

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 учебного структурного подразделения)

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

(код и наименование направления подготовки / специальности)

Рациональное природопользование, рециклинг и утилизация отходов

(направленность (профиль) / специализация)

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТЫ (БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА)

На тему: Оптимизация применения катализаторов в процессе
дегидрирования циклогексанола в циклогексанон

Обучающийся

С.С. Петров

(Инициалы Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

к.т.н., доцент, В.С. Гончаров

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

Тольятти 2024

Аннотация

Тема бакалаврской работы: «Оптимизация стадии дегидрирования циклогексанола, путем замены катализатора».

Цель бакалаврской работы – увеличение селективности реакторного блока стадии дегидрирования циклогексанола производства капролактама по основному продукту.

Объектом исследования является цех №22 ПАО «КуйбышевАзот»

Бакалаврская работа состоит из трех разделов, включающих 63 страницы, 8 таблиц, 6 рисунков. В работе проанализирован химизм процесса дегидрирования циклогексанола, рассмотрены факторы, влияющие на производительность технологического оборудования, предложено и обосновано техническое решение по оптимизации процесса. Также в рамках расчетной части произведен расчет материального и теплового баланса, выполнен проверочный расчет существующего реактора.

Abstract

Bachelor's thesis topic: "Optimization of the cyclohexanol dehydrogenation stage by replacing the catalyst".

The purpose of the bachelor's thesis is to increase the selectivity of the reactor block of the cyclohexanol dehydrogenation stage of caprolactam production for the main product.

The object of the study is workshop No. 22 of PJSC "KuibyshevAzot"

The bachelor's thesis consists of three sections, including 63 pages, 8 tables, 6 figures. The work analyzes the chemistry of the cyclohexanol dehydrogenation process, considers the factors affecting the productivity of process equipment, proposes and substantiates a technical solution for process optimization. Also, as part of the calculation part, the material and heat balance was calculated, a verification calculation of the existing reactor was performed.

Содержание

Введение.....	5
1 Описание объекта исследования	7
1.1 Характеристика ПАО «КуйбышевАзот»	7
1.2 Существующее состояние технологического объекта.....	9
1.3 Обзор литературы и патентные исследования.....	10
1.4 Описание процесса дегидрирования. Принципиальная технологическая схема	13
1.5 Обоснование выбора технологического оборудования	20
2 Технологическая часть	24
2.1 Теоретические основы применения катализаторов в процессе дегидрирования циклогексанола в циклогексанон.....	24
2.2 Определение недостатков применяемой технологии дегидрирования	28
2.3 Предложение по оптимизации применения катализаторов в процессе дегидрирования циклогексанола в циклогексанон.....	30
3 Расчетная часть.....	36
3.1 Расчет материальных балансов реакторов.	36
3.2 Расчет тепловых балансов реакторов.....	44
3.3 Определение необходимой поверхности теплообмена.....	55
Заключение	59
Список используемой литературы	60

Введение

В современной химической промышленности оптимизация технологических процессов играет ключевую роль в повышении эффективности производства и снижении затрат. Одним из важных этапов в производстве капролактама, используемого для синтеза полиамидов, является процесс дегидрирования циклогексананола до циклогексанона. Этот процесс представляет собой критическую стадию в технологической цепочке, от которой зависит качество и количество конечного продукта.

Капролактаму широко применяется в производстве полиамидных волокон и пластмасс, что обуславливает высокий спрос на этот продукт. Эффективность и стабильность процесса дегидрирования циклогексананола напрямую влияют на экономическую целесообразность всего производственного цикла. Важную роль в этом процессе играет каталитическая система, от свойств которой зависят такие параметры, как конверсия исходного вещества, селективность по целевому продукту, а также долговечность и устойчивость катализатора к различным факторам среды.

Оптимизация процесса дегидрирования циклогексананола посредством подбора оптимального катализатора не только улучшит производственные показатели, но и снизит затраты на поддержание работы реактора и уменьшит количество побочных продуктов. Таким образом, улучшение каталитической системы является значимым направлением для повышения эффективности всего процесса производства капролактама, что в конечном итоге способствует улучшению экономических показателей предприятия и снижению негативного воздействия на окружающую среду.

Целью выпускной квалификационной работы является увеличение селективности реакторного блока стадии дегидрирования циклогексананола производства капролактама по основному продукту

Для реализации вышеназванной цели необходимо решить следующие задачи:

- провести литературный обзор по проблеме оптимизации применения катализаторов в процессе дегидрирования циклогексанола в циклогексанон;
- выполнить теоретический анализ существующих и перспективных энерго- и ресурсосберегающих способов проведения оптимизация применения катализаторов в процессе дегидрирования циклогексанола в циклогексанон;
- используя результаты анализа научной, научно-технической и патентной литературы предложить изменения в процессе применения катализаторов в процессе дегидрирования циклогексанола в циклогексанон;
- представить выводы по результатам проведенной работы о возможности и целесообразности предложенной оптимизации.

Объект исследования: процесс дегидрирования циклогексанола в циклогексанон в ПАО «КуйбышевАзот»

Предмет исследования: оптимизация применения катализаторов в процессе дегидрирования циклогексанола в циклогексанон.

Практическая значимость исследования состоит в возможности использования предложенного варианта оптимизации применения катализаторов в процессе дегидрирования циклогексанола в циклогексанон в деятельности ПАО «КуйбышевАзот».

1 Описание объекта исследования

1.1 Характеристика ПАО «КуйбышевАзот»

Предприятие «КуйбышевАзот» было основано в 1966 году. Предприятие расположено в г. Тольятти Самарской области. Площадь производственной площадки 300 га, среднесписочная численность работающих - 5 143 человек.

ПАО «КуйбышевАзот» является лидером в производстве капролактама, полиамида, текстильных и технических нитей в России, СНГ и странах Восточной Европы. Завод является одним из ведущих предприятий российской химической промышленности и входит в первую десятку предприятий отечественной азотной промышленности.

ПАО «КуйбышевАзот» является одной из ведущих российских химических компаний. На сегодняшний день она признается в качестве лидера по производству капролактама и продуктов его переработки. Также компания является членом группы крупнейших производителей удобрений азотной направленности.

Предприятие реализует активную инвестиционную политику, которая обеспечивает ему эффективность роста, устойчивость развития и быстроту реакции на изменения во внешней среде.

Миссией организации является опора на накопленный опыт и новейшие достижения в области создания продукции, которые позволят повысить качество жизни населения.

Цель деятельности предприятия – быть лидером в производстве капролактама, полиамида и продуктов их переработки.

Предприятие активно развивает отечественный рынок удобрений, сбалансированно удовлетворяя запросы со стороны государства, акционеров, владельцев и работников общества.

Предприятие в качестве высшего органа управления признает собрание акционеров. Руководит деятельностью компании совет директоров.

Исполнительный орган – генеральный директор, который выполняет оперативное управление текущей деятельностью.

Финансовая и хозяйственная деятельность общества контролируется ревизионной комиссией. Также в процессе контроля принимают участие независимые аудиторы.

Основными видами выпускаемой продукции являются минеральные удобрения и инженерные пластики на основе полиамида-6. Также работают несколько совместных предприятий обеспечивающие предприятие вспомогательными материалами.

«ПАО «КуйбышевАзот» также производит технологические газы, которые обеспечивают потребности основных бизнес-направлений, и также являются самостоятельными товарными продуктами.

Одним из главных элементов стратегии развития ПАО «КуйбышевАзот» является сохранение и защита окружающей среды, уменьшение техногенной нагрузки на нее и снижение потребления ресурсов.

Для достижения этой цели внедряются малоотходные, энерго- и ресурсосберегающие технологии, совершенствуется оборудование и реконструируются действующие производства. Каждый проект предприятия на всех этапах от разработки до реализации осуществляется с учетом экологической составляющей.

Благодаря системному подходу к природоохранной деятельности, за период 2006-2016 гг. при росте товарной продукции в 1,5 раза удельное образование стоков на тонну товарной продукции снизилось в 1,3 раза, потребление воды - в 1,4 раза, электро- и теплоэнергии - в 1,2 раза.

В 2016 году по сравнению с 2015 г. при росте объемов товарной продукции на 7% и проведении пуско-наладочных работ на нескольких новых производствах, выбросы в атмосферу уменьшились на 1%, количество стоков на 6%. Валовый объем выбросов составил 47% от разрешенного» [2].

1.2 Существующее состояние технологического объекта

На промышленной площадке ПАО «КуйбышевАзот» действуют производства по выпуску следующих продуктов:

- Полиамид-6 – гранулят ПА-6, высокопрочная техническая нить, кордная ткань, инженерные пластики в режиме СП.
- Азотные удобрения – карбамид, аммиачная селитра, удобрения жидкие азотные (КАС).
- Капролактамы – капролактамы, циклогексан, циклогексанон.
- Технологические газы – аргон, азот.
- Аммиак – аммиак, аммиачная вода.

При производстве капролактама из бензола, в результате окисления циклогексана образуются два основных продукта: циклогексанон и циклогексанол. Циклогексанон является целью процесса так как используется для получения циклогексаноноксима, а циклогексанол дегидрируется в циклогексанон, который вовлекается в основную технологическую цепочку[1].

Отделение дегидрирования включает в себя следующие объекты:

- центральный пульт управления (ЦПУ), расположенного в корпусе 918;
- «три агрегата дегидрирования со всеми относящимися к ним оборудованием, трубопроводами, межцеховой коммуникацией, запорной и регулирующей арматурой, контрольно-измерительными приборами и автоматики, системой спутникового обогрева, расположенными в корпусе 907.

В качестве сырья в отделении дегидрирования используется циклогексанол-ректификат с массовой долей суммы циклогексанола и циклогексанона не менее 95 %, подается из корпуса 908» [17].

Качественные характеристики циклогексанола отвечают требованиям ТУ 2423-030-00205311-05. Его химическая формула $C_6H_{11}OH$. Он представляет из себя «горючую, бесцветную, прозрачную жидкость с

эфирно-камфорным запахом. С точки зрения требований промышленной безопасности следует отметить что циклогексанол взрывоопасен, токсичен, вызывает раздражение дыхательных путей, попадание на кожу вызывает раздражение. Удельный вес при температуре 25 °С - 0,962 г/см³. Пределы взрываемости в смеси с воздухом 1,52 - 11,1 % об» [11].

1.3 Обзор литературных и патентные данных

«Накопление в продукте таких нежелательных примесей как фенол, циклогексен и бициклические соединения влияет на окисляемость капролактама и значительно уменьшает значение перманганатного числа, которое характеризует содержание в капролактаме легкоокисляющихся веществ. Чем больше значение перманганатного числа, тем меньше легкоокисляющихся примесей содержится в капролактаме и тем выше его качество. Для целенаправленной переработки циклогексанола в циклогексанон в промышленности используют два типа селективных катализаторов – высокотемпературный цинк-кальциевый (350 – 450) °С и низкотемпературный медьсодержащий (200 – 300) °С» [12].

«В реакции дегидрирования циклогексанола в циклогексанон активными являются металлические катализаторы на основе цинка, меди, никеля, кобальта, и других. Никелевые катализаторы, обладающие выраженной гидрирующей функцией для дегидрирования циклогексанола в циклогексанон не перспективны, к тому же они промотируют реакцию образования фенола. Объёмную скорость подачи циклогексанола не поднимают выше 0,8 ч⁻¹ во избежание резкого снижения степени превращения циклогексанола. При уменьшении объёмной скорости до 0,3 ч⁻¹ степень превращения циклогексанола при 200 °С возрастает от 60 до 88 %, однако при этом содержание фенола и других высококипящих примесей также возрастает от 3,5 до 10 %. В настоящее время среди промышленных катализаторов для дегидрирования циклогексанола в циклогексанон

получили широкое распространение цинк- и медьсодержащие катализаторы». [1, 22, 29, 30].

«Но в таком виде эти катализаторы оказались неэффективными из-за их очень низкой термостабильности и высокой чувствительности к примесям, содержащимся в сырье. Более широкое применение нашли катализаторы на основе оксида цинка, особенно, в производствах капролактама, функционирующих по окислительной схеме [2].

Так известен катализатор, приготовленный путём нанесения оксида цинка из раствора нитрата цинка и нитрата щелочноземельного металла на кремнезёмистый носитель с удельной поверхностью около $30 \text{ м}^2/\text{г}$.

Содержание щелочного металла в катализаторе благоприятно влияет на его селективность. В литературе можно встретить использование смешанных оксидных катализаторов, на основе твёрдых растворов или химических соединений нескольких оксидов.

Для дегидрирования циклогексанола известен также смешанный цинк-хромовый катализатор в виде соединения оксида и хромата цинка $\text{ZnO} \cdot \text{ZnCrO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Катализатор производили в форме таблеток $9 \times 9 \text{ мм}$ с удельной поверхностью около $30 \text{ м}^2/\text{г}$. В невосстановленной форме он содержит, мас. %: $60 \pm 2 \%$ ZnO , $34 \pm 1,5 \%$ CrO_3 , не более 3% H_2O и $0,6 \%$ графита. Химический состав сформированного таким образом катализатора аналогичен составу катализатора, восстановленного в токе водорода, при этом удельная поверхность его составляет около $28 - 30 \text{ м}^2/\text{г}$ » [12].

