щелочь, мкг/кг, не более	85
Электропроводность, мкСм/см ² , не более	8

2.4 Обоснование способа оптимизации технологии перегруппировки

Принцип реализации заключается в замене гидроксиламинсульфата в реакционной массе на гидроксиламин нитрат. Это приведет к образованию нового побочного продукта. Что позволит при очистке получить раствор сульфат аммония и нитрат аммония. Данный побочный продукт позволит получить смешанное удобрение, путем его отправления на стадию

грануляции на производство сульфат-нитрат аммония. Там он может быть использован для наращивания гранул сульфат нитрат аммония или использован для разбавления технологических потоков, с целью доведения до надлежащего качества.

Раствор гидроксиламин нитрата может быть получен по технологии п. 1.1.4 и введен в отдельный сборник 13 существующей технологической схемы. Введение дополнительного потока не скажется на кинетике циклогексанон оксима и при соблюдении технологических норм будет получен в том же количестве. Нитрат аммония перейдет в водный слой и будет удален из схемы. Схема возможного процесса представлена на рисунке 20.

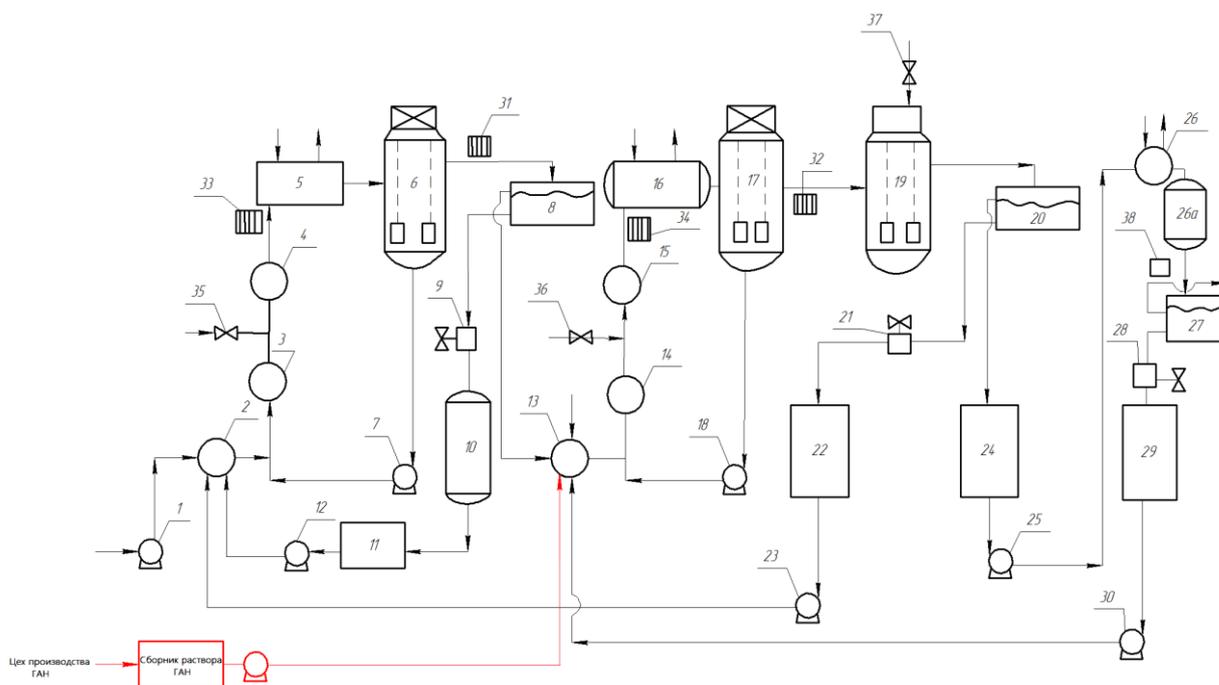


Рисунок 20 – Технологическая схема оксимирования с участием гидроксиламин нитрата

Вывод по технологической части: в данной главе рассмотрена общая характеристика производства оксимирования циклогексанона на предприятии ПАО «КуйбышевАзот», а также изучена технологическая схема процесса оксимирования циклогексанона, при производительности 121 тыс. т/г.

Такая схема отличается высокой степенью перемешивания жидких и газообразных компонентов на всех стадиях переработки сырья, что обеспечивает более полное превращение циклогексанона в циклогексаноноксим при минимальном содержании воды, а также способствует повышению производительности реакторов. В результате этого уменьшается количество водорастворимых примесей, что повышает качество капролактама и помогает лучше его сохранить.

Также изучена характеристика выпускаемой продукции предприятием, используемое исходное сырье для процессов и вспомогательных материалов.

3 Расчетная часть

3.1 Материальный баланс реактора

На рисунке 21 показаны материальные потоки, которые направлены на оксимирирование циклогексанона.

