

## ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ ЦИКЛОГЕКСАНА В БАРБОТАЖНЫХ РЕАКТОРАХ

А.А. Салищева, О.А. Коньков

Профессор, д.т.н., Е.Н. Ивашкина

Национальный Исследовательский Томский Политехнический Университет, г.Томск, Россия

Процесс селективного окисления циклогексана (ЦГ) в циклогексанон (АНОН), циклогексанол (АНОЛ) и гидропероксидциклогексила (ГПЦГ) является ключевой стадией промышленных производств капролактама, адипиновой кислоты и некоторых других ценных продуктов основного органического синтеза [4]. Более 95 % АНОН используется в производстве  $\epsilon$ -капролактама, который в свою очередь применяется для производства полиамида и широкого спектра химических продуктов: синтетических волокон, инженерных пластиков и пленок. Мировое производство полиамидов составляет более 3 млн. тонн в год [2].

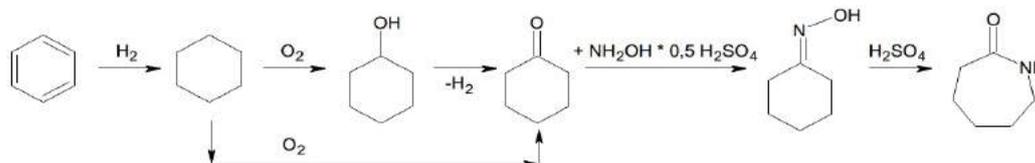
В России работают три производителя капролактама: ОАО «Куйбышевазот» (Тольятти), КАО «Азот» (Кемерово) и ОАО «Щекиноазот» (Тюльская область) с суммарной производительностью 430 – 450 тыс. тонн/год. Отечественная технология капролактама базируется, в основном (около 83 %), на схеме, включающей стадию гидрирования бензола до ЦГ, окисления ЦГ с последующим выделением АНОН и АНОЛ, стадию оксимирования АНОН и стадию его перегруппировки в капролактаме:



Общие мировые мощности по АНОН на 2015 год составляют более 300 тыс. тонн/год. В промышленности жидкофазное окисление ЦГ осуществляется при температуре 150 - 180 °С, давлении 5 - 10 атм в присутствии катализатора или в автотермическом (автокаталитическом) режиме. Конверсия ЦГ за один проход не превышает 4 - 6 %, а селективность расщедования ЦГ суммарно в АНОЛ и АНОН составляет 75 - 87 %.

Стадия окисления ЦГ в приведенной химической цепочке производства капролактама является наиболее энерго- и ресурсозатратной, и именно на ней образуется основное количество побочных продуктов. Многообразие химических превращений и низкая селективность процесса окисления приводят к образованию большого количества побочных кислородсодержащих примесей (омыляемых и неомыляемых), которые, попадая в конечный продукт, отрицательно влияют на качество полиамида [1].

На производственной площадке КАО «АЗОТ» получение капролактама базируется на приведенной ниже схеме, каждая стадия реализована в рамках отдельного производства:



Согласно Технологическому регламенту действующего производства КАО «Азот» [3] окисление ЦГ проводится в газо-жидкостных реакторах барботажного типа: в семи параллельно работающих реакторах (окисление II очереди) и в каскаде из четырех реакторов (окисление III очереди). Конверсия ЦГ за один проход составляет  $4 \pm 0,25$  % с селективностью его превращения  $77 \pm 2$  %, выход АНОН  $70 \pm 1$  %. В качестве катализатора окисления используется нафтенат кобальта. Такие низкие показатели производства АНОН предположительно связаны, в основном, с низкой эффективностью используемого катализатора и не оптимальным режимом работы реакторов окисления.

В настоящем перечне представлены различные пути оптимизации типовой технологии окисления ЦГ, включающую в себя подготовку сырья, окисление ЦГ, выделение непрореагировавшего ЦГ и его обработку, разделение продуктов окисления и прочие вспомогательные операции.

*Оптимизация технологических параметров процесса с помощью метода математического моделирования* (температура, давление, состав смеси, расходы потоков, соотношения реагентов и т.д.) путем создания и использования математической модели процесса, основанной на физико-химических закономерностях.

*Разработка и тестирование новых каталитических систем* (повышение скорости процесса, селективности и конверсии по ЦГ). Анализ существующих патентов и источников научно-технической информации позволил сделать вывод о том, что развитие технологии окисления ЦГ происходит по направлению поиска эффективной гомогенной/гетерогенной каталитической композиции, позволяющей повысить конверсию ЦГ без существенной потери селективности по основным продуктам – АНОН и АНОЛ. Имеются сведения по увеличению конверсии ЦГ за проход более 15 % с селективностью окисления ЦГ 90 - 95 % в присутствии катализаторов на органической основе. Такие катализаторы могут быть выделены из реакционной массы и вновь использованы в процессе окисления ЦГ, но сведения об их промышленном применении в настоящее время

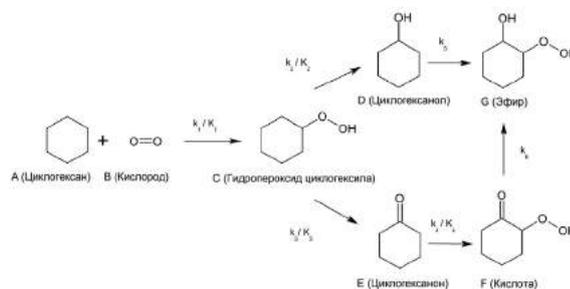
отсутствуют. Интенсивные исследования проводятся в направлении разработки высокоэффективной комбинации катионов переходных металлов в составе каталитической композиции, обеспечивающей преимущественное образование АНОН в продуктах окисления ЦГ.