«Снижение температуры процесса всегда приводит уменьшению коксоотложения на его поверхности. Но даже в этих условиях селективность процесса не превышает $96,7 - 96,4 \%$ при активности 85% . Из промышленных высокотемпературных катализаторов на основе оксида цинка нужно отметить катализатор, производимый Ангарским заводом катализаторов и органического синтеза. Катализатор содержит, мас. %: карбонат кальция $16,4 - 37,0$, графит $1,0 - 3,0$ и оксид цинка – остальное. Катализатор готовят смешением порошков основного карбоната цинка и карбоната кальция с добавлением карбоксиметилцеллюлозы, либо

метилцеллюлозы в виде приготовленного заранее коллоидного раствора. Смесь перемешивают, после чего осуществляют формование.

Известно применение для дегидрирования циклогексанола композиции меди с оксидом магния в эквимольном соотношении. Медно-магниевый катализатор в форме цилиндров диаметром 3 – 4 мм и длиной 5 – 7 мм готовят соосаждением из раствора азотнокислых солей гидроксидов меди и магния едким натром. После фильтрования, промывки и сушки осадок размалывают в порошок и формуют с добавлением воды. Состав готового катализатора, мас. %: 57,7 % $\text{Cu}(\text{OH})_2$, 34,8 % $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 0,5 % NaNO_3 и 7 % H_2O .

Отформованный катализатор восстанавливают в реакторе дегидрирования путём пропускания через каталитический слой смеси паров циклогексанола с азотом с небольшим расходом. Ввиду низкой чувствительности к примесям медно-магниевый катализатор используют для дегидрирования циклогексанола, полученного окислением циклогексана. Катализатор обладает высокой селективностью 98 % при относительно низких температурах 240 – 260 °С. В начальный период его работы образуется большое количество побочных продуктов, но со временем (после 50 – 60 ч) его селективность возрастает до максимального уровня. К сожалению, метод приготовления катализатора имеет существенные недостатки, такие как большой расход щелочного осадителя и необходимость отмывки катализаторной массы от остатков щелочной соли» [19].

Проанализируем основные патентные исследования, имеющиеся в области оптимизации применения катализаторов в процессе дегидрирования циклогексанола в циклогексанон.

«Сущность изобретения заключается в том, что содержание оксида меди в катализаторе составляет 21,5-25,0 мас.%, оксида натрия 1-4 мас.%, в качестве диоксида кремния используют белую сажу и в качестве оксида алюминия - бемит в массовом соотношении белая сажа: бемит (2,5- 3,5):1» [22]. Результатом использования описанной каталитической системы

является продление срока пробега катализатора, снижение энергозатрат на организацию рецикла

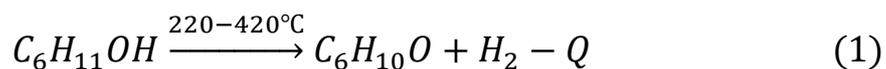
Известен способ изготовления катализатора «сущность которого заключается в нанесении предшественника активного компонента из суспензии, состоящего из водного раствора аммиачно-карбонатного комплекса меди с распределенным в нем порошком твердого оксидного носителя - смеси белой сажи и бемита, при постоянном перемешивании, термической обработке и гранулировании шихты.

Описана каталитическая система, содержащая источники оксидов цинка и карбоната кальция, измельчения, формования, сушке, прокаливания. В смесь добавляют смесь терморасширенного графита и шунгита в количествах, обеспечивающих получение катализатора следующего состава, мас. %: карбонат кальция - 16,0-38,0; оксид цинка - 61,5-82,5» [21].

«Также интересным патентом является катализатор на основе медьцинк-алюминия и/или хромоксидной систем. Сущность изобретения: катализатор для процесса дегидрирования циклогексанола в циклогексанон на основе медь-цинк-алюминия и/или хромоксидной системы, промотированного щелочными металлами, получают путем соосаждения из растворов солей карбоната щелочного металла с последующей термообработкой. Щелочной металл вводят в катализатор на стадии осаждения путем неполной отмывки осадка от иона щелочного металла. Техническим эффектом является упрощение технологии изготовления катализатора и увеличение селективности и термической стабильности системы» [11].

1.4 Описание процесса дегидрирования. Принципиальная технологическая схема

Представим реакцию получения циклогексанона методом дегидрирования циклогексанола (формула 1).



Данная реакция реализуется в процессе каталитического отщеплении водорода на катализаторе. Процесс может быть реализован на двух температурных уровнях: 220-300°C и 330-420 °С. Выбор температурного диапазона реализации процесса зависит от каталитической системы

«Процесс дегидрирования можно проводить на различных катализаторах. Каждый тип катализатора имеет свою область оптимальных рабочих температур. В зависимости от рабочих температур, различают высокотемпературное дегидрирование от 330 до 420 °С и низкотемпературное от 220 до 300 °С.

К высокотемпературным катализаторам относятся катализаторы цинк-кальциевые марок КДЦ-10, Н5-15 (ф. БАСФ). «К низкотемпературным катализаторам, кроме катализаторов марок НТК-4, НЗ-11 (ф. БАСФ) и медно-магниевых, относится медь-цинк-алюмооксидный катализатор марки К-СО, где содержание меди составляет от 30 до 41 % в пересчёте на оксид меди в зависимости от марки катализатора.

Реакция эндотермическая. Чтобы температура достигла необходимого уровня, тепло должно подводиться посредством горячих дымовых газов. Это достигается циркуляцией при помощи циркуляционной газодувки.

Степень конверсии высокотемпературного дегидрирования от 60 до 80 %. Выход циклогексанона от 97 до 98 %.

По химизму низкотемпературное дегидрирование ничем не отличается от высокотемпературного. Степень конверсии циклогексанола при этом несколько ниже и обычно составляет от 42 до 55 %. Выход циклогексанона от 97 до 99 %» [21].

Показатель объемной скорости по циклогексанолу на катализатор должен быть в диапазоне 0,7 - 0,9 ^{-ч}.

«Необходимо указать на одновременное протекание побочной реакции, которая дает на выходе циклогексен и фенол (формула 2 и 3):



При высокотемпературном дегидрировании активность катализатора постепенно снижается, что вызывает необходимость его регенерации (прожига), когда степень конверсии циклогексанола снижается ниже 60 %.

При низкотемпературном дегидрировании значительно медленнее протекают побочные реакции (в т. ч. образование циклогексена, фенола и других высококипящих соединений), и селективность процесса дегидрирования при этом выше по сравнению с высокотемпературным процессом. Но в начальный период эксплуатации в низкотемпературном режиме количество побочных продуктов существенно превышает основные.

Технологическая схема процесса представлена на рисунке 1.

Отделение дегидрирования циклогексанола предназначено для получения циклогексанона–сырца. В качестве сырья используется циклогексанол–ректификат.

Переработка циклогексанола–ректификата происходит при использовании трех агрегатов дегидрирования. При этом для каждого агрегата должна быть мощность не более 6 м³/ч по циклогексанолу. При этом необходимо лимитировать мощность агрегата посредством учета производительности циркуляционной газодувки под номером В-604. Также необходимо учитывать давление паров реакционной смеси в реакторе, который представлен под номером Р-606» [17].

Поступление жидкого циклогексанол–ректификата в отделение дегидрирования происходит из емкости Е-502/1-3, и осуществляется по трубопроводу, температура в котором составляет почти 50 °С.

Далее циклогексанол распределяется на три потока к агрегатам дегидрирования циклогексанола.

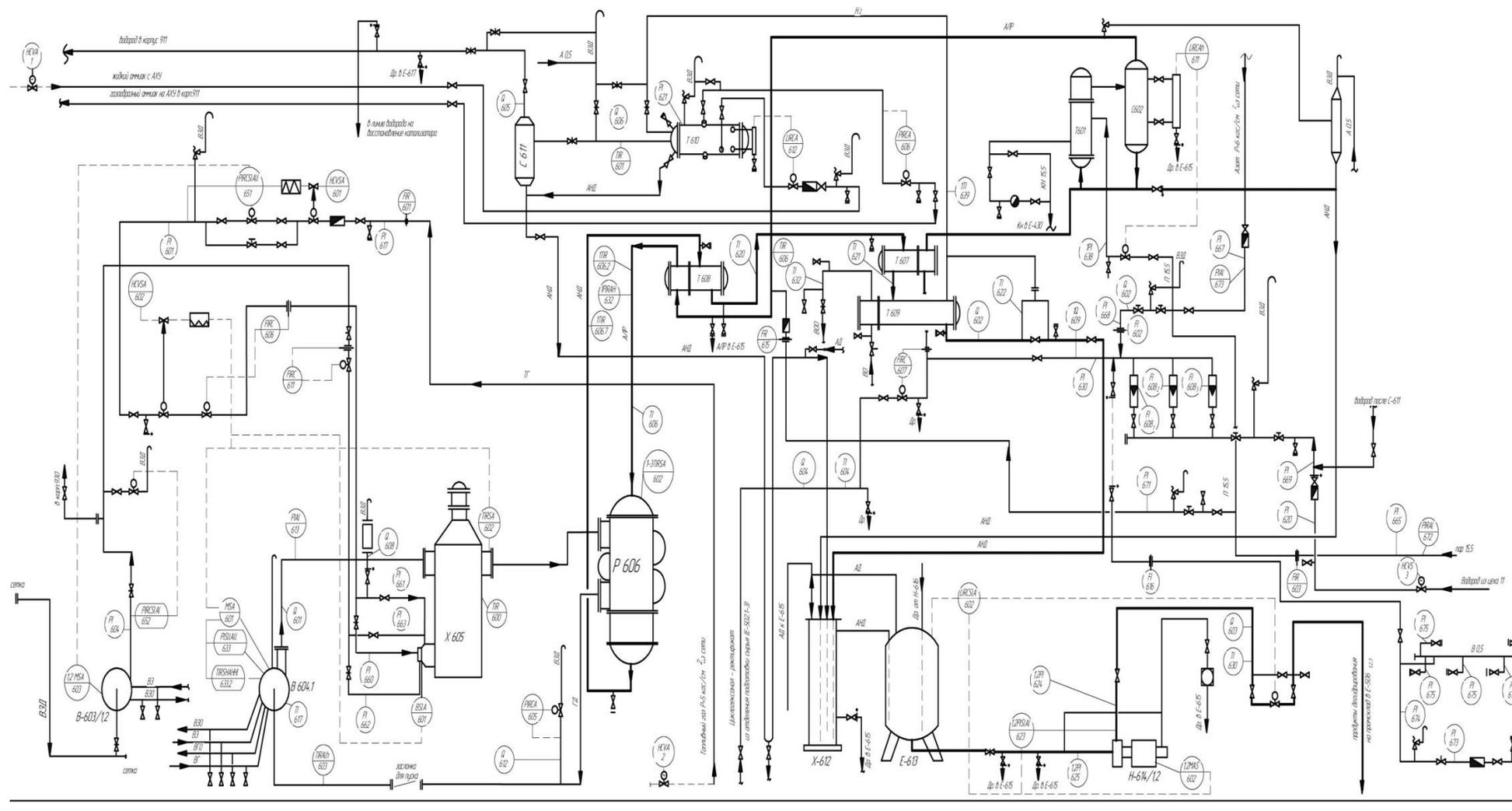


Рисунок 1 – Технологическая схема процесса дегидрирования

«Циклогексанол–ректификат должен двигаться по трубному пространству теплообменника под номером Т-607. Здесь осуществляется нагревание до температуры 90 °С.

Циклогексанол–ректификат далее отправляется в трубное пространство испарителя. В этом пространстве пар должен подаваться под давлением не более 2,0 МПа. Далее пары циклогексанола–ректификата из сепаратора должны быть отправлены в трубное пространство теплообменника под номером Т-608. Именно здесь они перегреваются до температуры не более 320 °С. Это происходит под воздействием тепла паров рекреационной смеси, которые выходят из реактора дегидрирования под номером Р-606.

Цинк-хромовой катализатор используется для понижения в реакторе дегидрирования парциального давления. Также его использование снижает вероятности образования циклогексена.

Далее необходима передача паров циклогексанола–ректификата в трубное пространство реактора дегидрирования под номером Р-606. В данном пространстве осуществляется эндотермическая реакция, которая превращает циклогексанол в циклогексанон. Процесс осуществляется посредством использования цинк–хромового или цинк–кальциевого катализатора.

Тепло подводится в зону реакции посредством горячих дымовых газов, которые образуются при сжигании топливного газа. Это происходит в камере сжигания под номером Х-605, которая представляет собой вертикальный аппарат цилиндрической формы, который профутерован кирпичом с огнеупорными свойствами.