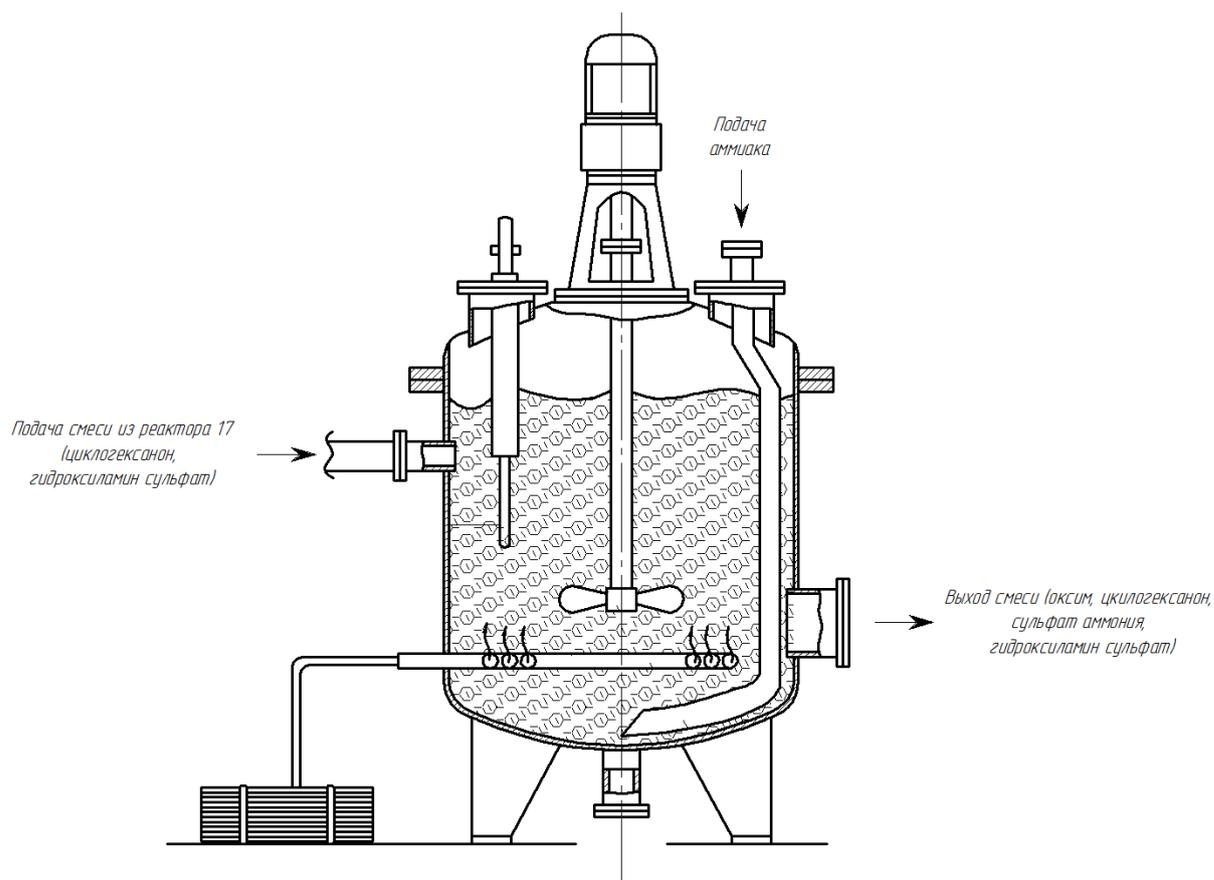
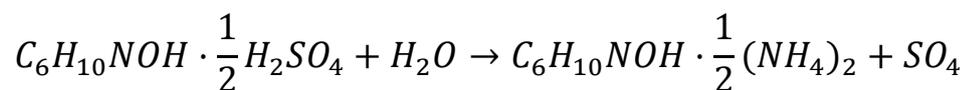
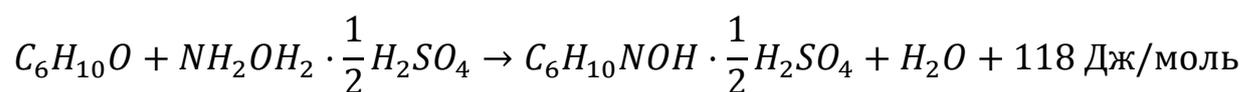


Рисунок 21 — Схема материальных и тепловых потоков

«Основные реакции, протекающие в процессе» [24]:



Исходные данные:

1. Производительность 121 тыс.т/год;
2. В состав водного слоя, входят следующие компоненты:
 - содержание сульфата аммония 40%;
 - содержание ГАС 0,2%;
 - содержание оксима 0,3%.
3. Органический слой составляет 4,5%воды.
4. Выход оксим циклогексанона составляет 99%.
5. Количество времени, затрачиваемое на капремонт 600 часов в году.
6. Количество рабочего времени установки 8160 часов в году.

Найдем часовую производительность:

$$G = \frac{\Pi}{\tau} \quad (1)$$

где: Π –производительность установки, кг/год;

τ –количество рабочего времени установки,ч/год.

$$G = \frac{121000000}{8160} = 14828,43 \text{ кг/ч}$$

Расход оксима в молях равен:

$$g_{\text{оксим}} = \frac{G}{M_{\text{оксим}}} \quad (2)$$

где $M_{\text{оксим}}$ – молярная масса оксима циклогексанона, кг/кмоль,
 $M_{\text{оксим}} = 113$.

$$g_{\text{оксим}} = \frac{14828,43}{113} = 131,23 \text{ кмоль/ч}$$

Тогда:

$$14828,43 - 99\%$$

$$X - 100\%$$

где $X = G$ – расход оксима, соответствующий 100% выходу.

$$X = \frac{14828,43 \cdot 100}{99} = 14978,21 \text{ кг/ч}$$

Расход теоретического оксима в молях равен:

$$g_{\text{теор оксим}} = \frac{14978,21}{113} = 132,55 \text{ кг/ч}$$

Согласно уравнению на 1 моль оксима приходится 1 моль циклогексанона. Тогда:

$$g_{\text{анон}} = g_{\text{теор оксим}} = 132,55 \text{ кг/ч}$$

$$G_{\text{анон}} = g_{\text{анон}} \cdot M_{\text{анон}} \quad (3)$$

где $M_{\text{анон}}$ – молярная масса циклогексанона, кг/кмоль, $M_{\text{анон}} = 98$.

$$G_{\text{анон}} = 132,55 \cdot 98 = 12989,9 \text{ кг/ч}$$

Рассчитаем, сколько циклогексанона вступит в реакцию:

$$g_{\text{анон}}^{\text{прореаг}} = g_{\text{оксим}} = 131,23 \text{ кмоль/ч}$$

$$G_{\text{анон}}^{\text{прореаг}} = 131,23 \cdot 98 = 12860,54 \text{ кг/ч}$$

Рассчитаем, сколько циклогексанона не вступило в реакцию:

$$G_{\text{анон}}^{\text{ост}} = G_{\text{анон}} - G_{\text{анон}}^{\text{прореаг}} = 12989,9 - 12860,54 = 129,36 \text{ кг/ч}$$

$$g_{\text{анон}}^{\text{ост}} = \frac{129,36}{98} = 1,32 \text{ кмоль/ч}$$

В ходе реакции образуется сульфат аммония в количестве:

$$g_{(NH_4)_2SO_4} = \frac{g_{\text{оксим}}}{2} \quad (4)$$

$$g_{(NH_4)_2SO_4} = \frac{131,23}{2} = 65,62 \text{ кмоль/ч}$$

$$G_{(NH_4)_2SO_4} = g_{(NH_4)_2SO_4} \cdot M_{(NH_4)_2SO_4} \quad (5)$$

где $M_{(NH_4)_2SO_4}$ – молярная масса сульфат аммония, кг/кмоль,
 $M_{(NH_4)_2SO_4} = 132$.