*Оптимизация гидродинамической составляющей реакционного оборудования* (внедрение более рациональных схем ввода исходных реагентов и вывода продуктов, применение внутренних устройств, интенсифицирующих контакт газа и жидкости, иногда использование внешней циркуляции жидкости насосом) с помощью методов вычислительной гидродинамики (CFD).

*Оптимизация тепловой картины* (усовершенствование конструкции теплообменников, интенсификация теплосъема, рекуперация тепла потоков, «пинч-анализ»). Мероприятия приводят к оптимизации количества теплообменного оборудования на площадке, снижению паропотребления, электрической энергии и прочих энергетических утилит.

Целью настоящей работы стало создание математической модели процесса каталитического и автокаталитического окисления ЦГ до АНОН и АНОЛ, которая учитывает кинетическую, термодинамическую, гидродинамическую и тепловую составляющие и позволит определить оптимальные режимы работы основных аппаратов для повышения эффективности действующей технологии.

Согласно изученному механизму реакции окисления [4,6], термодинамическим и каталитическим особенностям протекания процесса, составлена формализованная схема химических превращений ЦГ с учетом состава сырья и реакционной массы, образующейся в каскаде четырех барботажных реакторов. Окисление протекает по сложному радикально-цепному механизму, в результате чего реакционная масса (оксидат) содержит большое количество побочных продуктов: сложные эфиры, альдегиды, кетоны, спирты, карбоновые кислоты, перекисные и непредельные соединения.



На данном этапе моделирования для упрощения расчета была принята формальная модель образования и превращения ключевых компонентов (АНОН, АНОЛ, ЦГ, ГЦПГ, все образующиеся в процессе примеси выделены в два компонента – Эфир и Кислота). На основании приведенной схемы превращений создана кинетическая модель окисления ЦГ в основные и побочные продукты, которая состоит из восьми дифференциальных уравнений:

$$\begin{aligned} \frac{dC_{\text{ЦГ}}}{dt} &= -k_1 \cdot C_{\text{ЦГ}} \cdot (C_{\text{ГПЦГ}} + K_1)^{0.5} \cdot (C_{\text{ГПЦГ}} + K_2 \cdot C_{\text{ЦГ}} \cdot C_{O_2} + K_3 \cdot C_{\text{АНОН}} \cdot C_{O_2})^{0.5}; & \frac{dC_{\text{ГПЦГ}}}{dt} &= k_1 \cdot C_{\text{ЦГ}} \cdot (C_{\text{ГПЦГ}} + K_1)^{0.5} \cdot \\ & (C_{\text{ГПЦГ}} + K_2 \cdot C_{\text{ЦГ}} \cdot C_{O_2} + K_3 \cdot C_{\text{АНОН}} \cdot C_{O_2})^{0.5} - k_2 \cdot C_{\text{ГПЦГ}}^2 - k_3 \cdot C_{\text{ГПЦГ}} \cdot C_{\text{АНОН}} - k_4 \cdot C_{\text{ГПЦГ}} - k_5 \cdot C_{\text{ГПЦГ}} \cdot C_{\text{АНОН}}; \\ \frac{dC_{\text{АНОЛ}}}{dt} &= k_2 \cdot C_{\text{ГПЦГ}}^2 + k_3 \cdot C_{\text{ГПЦГ}} \cdot C_{\text{АНОН}} - 2 \cdot K_4 \cdot C_{\text{Кислота}}^{0.5}; \\ \frac{dC_{\text{АНОН}}}{dt} &= k_4 \cdot C_{\text{ГПЦГ}} + k_5 \cdot C_{\text{ГПЦГ}} \cdot C_{\text{АНОН}} - k_6 \cdot C_{O_2} \cdot C_{\text{АНОН}}; \\ \frac{dC_{\text{Кислота}}}{dt} &= k_6 \cdot C_{\text{АНОН}} \cdot C_{O_2} - K_4 \cdot C_{\text{Кислота}}^{0.5}; & \frac{dC_{\text{Эфир}}}{dt} &= K_4 \cdot C_{\text{Кислота}}^{0.5} \end{aligned}$$

Данный выбор [6] модели обоснован проведенными лабораторными исследованиями и приведенными кинетическими параметрами, адекватность которых подтверждена в диапазоне температур 100 - 200 °С

Следующим этапом работы является создание гидродинамической и тепловой модели процесса, учитывающую испарение непрореагировавшего ЦГ в реакторах, движение жидкой фазы (ЦГ и оксидат) в режиме идеального смешения и газовой фазы (компримированный воздух) в режиме идеального вытеснения [5].

#### Литература

1. Воронина С.Г. Кинетика и механизм реакций образования и окислительной деструкции сложных эфиров в процессах жидкофазного окисления. автореф. дис. ... д-ра хим. Наук. Уфа, 2010. – 42 с.
2. Международный деловой журнал «Евразийский химический рынок». Состояние производства и рынка капролактама и полиамида в СНГ. Журнал N 13 (73), 2010.
3. Технологический регламент действующего производства КАО «Азот» цеха окисления-3 производства капролактама корп. 2003, 2004, 2012.
4. Фурман М.С., Бадриан А.С., Гольдман А.М. и др. Производство циклогексанона и адипиновой кислоты окислением циклогексана, М., Химия, 1967 г.
5. De-Rong Wu, Li-Cai Shi (Eds.). Variable analysis and mathematical model of cyclohexane oxidation reactor system // Chemical Engineering Science. 1992. Vol. 47. P. 3673–3680.
6. Pohorecki R., Baldyga J., Moniuk W., Podgórska W., Zdrójkowski A., Wierzbowski P.T. (Eds.). Kinetic model of cyclohexane oxidation // Chemical Engineering. 2001. Vol. 56. P. 1285-1291.