Природный газ и воздух проведены к горелкам камеры сжигания. В камере происходит непосредственное сгорание метана. В дальнейшем происходит процесс смешивания горячих дымовых газов и циркуляционных дымовых газов, которое происходит в верхней части камеры сжигания. При этом необходимо учитывать, что температура дымовых газов на выходе должна быть в пределах 430-500 °С» [20].

«На стадию дегидрирования из поступает циклогексанол–ректификат с массовой долей циклогексанола (далее анол) не менее 97%. Анол–ректификат подается в цех по обогреваемому трубопроводу с температурой не менее 25 °С во избежание замерзания» [20].

«Из сборника анол в трубное пространство кожухотрубного теплообменника, где нагревается до температуры 90 °С за счет охлаждения реакционной смеси (анон–сырец), выходящей из колонны дегидрирования.

Из теплообменника анол–ректификат поступает в паровой испаритель, где испаряется за счет тепла конденсации водяного пара с давлением 1,9 МПа. Конденсат из испарителя выводится в общий коллектор колонн ректификации и далее в расширительный сосуд для получения пара вторичного вскипания.

На линии выхода паров анола из сепаратора установлен предохранительный клапан пружинного типа, срабатывающий при повышении давления в системе.

Из сепаратора перегретые пары анола с температурой 160-180 °С поступают в трубное пространство перегревателя. В перегревателе пары анола перегреваются реакционной смесью, выходящей из реактора дегидрирования до температуры 180-240 °С. Перегретые пары анола из перегревателя поступают в трубное пространство реактора дегидрирования, где происходит реакция дегидрирования анола на катализаторе.

Режим работы колонны дегидрирования:

- температура в колонне дегидрирования 180-295 °С.
- давление в колонне дегидрирования 0,065 МПа.

Реакционная парогазовая смесь из реактора дегидрирования поступает в межтрубное пространство перегревателя, где происходит охлаждение с температуры 240-280 °С до температуры 130-150 °С.

Дальнейшее охлаждение реакционной смеси, выходящей из перегревателя, до температуры 100-150 °С происходит в теплообменнике» [11].

Конденсация и охлаждение продуктов дегидрирования до температуры 40-70 °С происходит в холодильном конденсаторе. В межтрубном пространстве конденсатора реакционная смесь делится на жидкую фазу, поступающую через гидрозатвор в сборник анона–сырца и далее насосами на промсклад и газовую фазу. Газовая фаза поступает в аммиачный холодильный конденсатор, где происходит более глубокая конденсация при температуре 3-5°С. Сконденсировавшаяся органика через сепаратор поступает в сборник органического слоя и далее насосами откачивается на промсклад, а реакционный водород – на печи сжигания.

«Поскольку реакция является эндотермической, т. е. идет с поглощением тепла, необходим подвод тепла в зону реакции. Подвод тепла осуществляется горячими дымовыми газами. Дымовые газы циркулируют по следующей схеме: к форсункам камеры сжигания подается природный газ и воздух, нагнетаемый воздуходувкой.

За счет сжигания природного газа и некоторого избытка воздуха в топке поддерживается температура не более 1300 °С.

Все эти блокировки предусмотрены для того, чтобы избежать образования взрывоопасной смеси (природный газ–воздух).

Получаемые в результате сгорания природного газа горячие дымовые газы смешиваются с циркуляционными газами, подаваемыми газодувкой, и с температурой 210-360 °С проходят межтрубное пространство реактора дегидрирования.

Стабилизация температурного перепада между зоной реакции и циркуляционными дымовыми газами осуществляется за счет прямоточного движения продуктов дегидрирования и теплоносителя.

Температура дымовых газов перед реактором дегидрирования регулируется изменением подачи природного газа. Избыток дымовых газов сбрасывается в атмосферу через клапан регулятора давления. При остановке агрегата дегидрирования все аппараты и трубопроводы освобождаются в погружную емкость» [4].

1.5 Обоснование выбора технологического оборудования

В таблице 1 представлены основные характеристики применяемого оборудования.

Таблица 1 – Конструктивные характеристики технологического оборудования

Номер позиции по схеме	Наименование оборудования или технических устройств	Количество	Материал, способ защиты	Техническая характеристика
1	2	3	4	5
Т-601	Испаритель	3	углеродистая сталь	F=117 м ² , Д=1000 мм Трубки: 25х2х2000 мм, n=747 шт. Р - тр. пр. не более 1,0 МПа (10,0 кгс/см ²) Т – до 100 °С Р - м. тр. не более 2,5 МПа (25 кгс/см ²) Т – до 250 °С Среда: трубное – органические продукты, токсичная, взрывоопасная Межтрубное – водяной пар
С-602	Сепаратор	3	Углеродистая сталь	V=2,5 м ³ , Д=1200 мм, Н=2775 мм Р изб. – не более 0,2 МПа (2 кгс/см ²) Т – до 200 °С Среда: – органические продукты, токсичная, взрывоопасная
В-603	Воздуходувка	2	Углеродистая сталь	ТВ-80-1,2 Q=5000 м ³ /ч Р всаса – не более 0,1 МПа (1 кгс/см ²) Р нагн. – не более 0,02 МПа (0,2 кгс/см ²) Электродвигатель: ВАО 82-2, 3-х фазного тока, 50 Гц, 380 В, с короткозамкнутым ротором, N=55 кВт, n=2950 об/мин в исполнении ВЗГЧ
В-604	Циркуляционная газодувка	3	Углеродистая сталь	Тип 610-11-1 Q=60000 м ³ /ч Р – не более 0,0045 МПа (0,045 кгс/см ²) Т – до 400 °С среда – дымовые газы Электродвигатель: ВАО 111-2, 3-х фазного тока, 50 Гц, 380 В, с короткозамкнутым ротором, N=200 кВт, n=2970 об/мин

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5
X-605	Камера сжигания	3	Углеродистая сталь, огнеупорный кирпич	Д=2200 мм, Н=9000 мм, Т- до 1300 °С Р – не более 0,04 МПа (0,4 кгс/см ²) Среда – дымовые газы Аппарат футерован огнеупорным кирпичом
P-606	Реактор дегидрирования	3	Углеродистая сталь	F=568 м ² , Размеры: 9710х4893х3700 мм Трубки: 57х3х6000 мм, n=523 шт. 76х4х6000 мм, n=6 шт. Р - тр. пр. не более 0,065 МПа (0,65 кгс/см ²) Т – до 420 °С Р- м. тр. не более 0,02 МПа (0,2 кгс/см ²) Т – до 470 °С Среда: трубное – органические продукты, водород, токсичная, взрывоопасная Межтрубное – дымовые газы
T-607	Теплообменник	3	Углеродистая сталь	F=38 м ² , Д=600 мм Трубки: 25х2х2000 мм, n=240 шт. Р - тр. пр. н/б 0,60 МПа (6,0 кгс/см ²) Т – до 100 °С Р - м. тр. не более 1,00 МПа (10,0 кгс/см ²) Т – до 200 °С Среда: трубное – органические продукты, токсичная, взрывоопасная Межтрубное – органические продукты, токсичная, взрывоопасная
T-608	Теплообменник	3	Углеродистая сталь	F=212 м ² , Д=800 мм Трубки: 20х2х6000 мм, n=646 шт. Р - тр. пр. не более 1,6 МПа (16,0 кгс/см ²) Т – до 400 °С Р- м. тр. не более 1,6 МПа (16,0 кгс/см ²) Т – до 400 °С Среда: трубное – органические продукты, токсичная, взрывоопасная Межтрубное – органические продукты, водород, токсичная, взрывоопасная
T-609/2	Конденсатор	1	Углеродистая сталь	F=139 м ² , Д=800 мм Трубки: 25х2х4000 мм, n=442 шт. Р- тр. пр. не более 1,6 МПа (16,0 кгс/см ²) Т – до 100 °С Р - м. тр. не более 1,6 МПа (16,0 кгс/см ²) Т – до 200 °С Среда: трубное – вода, межтрубное – органические продукты, водород, токсичная, взрывоопасная

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5
Т-609/1,3	Конденсатор	2	10Х17Н3 М2Т	F=260 м ² , Д=800 мм Трубки: 25х2х6000 мм, n=442 шт. Р- тр. пр. не более 0,6 МПа (6,0 кгс/см ²) Т – не более 60 °С Р- м. тр. не более 1,6 МПа (16 кгс/см ²) Т – не более 200 °С Среда: трубное – вода, межтрубное – органические продукты, водород, токсичная, взрывоопасная
Т-610	Аммиачный испаритель	3	Углероди стая сталь	ИТГ – 40, F=40 м ² , Д=500 мм Трубки: 25х2,5х3000 мм, n=216 шт. Р - тр. пр. не более 0,6 МПа (6 кгс/см ²) Т – (- 40 -+ 50 °С) Р -м. тр. не более 1,6 МПа (16 кгс/см ²) Т – (- 40 - + 50 °С) Среда: трубное – органические продукты, водород, токсичная, взрывоопасная Межтрубное – аммиак
С-611	Сепаратор	3	Углероди стая сталь	V=0,63 м ³ , Д=900 мм, Н=2055 мм Р – не более 0,2 МПа (2 кгс/см ²) Т – до 10 °С. Среда: – органические продукты, водород, токсичная, взрывоопасная
Х-612	Гидрозатвор	1	Углероди стая сталь	V=0,4 м ³ , Д=400 мм, Н=3400 мм Р – не более 0,06 МПа (0,6 кгс/см ²) Т – до 100 °С Среда: – органические продукты
Е-613	Сборник	1	Углероди стая сталь	V=63 м ³ , Д=1800 мм, Н=3450 мм Р – не более 0,06 МПа (0,6 кгс/см ²) Т – до 100 °С Среда: – органические продукты, токсичная, взрывоопасная
Н-614/2	Насос центробежны й	1	Углероди стая сталь	1,5ХГ-6х2К-2,8-1 Q=8 м ³ /ч, Н=35 м, Т – до 50 °С. Среда: циклогексанол, циклогексанон Электродвигатель: 3-х фазного тока, 50 Гц, 380 В, с короткозамкнутым ротором, n=2900 об/мин в исполнении ВЗТЧ
Н-614/1	Герметичный электронасос	1	Углероди стая сталь	1ЦГ 12,5/50К-4-3-У2 Q=12,5 м ³ /ч, Н=50 м Среда – циклогексанон, циклогексанол Электродвигатель: 3-х фазного тока, 50 Гц, 380 В, с короткозамкнутым ротором, n=3000 об/мин, N=4 кВт

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5
Е-615	Емкость дренажная	1	Углеродистая сталь	V=1,6 м ³ , Д=1100 мм, Н=2070 мм Р – не более 0,06 МПа (0,6 кгс/см ²) Т – до 100 °С Среда: – органические продукты, токсичная, взрывоопасная
Н-616	Центробежный насос	1	Углеродистая сталь	X3/40-А-2Г, Q=3 м ³ /ч, Н=40 м, Т – до 50 °С Среда: циклогексанол, циклогексанон Электродвигатель: 3-х фазного тока, 50 Гц, 380 В, с короткозамкнутым ротором, N=4 кВт, n=2900 об/мин в исполнении ВЗГЧ
Е-617	Емкость дренажная	1	Углеродистая сталь	V=1,6 м ³ , Д=1100 мм, Н=2070 мм Р – не более 0,06 МПа (0,6 кгс/см ²) Т – до 100 °С Среда: органические продукты, токсичная, взрывоопасная
Н-618	Центробежный насос	1	Углеродистая сталь	X3/40-А-2Г, Q=3 м ³ /ч, Н =40 м, Т – до 50 °С. Среда: циклогексанол, циклогексанон Электродвигатель: 3-х фазного тока, 50 Гц, 380 В, с короткозамкнутым ротором, N=4 кВт, n=2900 об/мин в исполнении ВЗГЧ
Х-619	Гидрозатвор	1	Углеродистая сталь	V=0,425 м ³ , Д=600 мм, Н=1750 мм Р ап. – не более 0,03 МПа (0,3 кгс/см ²) Т – до 40 °С Р змеев. – не более 1,0 МПа (10 кгс/см ²) Т – до 100 °С Среда: аппарат - вода, азот, органические соединения, токсичная, взрывоопасная F змеев. – 1,9 м ²
Ф-622	Фильтр	1	Углеродистая сталь	Ду=80 мм, Ру= 1,6 МПа (16 кгс/см ²) ФС-1-80-16-1-Гр2

Вывод по разделу 1

Наибольшее влияние на организацию технологической схемы оказывает тип используемого реакторного оборудования. Его производительность и качество получаемого продукта обеспечиваются подбором каталитической системы и условий проведения процесса. Выбор каталитической системы с лучшими характеристиками позволяет проводить процесс более эффективно без замены дорогостоящего реакторного оборудования, при условии достаточности конструктивных параметров для поддержания условий ведения процесса.