$$G_{(NH_4)_2SO_4} = 65,62 \cdot 132 = 8661,84 \text{ кг/ч}$$

Количество аммиака, необходимое для осуществления реакции (2):

$$g_{NH_3} = g_{\text{оксим}} = 131,23 \text{ кмоль/ч}$$

$$G_{NH_3} = g_{NH_3} \cdot M_{NH_3} \quad (6)$$

где M_{NH_3} – молярная масса аммиака, кг/кмоль, $M_{NH_3} = 17$.

$$G_{NH_3} = 131,23 \cdot 17 = 2230,91 \text{ кг/ч}$$

Количество воды, образующееся в результате реакции (1):

$$g_{H_2O} = g_{\text{оксим}} = 131,23 \text{ кмоль/ч}$$

$$G_{H_2O} = g_{H_2O} \cdot M_{H_2O} \quad (7)$$

где M_{H_2O} – молярная масса воды, кг/кмоль, $M_{H_2O} = 18$.

$$G_{H_2O} = 131,23 \cdot 18 = 2362,14 \text{ кг/ч}$$

Необходимое количество ГАС:

$$g_{\text{ГАС}} = g_{\text{оксим}} = 131,23 \text{ кмоль/ч}$$

$$G_{\text{ГАС}} = g_{\text{ГАС}} \cdot M_{\text{ГАС}} \quad (8)$$

где $M_{\text{ГАС}}$ – молярная масса воды, кг/кмоль, $M_{\text{ГАС}} = 82$.

$$G_{\text{ГАС}} = 131,23 \cdot 82 = 10760,86 \text{ кг/ч}$$

Составим пропорцию, основываясь на том, что сульфат аммония переходит в водный слой. Полученные данные занесем в таблицу 8.

$$8661,84 — 40\%$$

$$x — 0,2\%$$

$$y — 0,3\%$$

где x – содержание гидросиламин сульфата, кг/ч;

y – содержание оксима, кг/ч.

Таблица 10 – Состав водного слоя

Компонент	Количество, кг/ч	Количество, кмоль/ч
Сульфат аммония	8661,84	65,62
Гидросиламин сульфат	43,309	0,328
Оксим	64,964	0,492
Вода	12992,76	98,43

Рассчитаем количество в кг/ч гидросиламин сульфата, которое подается на процесс оксимирования:

$$G_{\text{ГАС.исх}} = G_{\text{ГАС}} + G_{\text{ГАС.в.с.}} \quad (9)$$

$$G_{\text{ГАС.исх}} = 10760,86 + 43,309 = 10804,169 \text{ кг/ч}$$

$$g_{\text{ГАС.исх}} = \frac{10804,169}{82} = 131,758 \text{ кмоль/ч}$$

Рассчитаем в органическом слое количество оксима кг/ч в органическом слое по следующей формуле:

$$G_{\text{Оксимо.с.}} = G_{\text{Оксим}} - G_{\text{Оксимв.с.}} \quad (10)$$

$$G_{\text{Оксимо.с.}} = 14828,43 - 64,964 = 14763,466 \text{ кг/ч}$$

$$g_{\text{Оксимо.с.}} = \frac{14763,466}{113} = 130,65 \text{ кмоль/ч}$$

Рассчитаем состав органического слоя, согласно исходных данных:

$$G_{\text{Оксимо.с.}} + G_{\text{АНОН}}^{\text{ОСТ}} = 14763,466 + 129,36 = 14892,826 \text{ кг/ч}$$

$$G_{H_2O_{o.c.}} = \frac{14892,826 \cdot 4,5}{95,5} = 701,756 \text{ кг/ч}$$

$$g_{H_2O_{o.c.}} = \frac{701,756}{18} = 38,986 \text{ кмоль/ч}$$

В составе гидросиламина сульфата содержится вода в количестве:

$$G_{H_2O_{исх.}} = G_{H_2O_{o.c.}} + G_{H_2O_{в.с.}} - G_{H_2O} \quad (11)$$

$$G_{H_2O_{исх.}} = 701,756 + 12992,76 - 2362,14 = 11332,376 \text{ кг/ч}$$

$$g_{H_2O_{исх.}} = \frac{11332,376}{18} = 629,576 \text{ кмоль/ч}$$

Полученные данные сведем в таблицу 11 материального баланса.

Таблица 11 – Сводная таблица материального баланса

Статья прихода			Статья расхода		
Компонент	Количество, кг/ч	% соотношение	Компонент	Количество, кг/ч	% соотношение
Циклогексанон	12989,9	34,77	Состав верхнего слоя компонентов		
Водный раствор гидросиламина сульфата:			а) Оксим	14763,466	39,52
а) Гидросиламин сульфат	10804,169	28,92	б) Анон	129,36	0,346
б) вода	11332,376	30,34	в) Вода	701,756	1,88
Аммиак	2230,91	5,972	Состав нижнего слоя компонентов		
			а)Оксим	64,964	0,174
			б)Сульфат аммония	8661,84	23,19
			в)Гидросиламин сульфат	43,309	0,12
			г)Вода	12992,76	34,77
Всего	37357,355	100	Всего	37357,355	100

3.2 Тепловой баланс реактора

Уравнение теплового баланса аппарата в общем виде:

$$Q_1 + Q_2 = Q_3 + Q_4 + Q_5 \quad (12)$$

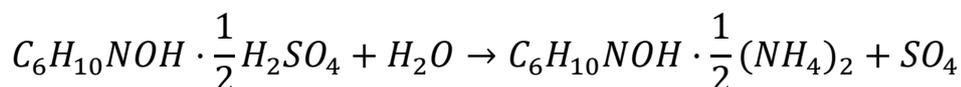
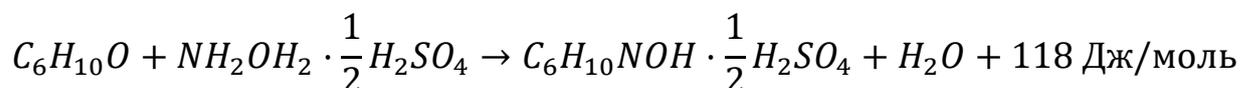
где Q_1 – количество теплового эффекта, вырабатываемого в ходе протекания химической реакции, кДж/ч;

Q_2 – количество теплового потока компонентов на входе в реактор, кДж/ч;

Q_3 – количество теплового потока полученной смеси на выходе из реактора, кДж/ч;

Q_4 – количество тепловых потерь выделяемы в окружающую среду, кДж/ч;

Q_5 – количество вносимого тепла, подаваемое через теплоноситель, кДж/ч.



$$Q_1 = q \cdot g_{\text{оксим}} \quad (13)$$

где q – тепловой эффект образования одного моля вещества, кДж/кмоль;

$g_{\text{оксим}}$ – количество образовавшегося оксима в результате реакции, кмоль/ч.

$$Q_1 = 118000 \cdot 131,23 = 15485140 \text{ кДж/ч}$$

Тепло компонентов на входе и на выходе из аппарата:

$$Q = c \cdot q \cdot T \quad (14)$$

где c – молярная теплоемкость вещества при данной температуре, кДж/кмоль·К;

q – расход компонента, рассчитывается в молях, кмоль/ч;

T – температура компонента, входящий в реактор, рассчитывается в К.

Расчёт теплоёмкости исходных компонентов, исходя из температуры:

$$c_p = a + bT + \frac{c}{T^2}, \quad (15)$$

$$c_p = a + bT + \frac{c}{T^2} + \frac{d}{T^3} \quad (16)$$

где a, b, c – коэффициенты.

Результаты расчетов приведены в таблице 10.

Таблица 12 – Средние молярные теплоемкости веществ

Вещество	C_p при $T=323K$	C_p при $T=353K$
Анон	200,6	221,97
Гидроксиламин сульфат	195	197
Оксим	190	192,5
Аммиак	36,42	–
Вода	75,25	75,51
Сульфат аммония	210	–

Полученные значения тепла занесем в таблицу 13.

Таблица 13 – Полученные значения тепла

Вещество	$T=323 K$			$T=353 K$		
	C_p , Дж/моль·К	g , кмоль/ч	Q_i , кДж/ч	C_p , Дж/моль·К	g , кмоль/ч	Q_i , кДж/ч
Анон	200,6	111,737	7239864,83	221,97	1,118	87601,35
ГАС	195	0,445	28028,325	197	111,064	7723501,62

Продолжение таблицы 13

Оксим	190	0,485	29764,450	192,5	110,135	7483948,59
Аммиак	36,42	110,619	1301284,31			
Вода	75,25	603,334	14664485,4	75,51	525,581+ 32,87	14009377,3 +876150,84
Сульфат аммония	210	55,309	3751609,47			

Тепло поступающее с сырьём:

$$Q_2 = 7239864,83 + 1301284,31 + 7723501,62 + 14009377 = \\ = 30274027,76 \text{ кДж/ч}$$

Тепло с продуктами реакции:

$$Q_3 = 28028,325 + 29764,450 + 14664485,4 + 3751609,47 + \\ + 87601,35 + 7483948,59 + 876150,84 = 26921588,425 \text{ кДж/ч}$$

Приход тепла:

$$Q_{\text{пр}} = Q_1 + Q_2 = 15485140 + 30274027,76 = 45759167,76 \text{ кДж/ч}$$

Рассчитаем теплопотери:

$$Q_4 = 0,05 \cdot Q_{\text{пр}} \quad (17)$$

$$Q_4 = 0,05 \cdot 45759167,76 = 2287958,388 \text{ кДж/ч}$$

Тепло, уходящее с теплоносителем:

$$Q_5 = Q_{\text{пр}} - Q_3 - Q_4 \quad (18)$$

$$Q_5 = 45759167,76 - 26921588,425 - 2287958,388 = \\ = 16549620,947 \text{ кДж/ч}$$

Подаваемая вода, которая снизит избыточное тепло в количестве:

$$G_{H_2O} = \frac{Q_5}{c_{\text{р вода}} \cdot (t_{\text{к}} - t_{\text{н}})} \quad (19)$$

где $t_{\text{кон}}=75^{\circ}\text{C}$ – температура горячей воды;

$t_{исх}=20^{\circ}\text{C}$ – температура холодной воды.

$$G_{H_2O} = \frac{16549620,947}{4,17 \cdot (75 - 20)} = 72158,80 \text{ кг/ч}$$

$$g_{H_2O} = \frac{72158,80}{18} = 4008,82 \text{ кмоль/ч}$$

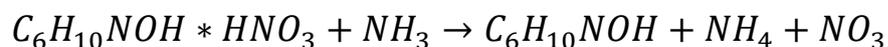
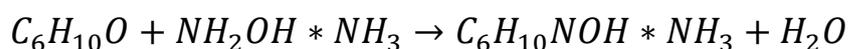
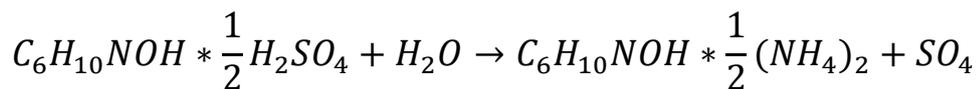
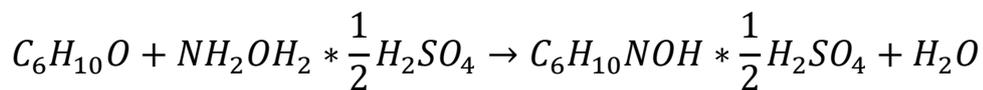
Полученные значения сведем в таблицу 14.

Таблица 14 – Тепловой баланс реактора

Статья прихода	кг/ч	% соотноше ние	Статья расхода	кг/ч	% соотноше ние
Тепловой эффект, вырабатываемый в ходе протекания химической реакции	15485140	33,84	Тепло с продуктами реакции	26921588,425	58,83
Тепло, поступающее с сырьём	30274027,76	66,16	Потери тепла	2287958,388	5
			Тепло, уходящее с теплоносителям	16549620,947	36,17
Итого:	45759167,76	100	Итого:	45759167,76	100

3.3 Материальный баланс проектируемой установки

Основные реакции, протекающие в процессе:



Как сказано ранее гидроксилламин сульфат и гидроксилламин нитрат очень схожи по своим реакционным способностям. Подаваемые растворы будут взаимодействовать с соотношением гидроксилламина сульфата, и гидроксилламина нитрата 1:1.