2 Технологическая часть

2.1 Теоретические основы применения катализаторов в процессе дегидрирования циклогексанола в циклогексанон

«Циклогексанол в качестве полупродукта присутствует в бензольной и фенольной схеме получения капролактама.

Процесс дегидрирование заключается в отщеплении молекулы водорода от органического соединения и в общем случае служит для получения непредельных органических соединений. При дегидрировании циклогексанола образуется непредельная связь углерод - кислород с образованием кетогруппы из гидроксильной группы, как это показано на рисунке 2» [2].

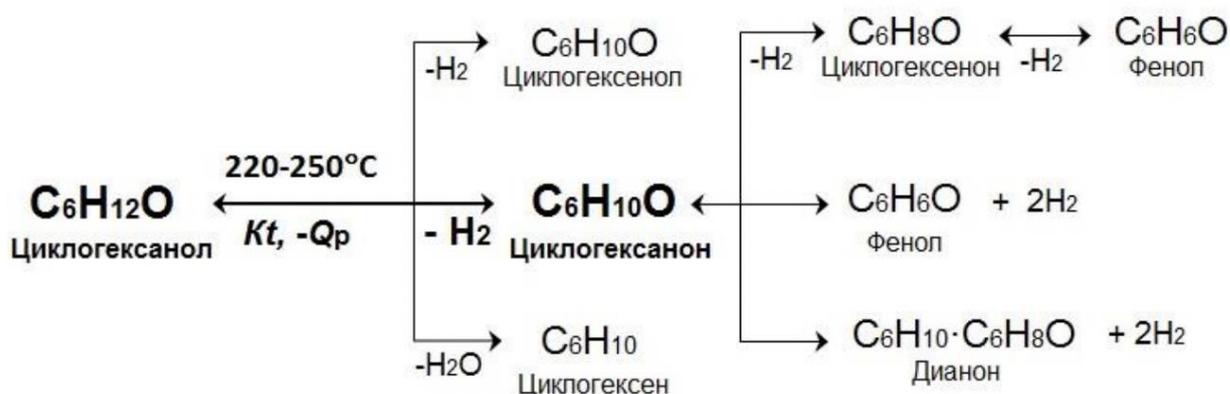


Рисунок 2 – Образование кетогруппы из гидроксильной

«В производстве капролактама стадия дегидрирования циклогексанола является ключевой с точки зрения минимизации образующихся нежелательных продуктов, которые отрицательно влияют на процесс полимеризации капролактама и способствуют снижению качества полиамидных продуктов» [7, 8].

«Качество технического циклогексанона значительно снижается при увеличении в нём содержания циклогексенона и фенола, образующихся при последующем дегидрировании циклогексанона. Эти соединения могут привести к получению ненасыщенного лактама, в производстве капролактама, что значительно снижает качество нейлона» [6].

«Образование циклогексена и воды большинство авторов связывают с наличием в используемых катализаторах соединений, имеющих кислотные центры, на которых преимущественно идёт реакция дегидратации» [11 – 16]. «Добавление же щелочей способствует снижению кислотности катализаторов.

Накопление в продукционной смеси дианонов (2-циклогексилденциклогексанона и 2-циклогексенилциклогексанона), в основном, характерно для высокотемпературных процессов (350 – 400) °С дегидрирования циклогексанола» [4].

«Основными побочными продуктами дегидрирования циклогексанола на медно-магниево катализаторе являются фенол и бициклические соединения. При этом 2-циклогексенилциклогексанон составляет лишь небольшую часть от суммы высококипящих соединений. В отличие от дегидрирования на цинк-железном и цинк-хромовом катализаторах, где это соединение является основной примесью, в случае медно-магниевого катализатора димеры представлены преимущественно насыщенным бициклическим кетоном 2-циклогексилциклогексаноном» [22]. «Влияние температуры на селективность медно-магниевого катализатора особенно заметно с повышением температуры от 220 до 300 °С. При объёмной скорости 1,0 ч⁻¹ степень конверсии возрастает с 50 до 91 %.

Наиболее сильную температурную зависимость проявляет реакция с образованием фенола, количество которого в катализаторе увеличивается более чем в 100 раз. Возрастает также накопление высококипящих продуктов. В итоге, селективность процесса по циклогексанону падает с 99,5 % при 220 °С до 83,2 % при 300 °С. Оптимальной начальной температурой

процесса следует считать 240 – 250 °С, при которой обеспечиваются высокие значения селективности и степени превращения (около 98 %) при относительно глубоком превращении циклогексанола (60 – 65 %). Зауглероживание поверхности катализатора в процессе работы не наблюдается, вследствие чего отпадает необходимость в периодических регенерациях; срок службы катализатора 1 год» [1].

«В литературе также описаны низкотемпературные катализаторы, состоящие из смеси оксида меди с оксидом цинка с добавлением различных щелочных металлов» [8].

«Помимо двухкомпонентных составов, разработаны также 3-х компонентные композиции на основе оксидов меди, цинка и алюминия или хромоксидных систем, промотированных щелочными металлами. Катализатор МЦХА получают методом осаждения из растворов солей меди и цинка раствором карбоната щелочного металла с последующей термообработкой. Щелочной металл вводят в катализатор на стадии осаждения путём неполной отмывки осадка от иона щелочного металла. Этому катализатору также свойственны все ранее отмеченные недостатки для осаждённых катализаторов. Среди промышленных зарубежных катализаторов широко известен катализатор фирмы BASF марки HZ-11» [9].

«Он является наиболее востребованным катализатором для дегидрирования циклогексанола в циклогексанон. Содержание меди (в пересчёте на CuO) составляет около 20 мас. % на кремнезёмистом носителе. Нанесение меди на носитель осуществляют путем осаждения из водного раствора её азотнокислой соли с помощью осаждающего агента – карбоната натрия. При этом раствор соли меди содержит не менее одного комплексообразователя в виде растворимого в воде органического полимера, например, акриламида и/или метакриламида, или ненасыщенных этиленкарбоновых кислот и их амидов, гомо- и сополимеров N-виниллактама, особенно N-винилпирролидона для координационного связывания ионов меди. После осаждения полученное твёрдое вещество

(носитель с осаждённым соединением меди) промывают водой на фильтре для удаления избыточного количества осаждающего средства. Полученную катализаторную массу сушат и далее формуют методом таблетирования с использованием специальных присадок, в основном, графита, улучшающих прессование, но остающихся в готовом продукте и снижающих его термостабильность. Одним из недостатков способа приготовления катализатора НЗ – 11 является необходимость введения в реакционную систему специальных комплексообразователей в виде водорастворимых органических полимеров. Нанесение меди на носитель путём её осаждения карбонатом натрия требует как расхода осадителя, так и отмывки катализаторной массы от остатков щелочной соли. Кроме того, использование метода таблетирования в отличие от метода экструзии предполагает тщательную подготовку порошков нужного фракционного состава. Характерным для технологии таблетирования является также сравнительно быстрая изнашиваемость прессинструмента, особенно при формовании порошков с повышенными абразивными свойствами. Необходимо отметить также, что очень часто поверхность отформованных таблеток оказывается покрытой тонким слоем, менее пористым, чем сами таблетки. Этот слой может затруднять доступ реагирующим веществам к внутренним поверхностям» [19].

«Отмеченные недостатки метода таблетирования приводят к усложнению и удорожанию катализатора. В отечественной практике для дегидрирования циклогексанола в циклогексанон применяют медь-цинк-алюмооксидный катализатор К – СО с содержанием меди в пересчёте на оксид около 41 ± 5 мас. %. С целью упрочнения в состав катализатора вводят алюминаты кальция или бария до 7 – 8 20 мас. %, которые могут оказывать негативное влияние на показатели селективности и термостабильности. Катализатор К – СО более активен, чем катализатор НЗ – 11, но значительно менее селективен, что ограничивает его применение вследствие значительных затрат на разделение продукционной смеси» [15].

«Сравнение трёх коммерческих катализаторов дегидрирования циклогексанола в циклогексанон в форме таблеток двух производителей Энгельгард и Зюд-Хеми. Два из них С1 (мас. %: CuO – 15, CuCr2O4 – 44, BaCrO4 – 12 и Al2O3 – 29) и С2 (мас. %: CuO – 72, CuCr2O4 – 26 и графита – 2) фирмы Энгельгард и С3 (мас. %: CuO – 33, ZnO – 66, графита – 1). По селективности и активности катализаторы расположились в ряд С1 < С2 < С3, при этом катализатор С3 имел наименьший размер кристаллитов меди. Отмечено также отрицательное влияние на селективность кислотных центров в виде оксида алюминия» [16].

Таким образом, можно заключить, что на значения основных технологических характеристик каталитической системы влияет не только ее компонентный состав, но и применяемые технологии ее создания [30].

2.2 Определение недостатков применяемой технологии дегидрирования

На «предприятии огромное значение имеет процесс обеспечения сырьем и энергоресурсами. При этом проблемы состоят в следующем:

- сырье – это циклогексанол, который поступает по технологическому трубопроводу;
- в процессе обеспечения цеха энергоресурсами происходит снабжение паром, электроэнергией, сжатым воздухом, азотом. Все это поступает от сетей завода. Этот процесс очень сложен;
- отгрузка готовой продукции – циклогексанона производится путём заливания его в цистерны» [8]. Данный процесс требуется для отправки получателям по железной дороге. Процесс усложнен и достаточно опасен;
- серьезной проблемой является наличие отходов производства.

Для дегидрирования циклогексанола крайне важная роль отведена катализаторам. При этом каждый из используемых катализаторов влияет на

уровень эффективности технологического ресурсосберегающего оборудования.

Для процесса гидрирования в ПАО «Куйбышевазот» применяются никелевые катализаторы. Но при их использовании дегидрирование сразу приводит к образованию фенола, то есть для дегидрирования их пригодность низкоэффективна [29].

Для создания «мягких условий» «дегидрирование необходимо проводить с использованием никель-хромового катализатора. Температура данного процесса - 180-200 °С. Однако для данного катализатора характерен следующий недостаток: оптимальный выход продукта будет только при использовании разбавителя. Для этого применяется водяной пар, который должен быть образован при массовом соотношении циклогексанола и воды в пропорции «один к двум». При подаче сырья объемная скорость не должна превышать $0,8 \text{ ч}^{-1}$. Если данные условия не будут соблюдены, то конверсия сильно снизится. При понижении объемной скорости до $0,3 \text{ ч}^{-1}$ и температуры до 200 °С степень конверсии сильно возрастает» [5]. По подсчетам – до уровня 88 % с 60 % изначальных. Главный недостаток такого процесса – огромное количество побочных продуктов [28].

Чистый цинк дает отличные результаты, однако необходимо учитывать, что температура плавления цинка составляет 419,5 °С. Данная температура является точно такой же, как и температура дегидрирования. То есть гранулы цинка сплавляются. «Это приводит к ухудшению каталитического воздействия. Такая особенность приводит к тому, что цинк целесообразнее применять на носителе, например, на железе. Цинк–железный катализатор относительно дешев и стабилен при эксплуатации. Именно посредством этого и обеспечивается высокий выход продукта [27].

Но необходимо признать, что важнейшим недостатком выступает активность катализатора при высоком интервале температур 400-420°С. Это приводит к образованию огромного количества побочных продуктов» [14]. Данный недостаток приводит к тому, что катализатор используется только

для сырья, которое получается на базе фенола.

Для ПАО «Куйбышевазот» можно рассмотреть современные предложения в области ресурсосберегающих технологий и оборудования [26].

Способ получения циклогексанона дистилляцией - данное изобретение направлено на определение «способа непрерывного получения циклогексанона из фенола. Для этого используется катализатор на одном каталитически активном металле. Чаще всего предложения основываются на платине и палладии, которые содержат:

- гидрирование фенола с образованием потока продукта, содержащего циклогексанон и непрореагировавший фенол;
- отделение по меньшей мере части потока продукта» [12].

2.3 Предложение по оптимизации применения катализаторов в процессе дегидрирования циклогексанола в циклогексанон

2.3.1 Обзор катализаторов, применяемых в настоящее время

«В отечественной практике до 2012 года в промышленности эксплуатировали Cu-Mg катализатор, который готовили соосаждением гидроксидов меди и магния из раствора азотнокислых солей едким натром. Катализатор содержит 57,7 мас. % Cu(OH). Существенными недостатками Cu-Mg катализатора являются малая механическая прочность. К тому же на стадии термообработки катализатора происходит выделение вредных оксидов азота [25].

В настоящее время большое применение нашел медь-цинк-алюмооксидный катализатор K-CO (производитель ООО «НИАП-КАТАЛИЗАТОР»). Содержание оксида меди в катализаторе составляет около 41 + 5 мас. %.

В рассматриваемом процессе дегидрирования циклогексанола в циклогексанон используются медьсодержащие катализаторы. При значениях

степени конверсии циклогексанола 45-65 % селективность по целевому продукту достигает 98-100%» [19].

Значение технологических характеристик применяемой каталитической системы не соответствует современному уровню развития технологий. Ее замена позволит усовершенствовать установку [24].