Гидроксилламин сульфат в водном растворе составляет:

$$g_{\text{ГАС}}^2 = \frac{131,758}{2} = 65,879$$

$$G_{\text{ГАС}}^2 = 65,879 \cdot 82 = 5402,078 \text{ кг/ч}$$

Гидроксилламин нитрат подается в количестве:

$$g_{\text{ГАН}}^2 = \frac{131,758}{2} = 65,879$$

$$G_{\text{ГАН}}^2 = 65,879 \cdot 96 = 6324,384 \text{ кг/ч}$$

Образовавшееся количество аммиачной селитры:

$$g_{\text{амм.селитр.}}^5 = 65,879$$

$$G_{\text{амм.селитр.}}^5 = 65,879 \cdot 80 = 5270,32 \text{ кг/ч}$$

Как говорили ранее соотношение гидроксилламина сульфата, и гидроксилламина нитрата составляет 1:1. Произведем проверку в мольном соотношении:

$$\frac{g_{\text{амм.селитр.}}^5}{g_{\text{са}}^5} = \frac{65,879}{65,62} = 1,004$$

Полученные данные сведем в таблицу 13 материального баланса.

Таблица 15 – Материальный баланс расчетной установки

Статья прихода			Статья расхода		
Вещество	кг/ч	% соотношение	Вещество,	кг/ч	% соотношение
Циклогексанон	12989,9	30,47	Верхний слой:		
Водный раствор:			а) оксим	14763,466	34,633
а) Гидроксилламин сульфат	5402,078	12,67	б) анон	129,36	0,303

Продолжение таблицы 15

б) Гидроксиламин нитрат	6324,384	14,84	в) вода	701,756	1,65
в) вода	11332,376	26,586			
Аммиак	6579,037	15,434	Нижний слой:		
			а) оксим	64,964	0,15
			б) сульфат аммония	8661,84	20,32
			в) аммиачная селитра	5270,32	12,364
			в) ГАС	43,309	0,10
			г) вода	12992,76	30,48
Итого:	42627,775	100	Итого:	42627,775	100

3.4 Технологический расчет реактора

«Для качественного получения продукта необходимо рассчитать объем реактора, а также подобрать перемешивающее устройство. В качестве устройства для перемешивания компонентов будет произведен расчет пропеллерной и турбинной мешалки» [25].

Вход сырья в реактор:

$$V_{i(\text{сырья})} = \frac{(m_{\text{сырья}} \cdot 22,4 \cdot T_{\text{сырья}})}{273 \cdot P \cdot 3600 \cdot M} \quad (20)$$

где $m_{\text{сырья}}$ – масса используемого сырья (берется из расчёта материального баланса);

$$T_{\text{сырья}} = 323\text{К};$$

M – молярная масса;

$$m_{\text{продукта}} = 42627,775 \text{ кг/ч};$$

$$T_{\text{продукта}} = 353\text{К};$$

$$P = 0,1 \text{ МПа}$$

$$V_{i(\text{сырья})} = \frac{(42627,775 \cdot 22,4 \cdot 323 \cdot 0,1013)}{273 \cdot 0,1 \cdot 3600 \cdot 112,67} = 2,82 \text{ м}^3/\text{ч}$$

Таблица 16 – Характеристика присутствующих компонентов

Компонент	Молярная масса (Mi)	Массовая доля компонента(i)
Циклогексанон	113	30,47
Водный раствор:		12,67
а) Гидроксиламин сульфат	82	14,84
б) Гидроксиламин нитрат	96	26,586
в) вода	18	15,434
Аммиак	17	12,67
Всего:		112,67

$$V_{i(\text{продукта})} = \frac{(m_{\text{продукта}} \cdot 22,4 \cdot T_{\text{продукта}})}{273 \cdot P \cdot 3600 \cdot M} \quad (21)$$

где $m_{\text{продукта}} = 42627,775 \text{ кг/ч}$;

$T_{\text{продукта}} = 353\text{К}$;

$P = 0,1 \text{ МПа}$

Таблица 17 – Характеристики продуктов для реакции

Компонент	Молярная масса (Mi)	Массовая доля компонента (i)
Верхний слой:	98,00	
а) оксим	113,00	34,633
б) аннон	98	0,303
в) вода	18,00	1,65
Нижний слой:		
а) оксим	113,00	0,15
б) сульфат аммония	132	20,32
в) аммиачная селитра	80	12,364
в) Гидроксиламин сульфат	82	0,10
г) вода	18	30,48
Всего:		94

$$V_{i(\text{продукта})} = (42627,775 \cdot 22,4 \cdot 353)/(273 \cdot 0,1 \cdot 3600 \cdot 100) = 34,30 \text{ м}^3/\text{ч}$$

$$V_{i(\text{среднее значение})} = \frac{2,82 + 34,30}{2} = 18,56 \text{ м}^3/\text{ч}$$

Рассчитаем площадь реактора:

$$S = \frac{V_{i(\text{среднее значение})}}{\omega} \quad (22)$$

где $\omega = 1,5$ м/с.

$$S = 18,56/1,5 = 12,37 \text{ м}^2$$

Диаметр основного аппарата:

$$D = 1,13 \cdot \sqrt{12,37} = 3,97 \text{ м}$$

Принимаем согласно ГОСТ 20680 – 2002 диаметр основного аппарата 4 метра. Отсюда в соответствии с ГОСТ 14249 – 81 толщина обечайки равна:

$$S_r = \frac{P \cdot D}{2 \cdot [G] \cdot \varphi - P} \quad (23)$$

где $P = 0,1$ МПа; $G = 152$ Н/мм²

$$S_r = \frac{0,1 \cdot 4}{2 \cdot [152] \cdot 1 - 0,1} = 0,0013 \text{ мм}$$

$$S = S_r + S_k \quad (24)$$

где $S_k = 1$ мм, поправка на коррозию

$$S = 0,0013 + 1 = 1,0013 \text{ мм}$$

Толщина днища химического реактора:

$$S_r = \frac{P \cdot D}{2 \cdot [G] \cdot \varphi - P} = 0,0013$$

$$S = S_r + S_k = 0,0013 + 1 = 1,0013 \text{ мм}$$

Диаметр входного штуцера:

$$d_{\text{ВХОД}} = 1,13 \cdot \sqrt{(V_{i(\text{сырья})}/\omega)} \quad (25)$$

где ω – скорость в трубах, $\omega = 35 \text{ м}^3/\text{ч}$

$$d_{\text{ВХОД}} = 1,13 \cdot \sqrt{(2,82/35)} = 0,32 \text{ м}$$

Диаметр выходного штуцера:

$$d_{\text{ВЫХОД}} = 1,13 \cdot \sqrt{(V_{i(\text{продукта})}/\omega)} \quad (26)$$

где $\omega = 35 \text{ м}^3/\text{ч}$.

$$d_{\text{ВЫХОД}} = 1,13 \cdot \sqrt{(34,30 / 35)} = 1,12 \text{ м}$$

Согласно ГОСТ 20680 – 2002 выбираем реактор со следующими характеристиками: диаметр реактора $D_p=4,0 \text{ м}$; высота реактора $H_p=5,65 \text{ м}$; температура стенки реактора $t_p=80^\circ\text{C}$; объем реактора $V_p=63 \text{ м}^3$; материал реактора 10X17H13M2T.

3.4.1 Расчет площади поверхности и геометрических размеров наружного змеевика

Произведем расчет для реактора объемом 63 м^3 .

Расчет площади поверхности теплопередачи змеевика:

$$Q = k \cdot F \cdot \Delta t_{cp} \quad (27)$$

где Q – тепловой поток, Вт;

k – коэффициент теплопередачи, $\text{Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{K})$;

F – площадь поверхности теплопередачи, м^2 ;

Δt_{cp} – средняя разность температур горячего и холодного теплоносителя, К

$$Q = 1,94 \cdot 6,49 \cdot 64 = 679,89 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{K})$$

Коэффициент теплопередачи:

$$K = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_1} + \frac{\delta_{ст}}{\lambda_{ст}} + \frac{\delta_{из}}{\lambda_{из}} + \frac{1}{\alpha_2}} \quad (28)$$

где α_1 – коэффициент теплоотдачи от жидкости к стенке аппарата,
 $\alpha_1 = 327$.

$\delta_{ст}$ – толщина стенки стальных труб $\delta_{ст} = 2,5$ мм.

$\lambda_{ст}$ – коэффициент теплопроводности стали марки 10X17H13M2T, $\lambda_{ст} = 14,7$ Вт/(м · К);

α_2 – коэффициент теплоотдачи от поверхности изоляции к воздуху,
 $\alpha_2 = 10,4$.

$$K = \frac{1}{\frac{1}{327} + \frac{0,0025}{14,7} + \frac{0,05}{0,12} + \frac{1}{10,4}} = 1,94$$

Средняя разность температур:

$$\Delta t_{cp} = \frac{\Delta t_{\delta} - \Delta t_m}{\ln \frac{\Delta t_{\delta}}{\Delta t_m}} = \frac{80 - 50}{\ln \frac{80}{50}} = 64 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Площадь поверхности змеевика, необходимая для нагрева реакционной смеси:

$$F = \frac{42627,775}{323 \cdot 64} = 2,06 \text{ м}^3$$

Определение размеров змеевика, наружный диаметр которого принимаем 0,06 м.

Длина змеевика:

$$L = \frac{F}{D} = \frac{2,06}{0,04} = 51,5 \text{ м}$$

Принимаем диаметр витка змеевика:

$$D_{нар} = D_{вн} + (2 * S_{стен}) \quad (29)$$
$$D_{нар} = 4,0 + (2 \cdot 0,01) = 4,02 \text{ м}$$

Длина одного витка змеевика:

$$L_{1 \text{ витка}} = \pi \cdot D_{\text{нар}} \quad (30)$$

$$L_{1 \text{ витка}} = 3,14 \cdot 4,02 = 12,62 \text{ м}$$

Число витков змеевика:

$$n = \frac{L}{L_{1 \text{ витка}}} \quad (31)$$

$$n = \frac{51,5}{12,62} = 5$$

Высота змеевика:

$$H_{\text{зм}} = n \cdot D \quad (32)$$

$$H_{\text{зм}} = 5 \cdot 0,05 = 0,25 \text{ м}$$

3.4.2 Расчет мощности мешалки

Для перемешивания реакционной смеси применяется турбинная или пропеллерная мешалка.

«Диаметр нормализованной мешалки» [25, с. 132]:

$$d_m = (0,25 \div 0,3) \cdot D = (0,25 \div 0,3) \cdot 4 = 1,2 \text{ м}$$

«Для нахождения требуемых значений критерия Рейнольдса и величины определяющей частоты вращения воспользуемся обобщенным уравнением» [25, с. 133]:

$$Re_{\text{ц}} = C \cdot G_a^k \cdot S_p^l \cdot \Gamma_{d_{\text{ч}}}^m \cdot \Gamma_D^n \quad (33)$$

«В этом уравнении для турбинной мешалки: $C = 0,25$; $k = 0,57$; $l = 0,37$; $m = 0,33$; $n = 1,15$ » [25, с. 133].

Получаем:

$$G_a = \frac{d_M^3 \cdot p_c^2 \cdot g}{\mu^2} = \frac{12^3 \cdot 10^{-3} \cdot 0,948^2 \cdot 10^6 \cdot 9,81}{3,3^2 \cdot 10^{-2}} = 13,99 \cdot 10^7$$

где: $\mu = 3,3 \text{ Па} \cdot \text{с}$

$$p = 948 \text{ кг/м}^3$$

$$S_p = \frac{p_{\text{ч}}}{p_c} = \frac{2,45 \cdot 10^3}{0,948 \cdot 10^3} = 2,58$$

$$\Gamma_{d_{\text{ч}}} = \frac{d_{\text{ч}}}{d_M} = \frac{1,4 \cdot 10^{-3}}{12 \cdot 10^{-1}} = 1,17 \cdot 10^{-3}$$

$$\Gamma_D = \frac{D}{d_M} = \frac{4}{12 \cdot 10^{-1}} = 3,33$$

«Находим значения критерия Рейнольдса для определения вращения частоты для турбинной мешалки» [25, с. 133]:

$$Re_{\text{ц}} = 2,5 \cdot 10^{-1} \cdot 13,99^{0,57} \cdot 10^{3,99} \cdot 2,58^{0,37} \cdot 1,17^{0,33} \cdot 10^{-0,99} \cdot 3,33^{1,15} = 6,71 \cdot 10^3$$

$$n_0 = Re_{\text{ц}} \cdot \frac{\mu}{p_c \cdot d_M^2} = \frac{6,71 \cdot 10^3 \cdot 3,3 \cdot 10^{-1}}{0,948 \cdot 10^3 \cdot 12^2 \cdot 10^{-2}} = 1,62 \frac{\text{об}}{\text{с}} = 97,2 \frac{\text{об}}{\text{мин}}$$