«В мировой практике наибольшее распространение получил катализатор НЗ-11 концерна BASF, содержащий около 20 мас.% оксида меди на пирогенном диоксиде кремния. Отечественные катализаторы уступают импортному катализатору НЗ-11 прежде всего по селективности. Катализатор НЗ-11 проявляет высокую селективность – примерно 99% при средних значениях степени конверсии циклогексанола 45-55%, в то время как показатель селективности отечественных катализаторов нестабилен и не поднимается выше 98,5%. Общим недостатком всех промышленных катализаторов, включая НЗ-11, является недостаточная термостабильность. Так, после испытания катализатора НЗ-11 в условиях реакции наблюдается интенсивное срастание частиц активного компонента вследствие их спекания и рекристаллизации, о чем свидетельствуют данные по сокращению удельной поверхности с 127 до 80 м²/г. Снижение активной поверхности катализатора НЗ-11 за счет коалесценции частиц меди происходит из-за слабости адгезионного взаимодействия материала носителя с активным компонентом» [13].

2.3.2 Внедрение в процесс дегидрирования на ПАО

«Куйбышевазот» медьсодержащего катализатора МАК-К

В рамках импортозамещения в Российском химико-технологическом университете имени Д. И. Менделеева разработан медьсодержащий катализатор МАК-К (медьалюмокремнеземный катализатор для капролактама) с равнозначными показателями селективности и активности, но с более высокой термостабильностью, чем у известных катализаторов, в том числе у НЗ-11. По итогам испытаний подтверждена эффективность разработанного катализатора в реакции дегидрирования циклогексанола [15].

«Для приготовления катализатора МАК-К использована аммиачно-карбонатная технология, заключающаяся в нанесении меди из водного раствора её аммиачно-карбонатного комплекса на аморфный кремнеземный носитель в виде белой сажи при интенсивном перемешивании и температуре 80-90 °С [18]. Использование данной технологии приводит к закреплению активного компонента в виде гидрокарбонатных структур в кремнеземной матрице. Причину появления промежуточной фазы медного компонента с носителем в катализаторе МАК-К можно отнести на счет прекурсора активного компонента в виде гидрокарбоната меди, атакующего кремнеземный носитель и вызывающего расщепление периферийных силоксановых связей с генерированием дополнительных активных силанольных групп. Силанольные группы играют роль посредника, благодаря которым гидрокарбонат меди химически закрепляется на белой саже и даже входит в его структуру. В соответствии с результатами петрографического анализа после испытания в реакционной среде при температуре 350 °С в течение 16 ч морфология поверхности катализатора МАК-К остается практически неизменной. Внутри гидрокарбонатных ансамблей появляются новые структурные элементы из металлической меди и её оксидов» [17].

В ПАО «Куйбышевазот» на сегодняшний день используют КС-О и МАК-К, тогда как для совершенствования активности предложено применение НЗ-11 и МАК-К.

«Измерение активности и селективности предложенных образцов катализаторов дегидрирования проводили в многоканальной установке проточного типа при температуре 220-250 °С, атмосферном давлении и объемной скорости подачи сырья 0,5-2,0 ч⁻¹. Сравнение катализаторов НЗ-11 и МАК-К, а также КС-О и МАК-К необходимо использовать при одинаковых режимных параметрах, что позволяет сделать корректное заключение относительно эффективности каждого из них и выявления эффективности предложения [10].

Эффективность проведена на основании сравнения активности катализаторов, которая оценивалась по степени конверсии циклогексанола, а селективность – степенью превращения циклогексанола в циклогексанон. Состав продуктов реакции сравнивали хроматографическим методом. О термостабильности катализаторов судили по степени снижения активности и селективности после испытания при температуре 350 °С в течение 12 ч. Перед началом испытания катализаторы восстанавливали в токе водорода (в смеси с азотом) при 220 °С. при нагрузке по газу 40 ч⁻¹ в течение 20 ч. Общая продолжительность испытаний образцов катализаторов составляла 98 ч, в том числе 10 ч на приработку катализатора [3].

Результаты испытаний приведены на рисунках 3 и 4. Из таблицы 2 видно, что по показателю селективности предложенный катализатор МАК-К заметно превосходит используемый на сегодняшний день в ПАО «Куйбышевазот» катализатор К-СО, но по показателю активности МАК-К уступает К-СО в среднем 6-7 отн.%. Необходимо отметить при этом, что насыпная плотность катализатора К-СО в 2 раза выше, чем у МАК-К. Учитывая также, что содержание медного компонента в К-СО примерно в 2 раза больше, чем в катализаторе МАК-К, удельная активность МАК-К оказывается в 3-4 раза выше по сравнению с катализатором К-СО» [8].

Таблица 2 – Активность и селективность образцов катализаторов К-СО и МАК-К

Катализатор	Температура, °С	Активность, %	Селективность, %
К-СО	250	59,7-62,4	94,0-96,9
	350	96,4	42,7
	После перегрева при 350°С		
	250	43,8-48,9	98,1
МАК-К	250	56,7 -57,4	99,5-100
	350	96,3	36,9
	После перегрева при 350°С		
	250	48,9	100

«По показателю термостабильности катализатор К-СО после перегрева при 350 °С снизил свою активность с (56,7 - 62,4)% до 43,8 %, т.е. на 26 отн.%, у катализатора МАК-К степень конверсии упала после перегрева с (56,7 - 57,4)% до 48,9%, т. е. среднее снижение активности составило около 16%.

Представим результаты сравнительного испытания образцов используемых на сегодняшний день в ПАО «Куйбышевазот» катализаторов НЗ-11 и предлагаемых для использования МАК-К с варьированием температуры и объёмной скорости подачи сырья.

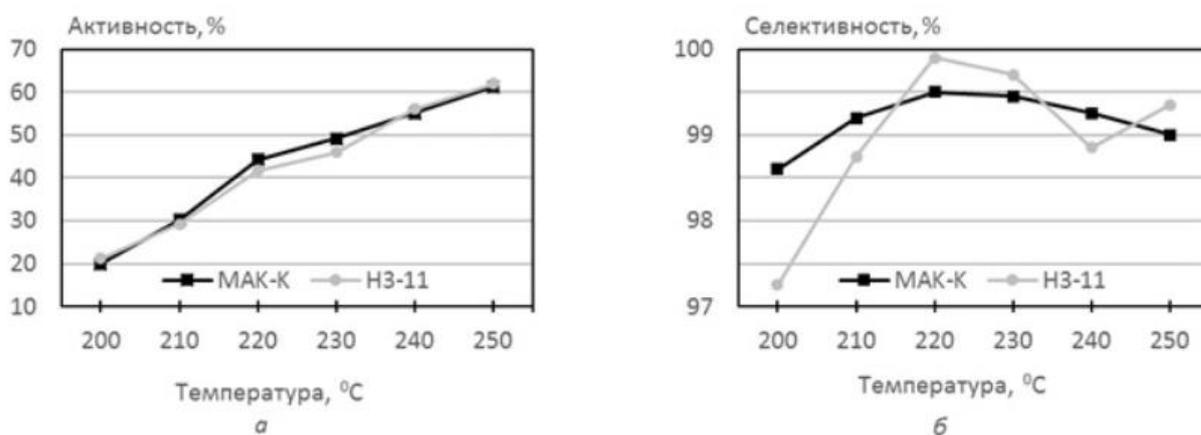


Рисунок 3 – Влияние температуры на активность (а) и селективность (б) образцов МАК-К и НЗ-11

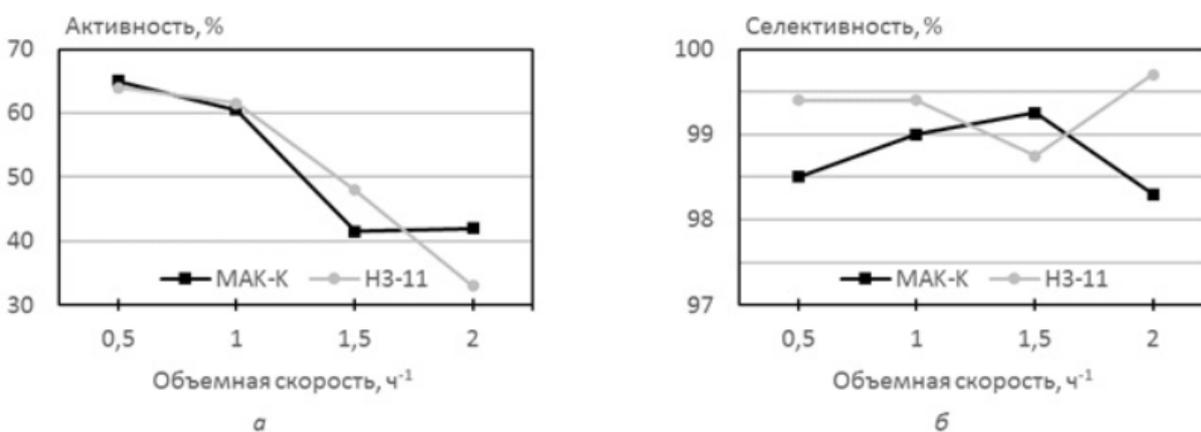


Рисунок 4 – Влияние объёмной скорости подачи сырья на активность (а) и селективность (б) образцов МАК-К и НЗ-11

По итогам испытаний можно сделать вывод о близости каталитических свойств образцов катализаторов МАК-К и НЗ-11 при варьировании температур и нагрузок по сырью. При этом целесообразно наработать опытно-промышленную партию МАК-К и провести его полномасштабные испытания в промышленном аппарате» [9].

Объединим показатели количества исходного сырья и готового продукта при сравнении используемого на сегодняшний день в технологии ПАО «Куйбышевазот» катализатора и предлагаемого для внедрения в таблицу 3.

Таблица 3 – Сравнение количества исходного сырья и готового продукта при использовании обычного катализатора и катализатора МАК-К

Тип режима	Селективность	Расход циклогексанола (сырья), кг/ч	Расход циклогексанона (готового продукта), кг/ч
При использовании стандартного катализатора	95 %	19767,32	16000,00
При использовании катализатора МАК-К	99,50 %	19767,32	19724,43

В расчётах реального материального баланса, который был получен из данных на производстве, можно видеть, что блок дегидрирования использует 19767,32 кг/ч сырья. На выходе это даёт 16000 кг/ч циклогексанона.

Вывод по разделу 2

Соответственно, при одинаковом запланированном выходе целевого продукта (циклогексанона), равном 16000 кг/ч, использование катализатора МАК-К обеспечивает меньшее потребление исходного сырья (циклогексанола), что говорит о перспективности его применения в ПАО «Куйбышевазот» для дегидрирования циклогексанола в циклогексанон.

3 Расчетная часть

3.1 Расчет материальных балансов реакторов

3.1.1 Расчет материального баланса реакторов, с использованием существующего кальций цинкового катализатора

В цехе №22 функционирует три идентичные технологические нитки, включающие реактора и вспомогательные технологические аппараты. Производительность каждой нитки по продукту составляет 5333кг/ч. То есть суммарная производительность стадии – 16000кг/ч по циклогексанону. Циклогексанола в составе ректификата потребляется 19767,32 кг/ч. Также сырьё содержит примеси высококипящих и низкокипящих веществ, которые также образуются в процессе гидрирования за счет протекания побочных реакций. Схема материальных потоков реактора представлена на рисунке 5.

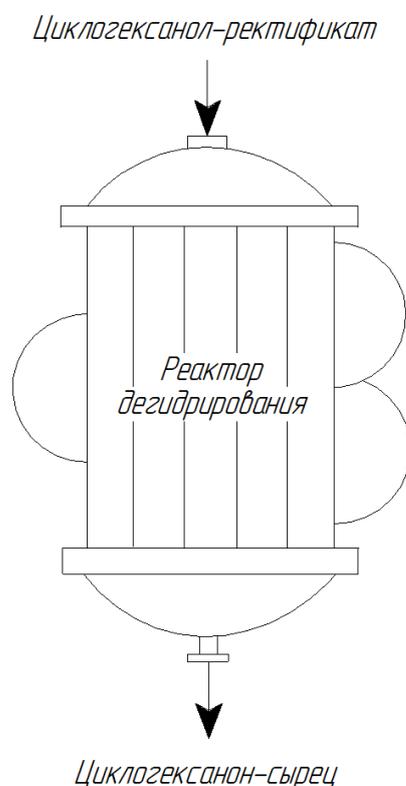


Рисунок 5 – Схема материальных потоков

Исходные данные для составления материального баланса приведены в таблице 4.

Таблица 4 – «Состав потоков циклогексанола-ректификата и циклогексанона-сырца» [23]

Компоненты	Содержание, % масс.	
	Поток циклогексанола-ректификата	Поток циклогексанона-сырца
Водород	-	1,51
Циклогексан	0,88	0,88
Циклогексанон	6,16	73,89
Циклогексанол	91,29	20,02
Фенол	0,05	0
Низкокипящие компоненты	0,04	0,8
Высококипящие компоненты	1,58	2,90

Расчет массового расхода компонентов ведет по формуле

$$G_i = \frac{w_i \cdot G}{100} \quad (4)$$

где: w_i – массовое содержание компонента, %;

G – общий расход среды, кг/ч.