«Находим значения критерия Рейнольдса для определения вращения частоты для пропеллерной мешалки» [25, с. 133]:

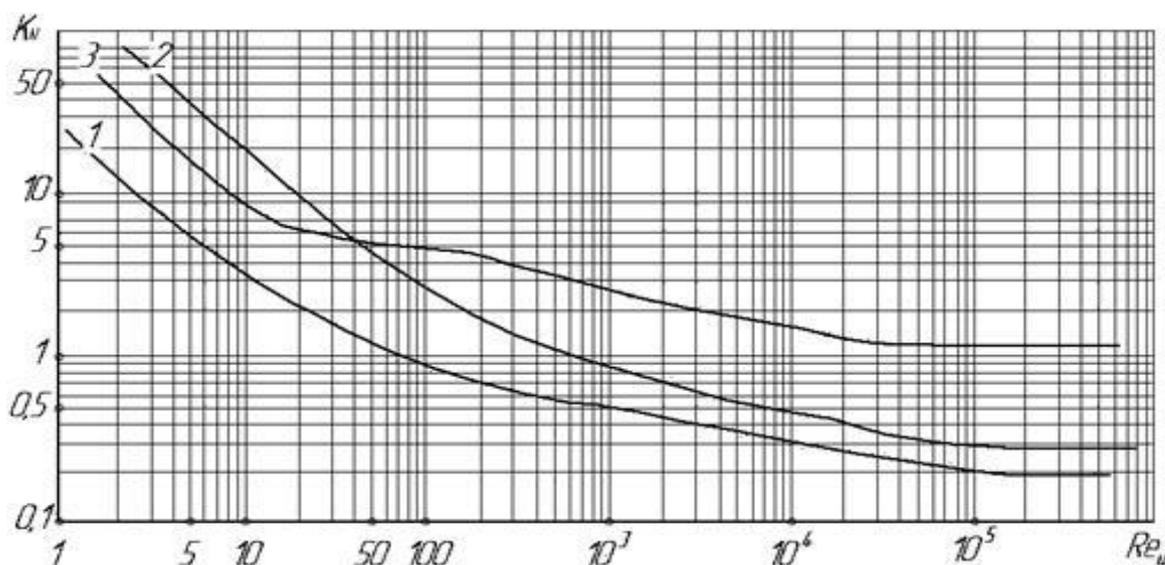
$$Re_{\text{ц}} = C \cdot G_a^k \cdot S_p^l \cdot \Gamma_{d_{\text{ч}}}^m \cdot \Gamma_D^n$$

«В этом уравнении для пропеллерной мешалки: $C = 0,105$; $k = 0,6$; $l = 0,8$; $m = 0,4$; $n = 1,9$ » [25, с. 133]:

$$Re_{\text{ц}} = 1,05 \cdot 10^{-1} \cdot 13,99^{0,6} \cdot 10^{4,2} \cdot 2,58^{0,8} \cdot 1,17^{0,4} \cdot 10^{-1,2} \cdot 3,33^{1,9} = 11,38 \cdot 10^3$$

$$n_0 = Re_{\text{ц}} \cdot \frac{\mu}{p_c \cdot d_M^2} = \frac{11,38 \cdot 10^3 \cdot 3,3 \cdot 10^{-1}}{0,948 \cdot 10^3 \cdot 12^2 \cdot 10^{-2}} = 2,75 \frac{\text{об}}{\text{с}} = 165 \frac{\text{об}}{\text{мин}}$$

Определим мощность, затрачиваемую на перемешивание. Из рисунка 22 по графику определим критерий K_n для мешалки.



1 – для пропеллерных мешалок; 2 – для якорных и рамных мешалок; 3 – для турбинных мешалок.

Рисунок 22 – График для определения критерия K_n для мешалок.

«Из графика $K_n=f(Re)$ находим для турбинной мешалки $K_n=2,5$; для пропеллерной мешалки $K_n=0,5$ » [25, с. 133].

«Вычисляем постоянный множитель» [25, с. 133]:

$$p_c \cdot d_M^5 = 0,948 \cdot 10^3 \cdot 12^5 \cdot 10^{-5} = 2358,93$$

«Мощность, потребляемая турбинной мешалкой» [25, с. 133]:

$$N = K_n \cdot n_0^3 \cdot p_c \cdot d_M^5 = 2,5 \cdot 1,62^3 \cdot 2358,92 = 25072,54 \text{ Вт} = 25,07 \text{ кВт}$$

«Мощность, потребляемая пропеллерной мешалкой» [25, с. 134]:

$$N = K_n \cdot n^3 \cdot p_c \cdot d_M^5 = 5 \cdot 10^{-1} \cdot 2,75^3 \cdot 2358,93 = 9876,63 \text{ Вт} = 24529,19 = 24,53 \text{ кВт}$$

Выбираем пропеллерную мешалку.

Вывод по расчетной части: в расчетной части был посчитан материальный баланс реактора по готовому продукту оксим циклогексанона производительностью 121 тыс. т/г. На основе полученных данных материального баланса был посчитан тепловой баланс реактора. Также приведен технологический расчет реактора, где определили объем поданной смеси для процесса оксимирования циклогексанона. Подобран диаметр входного штуцера для смеси и выходного штуцера для готового продукта. Выбранный реактор соответствует ГОСТ 20680-2002. Исходя из объема подаваемой смеси и объема реактора был рассчитан змеевик, который будет служить как нагреватель для реакционной смеси. Для качественного перемешивания продуктов в реакторе, была рассчитана и подобрана пропеллерная мешалка.

Заключение

В работе рассмотрен способ получения капролактама, проведен патентный поиск по процессу оксимирования циклогексанона.

Доказана возможность оптимизации процесса синтеза циклогексаноноксима путем замены части потребляемого гидросиламин сульфата на гидросиламин нитрат.

В ходе работы был выполнен расчет реактора оксимирования циклогексанона на предприятии ПАО «КуйбышевАзот» производительностью 121 тыс. т/г, с добавлением раствора гидросиламин сульфата и гидросиламин нитрата в качестве сырья синтеза. Как показал расчет, использование гидросиламин нитрата совместно с гидросиламин сульфатом не влияет на качество и количество получаемого оксима циклогексанона, его расход составляет 14763,466 кг/ч. При добавлении гидросиламин нитрата образуется аммиачная селитра в количестве 5270,32 кг/ч. Аммиачная селитра является более ценным продуктом. А смесь сульфата аммония и нитрата аммония может быть использована в качестве сырья для получения смешанного удобрения сульфат-нитрата аммония, выпускаемого ПАО «КуйбышевАзот» на отдельном производстве.

На основе полученных данных материального баланса был посчитан тепловой баланс реактора. Рассчитаны конструктивные размеры реактора. Проведены проверочные расчеты. Исходя из объема подаваемой смеси, и объема реактора был рассчитан змеевик, который будет служить как нагреватель для реакционной смеси. Для обеспечения качественного перемешивания продуктов в реакторе, был произведен выбор перемешивающего устройства. Проведен сравнительный расчет пропеллерной и турбинной мешалки. По данным расчета видно, что мощность потребляемая пропеллерной мешалкой составляет 24,53 кВт это меньше, чем потребление турбинной мешалки 25,07 кВт, что предопределяет ее выбор.

Список используемой литературы и используемых источников

1. Авторское свидетельство №118822 «Способ получения капролактама». Заявлен 10.08.1948 г.
2. Авторское свидетельство №1736974 «Способ управления процессом получения оксима циклогексанона». Заявлен 04.09.1990 г.
3. Авторское свидетельство №1740371 «Способ получения циклогексаноноксима». Заявлен 02.03.1989 г.
4. Бунеева Е. И., Пучков С. В. Получение капролактама. Стадии оксимирования и перегруппировки/Методические указания к лабораторным занятиям и самостоятельной работе. Кемерово, 2014.
5. Гидроксиламин сульфат – Технические условия ТУ 2133-020-00205311- 2010.
6. Гутник С.П. Расчеты по технологии органического синтеза. М: Химия, 1988. – 272 с.
7. Лупанов П.А. и др. // Химическая промышленность. 1975. – N2. – С.99.
8. Общая органическая химия, т.3, азотосодержащие соединения. Пер. с англ. А.Я. Черняк. Под редакцией Н.К. Кочеткова и А.В. Бакиновского. М.: Химия, 1982.
9. Основные процессы и аппараты химической технологии. Пособие по проектированию. Под ред. Ю.И. Дытнерского М: Химия 1991. – 496 с.
10. Павлов. К.Ф., Романков П.Г., Носков А.А. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии. – Л: Химия, 1977. – 576 с.
11. Патент РФ №2561372 «Способ получения концентрированных растворов нитрата гидроксиламина» заявлен 24.04.2014г.
12. Патент РФ №23179777 «Установка оксимирования циклогексанона в производстве капролактама». Заявлен 17.01.2006 г.

13. Патент РФ №2366651 «Способ управления производством капролактама». Заявлен 10.12.2007 г.
14. Патент РФ №5041538/04 «Способ управления процессом получения капролактама». Заявлен 17.01.2006.
15. Патент РФ №2114826 «Способы очистки ε капролактама». Заявлен 18.07.1994 г.
16. Производство капролактама/ Под ред. В.И. Овчинникова, В.Р.Ручинского.-М.: Химия, 1977. – 264 с.: ил.
17. Сафаров А. Р. Алиев А. М. Османова И. И. Гусейнова А. М. Этиленовый регион химико-технологического комплекса по переработке газов крекинга и пиролиза. Azerbaijan Chemical Journal 2015 г.
18. Семенова Е.С., сб., «Научные основы подбора и производства катализаторов», изд. СО АН СССР , г. Новосибирск, 1964, с. 401-416.
19. Справочник нефтехимика. Под ред. С.К. Огородникова – Л: Химия, 197 . Т.2. – 592 с.
20. Справочник химика в двух томах. 1962 г. Под. ред. коллегия: чл. кор. АН СССР Никольский Б. П.
21. Сульфат аммония – Технические условия ТУ 2181-060-00205311-2014. 61
22. Технологический регламент установки оксимирования циклогексанона ОАО «КуйбышевАзот», 2014.
23. Тимонин А.С. Инженерно-экологический справочник. Т.2. – Калуга: Издательство Н. Бочкаревой, 2003. – 884 с.
24. Электронный ресурс: <https://ugreaktiv.ru/Tsiklogeksanon> - Циклогексанон.
25. Электронный ресурс: <http://prom-nadzor.ru/content/pozharoivzryvoopasnost-ammiachnyh-obektov> – Технические требования аммиака.
26. Электронный ресурс: <https://uchebana5.ru/>.
27. Arjan van Rooij, The Company that Changed Itself : R&D and the Transformations of DSM/ Amsterdam University Press, 2007.

28. Eliana G. Vaschetto, Julio D. Fernández, Sandra G. Casuscelli and Griselda A. Eimer. Selectively Obtaining ϵ -Caprolactam from Cyclohexanone Oxime Over Al-MCM-41 Catalysts, 2013.

29. G. Cazzador, L. Manzato, L. Ronchin, C. Sadraoui, A. Vavasori & M. Zanella. Catalysis Letters: A New Sustainable Multistep Catalytic Process from Benzene to Caprolactam: Amination, Hydroximation and Beckmann Rearrangement Promoted and Catalyzed by Trifluoroacetic Acid. 2022.

30. G.P. Heitmann, G. Dahlhoff, W.F. Hölderich. Catalytically Active Sites for the Beckmann Rearrangement of Cyclohexanone Oxime to ϵ -Caprolactam 1999, Pages 12-19.

31. Guoqing LIU, Jian WU, He'an LUO. Ammoximation of Cyclohexanone to Cyclohexanone Oxime Catalyzed by Titanium Silicalite-1 Zeolite in Three-phase System. Chinese Journal of Chemical Engineering/Volume 20, Issue 5, October 2012, Pages 889-894.

32. Fangfang Zhao, Kuiyi You, Chao Peng. A simple and efficient approach for preparation of hydroxylamine sulfate from the acid-catalyzed hydrolysis reaction of cyclohexanone oxime. Chemical Engineering Journal/Volume 272, 15 July 2015, Pages 102-107.