Мольный расход компонентов ведем по формуле

$$g_i = \frac{G_i}{M_i} \quad (5)$$

где: G_i – массовый расход компонента, кг/ч;

M_i – молярная масса компонента, кг/кмоль.

Найдем общий расход сырьевого потока исходя из известного расхода циклогексанола в ректификате и его массовой доли по формуле

$$G = \frac{G_i \cdot 100}{w_i} \quad (6)$$

Подставим значения в формулу

$$G = \frac{19767,32 \cdot 100}{91,29} = 21653,32 \text{ кг/ч}$$

Рассчитаем массовые и мольные расходы компонентов сырьевого потока

- массовый расход компонентов:

$$G_{\text{водород}} = \frac{0 \cdot 21653,32}{100} = 0 \text{ кг/ч}$$

$$G_{\text{циклогексан}} = \frac{0,88 \cdot 21653,32}{100} = 190,54 \text{ кг/ч}$$

$$G_{\text{циклогексанон}} = \frac{6,16 \cdot 21653,32}{100} = 1333,84 \text{ кг/ч}$$

$$G_{\text{фенол}} = \frac{0,05 \cdot 21653,32}{100} = 10,83 \text{ кг/ч}$$

$$G_{\text{л.к.}} = \frac{0,04 \cdot 21653,32}{100} = 8,66 \text{ кг/ч}$$

$$G_{\text{т.к.}} = \frac{1,58 \cdot 21653,32}{100} = 342,12 \text{ кг/ч}$$

- мольный расход компонентов:

$$g_{\text{водород}} = \frac{0}{2} = 0 \text{ кмоль/ч}$$

$$g_{\text{циклогексан}} = \frac{190,54}{84,16} = 2,26 \text{ кмоль/ч}$$

$$g_{\text{циклогексанон}} = \frac{1333,84}{98,144} = 13,59 \text{ кмоль/ч}$$

$$g_{\text{циклогексанол}} = \frac{19767,32}{100,15888} = 197,36 \text{ кмоль/ч}$$

$$g_{\text{фенол}} = \frac{8,66}{94,11} = 0,09 \text{ кмоль/ч}$$

По закону сохранения вещества общий расход сырьевого потока равен общему расходу продуктового потока, так как реактор прямоточный.

Рассчитаем массовые и мольные расходы компонентов потока продуктов, выходящих из реактора

- массовый расход компонентов:

$$G_{\text{водород}} = \frac{1,51 \cdot 21653,32}{100} = 326,53 \text{ кг/ч}$$

$$G_{\text{циклогексан}} = \frac{0,88 \cdot 21653,32}{100} = 190,55 \text{ кг/ч}$$

$$G_{\text{циклогексанон}} = \frac{73,89 \cdot 21653,32}{100} = 15999,6 \text{ кг/ч}$$

$$G_{\text{циклогексанол}} = \frac{20,02 \cdot 21653,32}{100} = 4335 \text{ кг/ч}$$

$$G_{\text{фенол}} = \frac{0 \cdot 21653,32}{100} = 0 \text{ кг/ч}$$

$$G_{\text{л.к.}} = \frac{0,8 \cdot 21653,32}{100} = 173,23 \text{ кг/ч}$$

$$G_{\text{т.к.}} = \frac{2,9 \cdot 21653,32}{100} = 627,95 \text{ кг/ч}$$

- мольный расход компонентов:

$$g_{\text{водород}} = \frac{326,53}{2} = 111,375 \text{ кмоль/ч}$$

$$g_{\text{циклогексан}} = \frac{190,55}{84,16} = 1,706 \text{ кмоль/ч}$$

$$g_{\text{циклогексанон}} = \frac{15999,6}{98,144} = 111,900 \text{ кмоль/ч}$$

$$g_{\text{циклогексанол}} = \frac{4335}{100,15888} = 45,056 \text{ кмоль/ч}$$

$$g_{\text{фенол}} = \frac{0}{94,11} = 0 \text{ кмоль/ч}$$

Рассчитаем конверсию применяемого катализатора по циклогексанолу по формуле:

$$A_{\text{циклогексанол}} = \frac{G_{\text{циклогексанол}}^{\text{1 поток}} - G_{\text{циклогексанол}}^{\text{2 поток}}}{G_{\text{циклогексанол}}^{\text{1 поток}}} \cdot 100 \quad (7)$$

Подставим значения в формулу

$$A_{\text{цикл.-рек.}} = \frac{19767,32 - 4335}{19767,32} \cdot 100 = 78,1\%$$

Рассчитаем селективность процесса по циклогексанолу по формуле:

$$\varphi_{\text{циклогексанон}} = \frac{G_{\text{циклогексанон}}^{\text{2 поток}} - G_{\text{циклогексанон}}^{\text{1 поток}}}{G_{\text{циклогексанол}}^{\text{1 поток}} - G_{\text{циклогексанол}}^{\text{2 поток}}} \cdot 100 \quad (8)$$

Подставим значения в формулу

$$\varphi_{\text{циклогексанон}} = \frac{15999,6 - 1333,84}{19767,32 - 4335} \cdot 100 = 95\%$$

На основании полученных данных получим материальный баланс процесса, представленный в таблице 5.

Таблица 5 – Сводная таблица материального баланса

Приход			Расход		
Компонент	кг/ч	кмоль/ч	Компонент	кг/ч	кмоль/ч
Водород	0	0	Водород	326,53	111,38
Циклогексанон	1333,84	13,59	Циклогексанон	15999,6	111,9
Циклогексан	190,54	2,26	Циклогексан	190,55	1,71
Циклогексанол	19767,32	197,36	Циклогексанол	4335	45,6
Фенол	10,83	0,09	Фенол	0	0
Низкокипящие компоненты	8,66	-	Низкокипящие компоненты	173,23	-
Высококипящие компоненты	342,12	-	Высококипящие компоненты	627,95	-
Всего:	21653,32	213,21	Всего:	21653,32	270,59

По материальному балансу можно сделать вывод о существующей возможности интенсификации работы реактора, так как селективность и конверсия имеет потенциал для увеличения

3.1.2 Расчет материального баланса реакторов с использованием нового медьалюмокремнеземного катализатора МАК-К

Согласно данным патентной документации конверсия предлагаемого медьалюмокремнеземного катализатора по циклогексанолу составляет 93,5%, а селективность достигает 99,5%[16].

Примем состав сырьевого потока аналогичным рассчитанному в предыдущем пункте.

Найдем количество массовой расход циклогексанола, невступившего в реакцию по уравнению:

$$0,935 = \frac{19767,32 - X}{19767,32} \quad (9)$$

Решим уравнение

$$G_{\text{циклогексанол}}^2 = X = 19767,32 - 0,935 \cdot 19767,32 = 1284 \text{ кг/ч}$$

$$g_{\text{циклогексанол}}^2 = \frac{1284}{100} = 12,84 \text{ кмоль/ч}$$

Также можно найти массовый расход циклогексанона на выходе из реактора по уравнению

$$0,995 = \frac{Y - 1333,84}{19767,32 - 1284}$$

Решим уравнение

$$G_{\text{циклогексанон}}^2 = Y = (19767,32 - 1284) \cdot 0,995 + 1333,84 = 19724,43 \text{ кг/ч}$$

$$g_{\text{циклогексанон}}^2 = \frac{17156,15}{98} = 201,27 \text{ кмоль/ч}$$

Следовательно, при замене катализатора в реакторе дегидрирования можно получить на 3724,43 кг/ч больше целевого продукта – циклогексанона. Исходя из стехиометрического соотношения реакции дегидрирования нужно ожидать также роста выхода водорода. Определим его по формуле:

$$G_{\text{водород}}^2 = \frac{(G_{\text{циклогексанон}}^2 - G_{\text{циклогексанон}}^1) \cdot 2}{98} \quad (10)$$

Подставим значения в формулу

$$G_{\text{водород}}^2 = \frac{(19724,43 - 1333) \cdot 2}{98} = 375,34 \text{ кг/ч}$$

Рассчитаем мольный расход водорода

$$g_{\text{водород}}^2 = \frac{375,34}{2} = 187,67 \text{ кмоль/ч}$$

В побочных продуктах выделяются две фракции с разными свойствами. Условно их разделяют на низкокипящие и высококипящие компоненты. Соотношение между ними по опытным данным 1:3.

$$G_{\text{поб.прод.}}^2 = G_1 - G_{\text{водород}}^2 - G_{\text{циклогексанон}}^2 - G_{\text{циклогексанол}}^2 - G_{\text{циклогексан}}^1 \quad (11)$$

Подставим значения в формулу

$$G_{\text{поб.прод.}}^2 = 21653,32 - 375,34 - 19724,43 - 1284 - 190,55 = 78,68 \text{ кг/ч}$$

Определим количество низкокипящих компонентов:

$$G_{\text{НКК}}^2 = \frac{78,68}{4} = 19,67 \text{ кг/ч}$$

Определим количество высококипящих компонентов:

$$G_{\text{ВКК}}^2 = 78,68 - 19,67 = 59,01 \text{ кг/ч}$$

Сведем материальный баланс процесса дегидрирования циклогексанона с учетом замены катализатора. Он представлен в таблице 6

Таблица 6 – Сводная таблица материального баланса

Приход			Расход		
Компонент	кг/ч	кмоль/ч	Компонент	кг/ч	кмоль/ч
Водород	0	0	Водород	375,34	187,67
Циклогексанон	1333,84	13,59	Циклогексанон	21653,32	201,27
Циклогексан	190,54	2,26	Циклогексан	190,55	2,26
Циклогексанол	19767,32	197,36	Циклогексанол	1284	12,84
Фенол	10,83	0,09	Фенол	0	0
Низкокипящие компоненты	8,66	-	Низкокипящие компоненты	19,67	-
Высококипящие компоненты	342,12	-	Высококипящие компоненты	59,01	-
Всего:	21653,32	213,21	Всего:	21653,32	404,04

Таким образом на основании расчетов можно сделать вывод о том что замена катализатора не только приведет к увеличению производительности

по основному продукту на 3724,3 кг/ч, но и приведет к значительному сокращению количества побочных продуктов.

3.2 Расчет тепловых балансов реакторов

3.2.1 Тепловой баланс реакторов, с использованием существующего кальций цинкового катализатора

Тепловые потоки реактора дегидрирования представлены на рисунке 6.

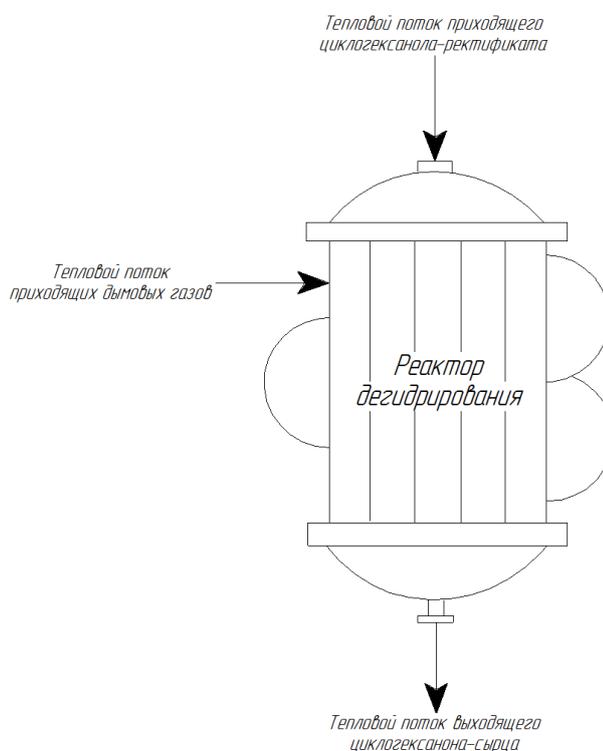


Рисунок 6 – Схема тепловых потоков

Тогда уравнение теплового баланса примет следующий вид:

$$Q_{\text{вход}} + Q_{\text{дым.г.}} = Q_{\text{реак.}} + Q_{\text{вых.}} + Q_{\text{потери}} \quad (12)$$

где: $Q_{\text{вход}}$ – тепловой поток приходящего циклогексанола-ректификата, кДж;

$Q_{\text{дым.г.}}$ – тепловой поток приходящих дымовых газов;

$Q_{\text{реак.}}$ — количество тепла, затрачиваемое на проведение эндотермической реакции, кДж;

$Q_{\text{вых.}}$ — тепловой поток выходящего циклогексанона-сырца;

$Q_{\text{потери}}$ — тепловой поток, выбрасываемый в окружающую среду

$$Q_{\text{потери}} = 5\%.$$

Согласно теоретической части тепловой эффект реакции составляет $q = -15420$ кДж/моль.

Температура входящего потока циклогексанола-ректификата в реактор составляет 340°C .

Температура выходящего потока циклогексанона-сырца из реактора составляет 400°C .

Для составления теплового баланса принимается материальный баланс таблицы 8.

Рассчитаем количество тепла, затрачиваемое на проведение эндотермической реакции, кДж:

$$Q_{\text{реак.}} = q \cdot (g_{\text{циклогексанон}}^{\text{расход}} - g_{\text{циклогексанон}}^{\text{приход}}) \quad (13)$$

Получаем:

$$Q_{\text{реак.}} = -15420 \cdot (111,9 - 13,59) = -1515940,2 \frac{\text{кДж}}{\text{ч}}$$

Тепло исходных компонентов, поступающих в реактор дегидрирования:

$$Q_i = c_i \cdot g_i \cdot t$$

где: c_i — теплоемкость компонента, при температуре t , Дж/моль·град.;

t — температура вещества исходных компонентов, поступающих в реактора дегидрирования, $^{\circ}\text{C}$;

g_i – мольный расход вещества (берется из материального баланса таблицы 8).

Вспользуемся справочником по теплофизическим свойствам веществ [6], для нахождения теплоемкости каждого компонента, участвующих в тепловом балансе:

- для водорода [21]:

$$\text{при } t = 340 \text{ }^\circ\text{C} \quad c_p = 29,353 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{ }^\circ\text{C}}$$

$$\text{при } t = 400 \text{ }^\circ\text{C} \quad c_p = 29,418 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{ }^\circ\text{C}}$$

- для циклогексана :

$$\text{при } t = 340 \text{ }^\circ\text{C} \quad c_p = 147,66 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{ }^\circ\text{C}}$$

$$\text{при } t = 400 \text{ }^\circ\text{C} \quad c_p = 178,20 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{ }^\circ\text{C}}$$

- для циклогексанона :

$$\text{при } t = 340 \text{ }^\circ\text{C} \quad c_p = 178,52 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{ }^\circ\text{C}}$$

$$\text{при } t = 400 \text{ }^\circ\text{C} \quad c_p = 192,17 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{ }^\circ\text{C}}$$

- для циклогексананола :

$$\text{при } t = 340 \text{ }^\circ\text{C} \quad c_p = 168,94 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{ }^\circ\text{C}}$$

$$\text{при } t = 400 \text{ }^\circ\text{C} \quad c_p = 181,78 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{ }^\circ\text{C}}$$

- для фенола [3]:

$$\text{при } t = 340 \text{ }^{\circ}\text{C} \quad c_p = 134,7 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot ^{\circ}\text{C}}$$

$$\text{при } t = 400 \text{ }^{\circ}\text{C} \quad c_p = 134,7 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot ^{\circ}\text{C}}$$

Тогда тепло каждого исходного компонента поступающего в реактор дегидрирования составит:

- для водорода:

$$Q_{\text{водород}} = 29,353 \cdot 0 \cdot 340 = 0 \text{ кДж/ч}$$

- для циклогексана:

$$Q_{\text{циклогексан}} = 147,66 \cdot 2,26 \cdot 340 = 113462 \text{ кДж/ч}$$

- для циклогексанона:

$$Q_{\text{циклогексанон}} = 178,52 \cdot 13,59 \cdot 340 = 824869 \text{ кДж/ч}$$

- для циклогексанола:

$$Q_{\text{циклогексанол}} = 168,94 \cdot 197,36 \cdot 340 = 11336280 \text{ кДж/ч}$$

- для фенола:

$$Q_{\text{фенол}} = 134,7 \cdot 0,09 \cdot 340 = 4122 \text{ кДж/ч}$$

Общий приход тепла исходных компонентов в реактор дегидрирования:

$$Q_{\text{вход}} = 0 + 113462 + 824869 + 11336280 + 4122 = 12278733 \text{ кДж/ч}$$

Аналогично найдем тепло потока выходящего из реактора дегидрирования

Тепло каждого компонента выходящего из реактора дегидрирования составит:

- для водорода:

$$Q_{\text{водород}} = 29,418 \cdot 187,67 \cdot 400 = 2208350 \text{ кДж/ч}$$

- для циклогексана:

$$Q_{\text{циклогексан}} = 178,20 \cdot 2,26 \cdot 400 = 161093 \text{ кДж/ч}$$

- для циклогексанона:

$$Q_{\text{циклогексанон}} = 192,17 \cdot 201,27 \cdot 400 = 15471222 \text{ кДж/ч}$$

- для циклогексанола:

$$Q_{\text{циклогексанол}} = 181,78 \cdot 12,84 \cdot 400 = 933622 \text{ кДж/ч}$$

- для фенола:

$$Q_{\text{фенол}} = 134,7 \cdot 0 \cdot 400 = 0 \text{ кДж/ч}$$

Выход тепла продуктов из реактора дегидрирования:

$$Q_{\text{вых.}} = 2208350 + 161093 + 15471222 + 933622 + 0 = 18774287 \text{ кДж/ч}$$

Согласно регламенту цеха №22 потери в окружающую среду составляет 5%. Следовательно, потери рассчитывается по следующей формуле:

$$Q_{\text{вых.}} + Q_{\text{реак.}} = 0,95 \cdot Q_{\text{расход}} \quad (15)$$

$$Q_{\text{расход}} = \frac{Q_{\text{вых.}} - (-Q_{\text{реак.}})}{0,95}$$

Тогда расход тепла составит:

$$Q_{\text{расход}} = \frac{18774287 - (-1515940)}{0,95} = 21358134 \text{ кДж/ч}$$

Тогда потери тепла в окружающую среду составит:

$$Q_{\text{потери}} = 0,05 \cdot 20290227 = 1067907 \text{ кДж/ч}$$

Рассчитаем количество тепла, которое вносится с дымовыми газами по следующей формуле:

$$Q_{\text{дым.газ.}} = Q_{\text{расход}} - Q_{\text{вход}} \quad (16)$$

Получаем:

$$Q_{\text{дым.газ.}} = 21358134 - 12278733 = 9079401 \text{ кДж/ч}$$

Полученные данные занесем в таблицу 7 теплового баланса

Таблица 7 – Тепловой баланс установки дегидрирования

Приход			Расход		
Потоки	кДж/ч	%	Потоки	кДж/ч	%
Общий приход тепла исходных компонентов в реактор дегидрирования	12278733	57,49	Тепло, затрачиваемое на проведение эндотермической реакции	1515940	7,1
Тепло, вносимое с дымовыми газами	9079401	42,51	Выход тепла продуктов из реактора	18774287	87,9
			Потери тепла в окружающую среду	1067907	5,00
Всего:	21358134	100	Всего:	21358134	100

Найдем расход дымовых газов по формуле:

$$G_{\text{дым.газ.}} = \frac{Q_{\text{дым.газ.}}}{c_{p\text{дым.газ.}} \cdot (t_n - t_k)} \quad (17)$$

где: $c_{p\text{дым.газ.}}$ – теплоемкость дымовых газов при температуре 470°C.

Согласно данным справочной литературы [5], $c_{p\text{дым.газ.}} = 1,11 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot ^\circ\text{C}}$.

Тогда общий расход дымовых газов составит:

$$G_{\text{дым.газ.}} = \frac{10530018}{1,11 \cdot 70} = 136753 \text{ кг/ч}$$

Расчет велся на три реактора в соответствии полученным материальным балансом.

3.2.2 Тепловой баланс реакторов, с использованием нового с использованием нового медьалюмокремнеземного катализатора МАК-К

Расход тепла потока входящего в реактор дегидрирования остается неизменным. Поэтому принимаем его равным полученному в предыдущем пункте

Общий приход тепла исходных компонентов в реактор дегидрирования:

$$Q_{\text{вход}} = 12278733 \text{ кДж/ч}$$

Применяемый катализатор позволит вести процесс при более низкой температуре 350 °С.

Воспользуемся справочником по теплофизическим свойствам веществ [6], для нахождения теплоемкости каждого компонента, участвующих в тепловом балансе:

- для водорода [21]:

$$\text{при } t = 350 \text{ °С} \quad c_p = 29,363 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{°С}}$$

- для циклогексана :

$$\text{при } t = 350 \text{ °С} \quad c_p = 166,77 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{°С}}$$

- для циклогексанона:

$$\text{при } t = 350 \text{ °С} \quad c_p = 179,60 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{°С}}$$

- для циклогексанола:

$$\text{при } t = 350 \text{ }^{\circ}\text{C} \quad c_p = 172,76 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot ^{\circ}\text{C}}$$

- для фенола [3]:

$$\text{при } t = 350 \text{ }^{\circ}\text{C} \quad c_p = 134,7 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot ^{\circ}\text{C}}$$

Тепло каждого компонента выходящего из реактора дегидрирования составит:

- для водорода:

$$Q_{\text{водород}} = 29,363 \cdot 187,67 \cdot 350 = 1928694 \text{ кДж/ч}$$

- для циклогексана:

$$Q_{\text{циклогексан}} = 166,77 \cdot 2,26 \cdot 350 = 131915 \text{ кДж/ч}$$

- для циклогексанона:

$$Q_{\text{циклогексанон}} = 179,60 \cdot 201,27 \cdot 350 = 12651832 \text{ кДж/ч}$$

- для циклогексанола:

$$Q_{\text{циклогексанол}} = 172,76 \cdot 12,84 \cdot 350 = 776383 \text{ кДж/ч}$$

- для фенола:

$$Q_{\text{фенол}} = 134,7 \cdot 0 \cdot 350 = 0 \text{ кДж/ч}$$

Выход тепла продуктов из реактора дегидрирования:

$$Q_{\text{вых.}} = 1928694 + 131915 + 12651832 + 776383 + 0 = 15488824 \text{ кДж/ч}$$

Найдем теплоту реакции. В связи с изменением прореагировавшего вещества она изменилась. Воспользовавшись данными обновленного материального баланса, подставим значения в формулу ().

$$Q_{\text{реак.}} = -15420 \cdot (201,27 - 13,59) = -2894025,6 \frac{\text{кДж}}{\text{ч}}$$

Примем тепловые потери в окружающую среду на уровне 5%. Тогда балансовое уравнение запишется следующим образом:

$$Q_{\text{вых.}} + Q_{\text{реак.}} = 0,95 \cdot Q_{\text{расход}} \quad (18)$$

Тогда расход тепла составит:

$$Q_{\text{расход}} = \frac{Q_{\text{вых.}} - (-Q_{\text{реак.}})}{0,95} \quad (19)$$

Подставим значения в формулу

$$Q_{\text{расход}} = \frac{15488824 - (-2894026)}{0,95} = 19350368 \text{ кДж/ч}$$

Тогда потери тепла в окружающую среду составит:

$$Q_{\text{потери}} = 0,05 \cdot 19350368 = 967518 \text{ кДж/ч}$$

Рассчитаем количество тепла, которое вносится с дымовыми газами по следующей формуле:

$$Q_{\text{дым.газ.}} = Q_{\text{расход}} - Q_{\text{вход}} \quad (20)$$

Получаем:

$$Q_{\text{дым.газ.}} = 19350368 - 12278733 = 7071635 \text{ кДж/ч}$$

Полученные данные занесем в таблицу 8 теплового баланса.

Таблица 8 – Тепловой баланс установки дегидрирования

Приход			Расход		
Потоки	кДж/ч	%	Потоки	кДж/ч	%
Общий приход тепла исходных компонентов в реактор дегидрирования	12278733	63,45	Тепло, затрачиваемое на проведение эндотермической реакции	2894026	14,96
Тепло, вносимое с дымовыми газами	7071635	36,55	Выход тепла продуктов из реактора	15488824	80,04
			Потери тепла в окружающую среду	967518	5,00
Всего:	19350368	100	Всего:	19350368	100

Учитывая более низкий температурный уровень и требуемую тепловую мощность процесса можно при той же температуре дымовых газов потратить меньше топлива на их получение и меньше энергии на циркуляцию. Вычислим расход дымовых газов по формуле:

$$G_{\text{дым.газ.}} = \frac{7071635}{1,11 \cdot 120} = 53090 \text{ кг/ч}$$

По результатам тепловых расчетов можно сделать вывод о том, что тепловая нагрузка на реактор дегидрирования уменьшится на 10%. Также снизится расход дымовых газов в межтрубном пространстве.

3.3 Определение необходимой поверхности теплообмена

Расчет необходимой поверхности теплообмена будет выполняться по учебному пособию [22].

«По рассчитанной величине $F_{\text{расч}}$ проверяется достаточность поверхности теплообмена выбранного реактора для осуществления данного технологического процесса.

Для этого расчетную поверхность теплообмена сравнивают с реально работающей поверхностью, которая определяется как площадь стенок аппарата или внутренних устройств, омываемых перемешиваемой средой и теплоносителем» [22].

Согласно тепловому расчету используемой установки тепло с дымовыми газами составляет $Q_{\text{дым.газ.}} = 9079401$ кДж/ч.

Поверхность теплопередачи используемой установки определяется из уравнения:

$$F_{\text{исп.уст.}} = \frac{Q_{\text{дым.газ.}}}{k \cdot \Delta t_{\text{ср}} \cdot \tau} \quad (21)$$

где: k – общий коэффициент теплопередачи от теплоносителя к реакционной массе, Вт/(м² · К), выбирается по таблице 4.5 учебного пособия [22], $k = 6$ Вт/(м² · К);

$\Delta t_{\text{ср}}$ – средняя разность температур теплоносителя и реакционной массы,

τ – продолжительность процесса, $\tau = 3600$ с.

Среднюю разность температур определим по формуле:

$$\Delta t_{\text{ср1}} = \frac{\Delta t_{\text{б}} - \Delta t_{\text{м}}}{\ln\left(\frac{\Delta t_{\text{б}}}{\Delta t_{\text{м}}}\right)} \quad (22)$$

Подставим значения в формулу

$$\Delta t_{\text{ср1}} = \frac{120 - 100}{\ln\left(\frac{120}{100}\right)} = 111^\circ\text{C}$$

Подставим значения в формулу

$$F_{\text{исп.уст.}} = \frac{9079401}{6 \cdot 111 \cdot 3600} = 3,79 \text{ м}^2$$

Следовательно, на один реактор требуемая поверхность теплопередачи составит:

$$F_{\text{исп.реак.}} = \frac{3,79}{3} = 1,26 \text{ м}^2$$

Согласно тепловому расчету реактора с замененным катализатором тепло с дымовыми газами составляет $Q_{\text{дым.газ.}} = 7071635$ кДж/ч.

Поверхность теплопередачи проектируемой установки определяется из уравнения:

$$F_{\text{проект.уст.}} = \frac{Q_{\text{дым.газ.}}}{k \cdot \Delta t_{\text{ср}} \cdot \tau} \quad (23)$$

где: k – общий коэффициент теплопередачи от теплоносителя к реакционной массе, Вт/(м² · К), выбирается по таблице 4.5 учебного пособия [22], $k = 6$ Вт/(м² · К);

$\Delta t_{\text{ср}}$ – средняя разность температур теплоносителя и реакционной массы,

τ – продолжительность процесса, $\tau = 3600$ с.

Среднюю разность температур определим по формуле:

$$\Delta t_{\text{ср2}} = \frac{\Delta t_6 - \Delta t_M}{\ln\left(\frac{\Delta t_6}{\Delta t_M}\right)} \quad (24)$$

Подставим значения в формулу

$$\Delta t_{\text{ср}} = \frac{110 - 100}{\ln\left(\frac{110}{100}\right)} = 105^\circ\text{C} \quad (24)$$

Получаем:

$$F_{\text{проект.уст.}} = \frac{7071635}{6 \cdot 105 \cdot 3600} = 3,12 \text{ м}^2$$

Следовательно, на один реактор поверхность теплопередачи составит:

$$F_{\text{проект.реак.}} = \frac{3,12}{3} = 1,04 \text{ м}^2$$

Полученные величины $F_{\text{проект.уст.}}$ и $F_{\text{исп.уст.}}$ должны быть связаны соотношением:

$$F_{\text{проект.уст.}} < F_{\text{исп.уст.}}$$

$$1,04 \text{ м}^2 < 1,26 \text{ м}^2$$

Условие выполняется.

По рассчитанной величине $F_{\text{проект.уст.}}$ можно сделать вывод о том, что используемый реактор с новым катализатором обеспечит тепловой режим процесса.

Также стоит отметить что оба значения существенно ниже поверхности теплообмена существующего реактора, что позволяет изменить гидродинамический режим работы межтрубного пространства и получать

требуемый тепловой поток при использовании меньшего количества дымовых газов.

После определения необходимой поверхности теплообмена можно сделать вывод, что существующая установка, состоящая из 3 реакторов дегидрирования способна работать с применяемым новым катализатором, обеспечивая оптимальный тепловой режим процесса, без необходимости изменения конструкции.

Вывод по разделу 3

Расчеты показали, что выбор более совершенной каталитической системы позволит получить значительный прирост по производительности реакторов, снизит количество образовавшихся побочных продуктов, снизит тепловую нагрузку на реакторный блок. При этом проверочный расчет показал возможность применения существующих реакторов при работе на новом катализаторе, так как требуемая площадь поверхности теплообмена составляет 1,04 м², а площадь поверхности теплообмена существующего реактора на два порядка больше.

Заключение

Анализ функции технологического оборудования, энерготехнологических процессов, а также альтернативных технологических процессов, нормативной, законодательной, технологической и патентной документации показал существование каталитических систем способных обеспечить более высокие технологические показатели при применении в промышленном процессе.

На существующем производстве капролактама ПАО «Куйбышевазот» на сегодняшний день используют КС-О и МАК-К, тогда как для использования двойной системы НЗ-11 и МАК-К позволит добиться увеличения конверсии исходного сырья, повысит селективность по целевому продукту и смягчит условия проведения процесса.

Измерение активности и селективности предложенных образцов катализаторов дегидрирования при температуре 220-250 °С, атмосферном давлении и объемной скорости подачи сырья 0,5-2,0 ч⁻¹ доказали обоснованность технического решения.

Расчеты показали, что выбор более совершенной каталитической системы позволит получить на 3724,3 кг/ч больше циклогексанона, что составляет 22% от номинальной производительности стадии. Циклогексанон будет вовлечен в основной технологический цикл производства капролактама, что повысит производительность установки в целом. Снизится содержание побочных продуктов в циклогексаноне-сырце, что упростит очистку продукта. Снизится тепловая нагрузка на реакторный блок на 10%, что приведет к сокращению потребности в дымовых газах и энергии на обеспечение их рециркуляции

При этом проверочный расчет показал возможность применения существующих реакторов при работе на новом катализаторе. Рассчитанные требуемые поверхности теплообмена меньше таковых у фактически существующих реакторов

Список используемой литературы

1. Бадриан А. С. О побочных продуктах конденсации в процессе дегидрирования циклогексанола на медномагниево катализаторе. // Нефтехимия.- 1973. Т.13, №5. -С.733-737.
2. Бадриан А.С., Кокоулин Ф.Г., Овчинников В.И. и др. Производство капролактама. под ред. Овчинников В.И., Ручинский В.Р. М.: Химия, 1977. – 262с.
3. Баранов Д.А. Процессы и аппараты химической технологии : учебное пособие / Д.А. Баранов. — 3-е изд., стер. — Санкт-Петербург : Лань, 2020.
4. Безопасность жизнедеятельности в химической промышленности : учебник / Н.И. Акинин, Л.К. Маринина, А.Я. Васин [и др.] ; под общей редакцией Н.И. Акинина. — Санкт-Петербург : Лань, 2019. — 448 с.
5. Беляев В. М., Миронов В. М. Расчет и конструирование основного оборудования отрасли: учебное пособие. Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2019. 288 с.
6. Бесков В. С. Общая химическая технология Учебник для вузов. М.: Академкнига, 2019. 452 с.
7. Ванчурин В.И., Джумамухамедов Д.Ш., Попова Н.А. Термостабильный медьсодержащий катализатор с закрепленным активным компонентом на алюмокремнеземном носителе //Стекло и керамика. 2014. №12. с. 32-35.
8. Ванчурин В.И., Павлов Ю.Л., Петров А.Ю., Марачук Л. И., Караченко О.И., Дульнев А.В., Рудник Л.Д. Направленный синтез медного катализатора с наноструктурированным активным компонентом. М., 2019.
9. Веригин А.Н. Машины и аппараты переработки дисперсных материалов. Основы проектирования : учебное пособие / А.Н. Веригин, В.С.

Данильчук, Н.А. Незамаев ; под редакцией А.Н. Веригина. — Санкт-Петербург : Лань, 2018. — 536 с.

10. Ветошкин А.Г. Основы инженерной экологии : учебное пособие / А.Г. Ветошкин. — Санкт-Петербург : Лань, 2018. — 332 с.

11. Грошева Л. П. Принципы составления энергетического (теплового)баланса и тепловые расчеты химико-технологических процессов. НГУ, 2016. 210 с.

12. Ерофеев Б. В., Скирган Е. А. Исследование равновесия дегидрирования циклогексанола с применением взвешенного слоя катализатора. //Ж. физ. химии. - 1969. - Т.43, №1. - С.139-144.

13. Комова З.В., Зрелова И.П., Вейнбендер А.Я., Шкитина В.И. и др. Бессточная технология медьсодержащих катализаторов // Катализ в промышленности. 2007. № 5. с. 43–50.

14. Комова З.В., Зрелова И.П., Вейнбендер А.Я., Шкитина В.И. и др. Бессточная технология медьсодержащих катализаторов // Катализ в промышленности. 2007. № 5. с. 43–50.

15. Лысикова Е.А., Ванчурин В.И., Караченко О.И. Импортозамещающий катализатор для дегидрирования циклогексанола в циклогексанон // Успехи в химии и химической технологии. 2017. №5 (186).

16. Медведева О.Н., Бадриан А.С., Киперман С.Л. Кинетика дегидрирования циклогексанола в циклогексанон в паровой фазе на медношлаковом катализаторе. // Кинетика и катализ. - 1976. - Т. 17. - №6. - С. 1530 - 1536.

17. Мировская Б. М., Бадриан А. С., Холдяков Н. И., Киперман С. Д. Кинетика дегидрирования циклогексанола в жидкой фазе на медь-хромитном катализаторе. //Химическая промышленность. - 1974. - №8. - С.573-577.

18. Москвичев Ю.А. Теоретические основы химической технологии : учебное пособие / Ю.А. Москвичев, А.К. Григоричев, О.С. Павлов. — 3-е изд., стер. — Санкт-Петербург : Лань, 2018. — 272 с.

19. Патент № 2642788С1 Российская Федерация, МПК В01J 23/80 (2006.01), В01J 23/86 (2006.01), В01J 23/885 (2006.01), В01J 23/04 (2006.01), В01J 37/04 (2006.01), С01В 3/16 (2006.01). Способ получения медьцинкхромалюминиевого катализатора : № 2016149025 : заявл. 13.12.2016 : опубл. 26.01.2018/ Шаркина В. И., Серегина Л. К., Щанкина В. Г.

20. Расчет и проектирование массообменных аппаратов : учебное пособие / А.Н. Остриков, В.Н. Василенко, О.В. Абрамов, А.В. Логинов. — Санкт-Петербург : Лань, 2015. — 352 с.

21. Смирнов Н.Н. Альбом типовой химической аппаратуры (принципиальные схемы аппаратов) : учебное пособие / Н.Н. Смирнов, В.М. Барабаш, К.А. Карпов ; под общей редакцией Н.Н. Смирнова. — 4-е изд., стер. — Санкт-Петербург : Лань, 2019. — 84 с.

22. Тупикин Е.И. Общая нефтехимия : учебное пособие / Е.И. Тупикин. — 2-е изд., стер. — Санкт-Петербург : Лань, 2019. — 320 с.

23. Технологические расчеты в проектировании химических установок : учебное пособие / Ю.И. Нейн, Н.П. Бельская ; под общ. ред. М.Ф. Костериной ; Министерство науки и высшего образования Российской Федерации, Уральский федеральный университет.—Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2021.— 166 с. : ил.—Библиогр.: с. 163–164.— 30 экз.—ISBN 978-5-7996-3240-3.—Текст : непосредственный. ISBN 978-5-7996-3240-3.

24. Технологический регламент химического цеха №22 ПАО «КуйбышевАзот», 2016 г.

25. Хуснутдинова, Г.Р. Промышленный катализ : учебное пособие для СПО / Г.Р. Хуснутдинова. – Нижнекамск : НХТИ ФГБОУ ВПО «КНИТУ», 2015. – 54 с.

26. Fridman V. Z., Davydov A. A. Dehydrogenation of cyclohexanol on copper-containing catalysts: I. The influence of the oxidation state of copper on the activity of copper sites //Journal of Catalysis. – 2000. – Т. 195. – №. 1. – С. 20-30.

27. Romero A. et al. Comparative dehydrogenation of cyclohexanol to

cyclohexanone with commercial copper catalysts: Catalytic activity and impurities formed //Applied Catalysis A: General. – 2011. – T. 392. – №. 1-2. – C. 19-27.

28. Rossini F. D. et al., Selected Values of Physical and Thermodynamic properties of Hydrocarbons and Related Compounds, NBS, Pittsburg, 1953.

29. Tangale N. P. et al. Dehydrogenation of cyclohexanol over Cu/Al₂O₃ catalysts prepared with different precipitating agents //Applied Catalysis A: General. – 2013. – T. 467. – C. 421-429.

30. Gong, Jing, Shixin Hou, Yue Wang and Xinbin Ma. “Progress in Processes and Catalysts for Dehydrogenation of Cyclohexanol to Cyclohexanone.” Transactions of Tianjin University 29 (2023): 196 - 208.