

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ

федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»

Институт химии и инженерной экологии

(наименование института полностью)

Кафедра «Химия, химические процессы и технологии»

(наименование кафедры)

18.03.01 Химическая технология

(код и наименование направления подготовки, специальности)

Химическая технология органических и неорганических веществ

(направленность (профиль)/специализация)

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

на тему «Совершенствование стадии гидрирования бензола в производстве
циклогексана»

Студент

Ш.Т. Зоолшоева

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

к.т.н., доцент О.С.Авдякова

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Допустить к защите

Заведующий кафедрой д.х.н., профессор Г.И. Остапенко

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

(личная подпись)

« _____ » _____ 2019 г.

Тольятти 2019

АННОТАЦИЯ

Выпускная квалификационная работа содержит 64 страницы, 15 рисунков, 11 таблиц, использовано 27 источника литературы, 6 листов графического материала.

Ключевые слова: производство циклогексана, гидрирование бензола, трубчатый реактор, никель-хромовый катализатор, технологические расчеты.

Цель работы: Совершенствование стадии гидрирования бензола на ПАО «КуйбышевАзот».

Графическая часть работы выполнена на 5 листах и включает в себя технологическую схему гидрирование бензола, реактор гидрирования бензола, механизм процесса гидрирования, сравнительную характеристику катализаторов процесса, материальные балансы действующей и проектной установок.

В теоретической части рассмотрены физико-химические основы процесса получения циклогексана, катализаторы и механизм процесса, существующие технологии гидрирования бензола.

В технологической части проведен анализ существующей установки гидрирования бензола на ПАО «КуйбышевАзот». Даны материальные и тепловые балансы действующего реактора. Предложен способ совершенствования стадии гидрирования бензола, основанный на модернизации основного реактора. Произведены расчеты материального и теплового баланса проектного реактора, а также конструктивный расчет, доказывающий возможность осуществления предлагаемого способа модернизации.

ABSTRACT

The final qualifying work contains 64 pages, 15 figures, 11 tables, 27 sources of literature, 6 sheets of graphic material are used.

Keywords: production of cyclohexane, hydrogenation of benzene, tubular reactor, nickel-chromium catalysts, technological calculations

Objective: Improving the stage of benzene hydrogenation at PJSC KuibyshevAzot.

The graphic part of the work is done on 5 sheets and includes a flow chart for the hydrogenation of benzene, a hydrogenation reactor for benzene, a mechanism for the hydrogenation process, a comparative characteristic of the process catalysts, and material balances of the existing and design facilities.

In the theoretical part, the physicochemical principles of the process for the production of cyclohexane, the catalysts and the mechanism of the process, and the existing technologies of benzene hydrogenation are considered.

In the technological part, an analysis of the existing benzene hydrogenation unit at PJSC Kuybyshevazot was carried out. The material and heat balances of the operating reactor are given. A method for improving the stage of benzene hydrogenation, based on the modernization of the main reactor, is proposed. The material and heat balance of the design reactor was calculated, as well as a constructive calculation proving the possibility of implementing the proposed modernization method.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	7
1.1 Физико-химические основы процесса гидрирования бензола	7
1.1.1 Механизм и кинетика процесса получения циклогексана	9
1.1.2 Катализаторы процесса	13
1.2 Технологии получения циклогексана гидрированием бензола	23
1.2.1 Технология получения циклогексана на вольфрам-никель-сульфидном катализаторе	23
1.2.2 Получение циклогексана на никель-хромовом катализаторе	24
1.2.3 Получение циклогексана на платиновом катализаторе	26
1.2.4 Производство циклогексана по бесциркуляционной схеме	27
1.2.5 Жидкофазный процесс получения циклогексана	28
1.2.6 Реактора гидрирования бензола	30
1.3 Патентный поиск	32
2 ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	36
2.1 Характеристика сырья, полупродуктов и готовой продукции.	36
2.2 Описание технологической схемы	37
2.3 Характеристика основного технологического оборудования	40
2.4 Выбор и обоснование направления совершенствования стадии гидрирования бензола	46
3 РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ	47
3.1 Технологический расчет предлагаемого способа модернизации	47
3.2 Материальный баланс проектной установки	52
3.3 Тепловой баланс проектной установки	56
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	61
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	62

ВВЕДЕНИЕ

Процесс гидрирования бензола в промышленности используется с целью получения циклогексана. Циклогексан сам по себе является ценным товаром, так как представляет собой растворитель, применяемый в промышленности для растворения жиров, резины и т.д.

Однако основными направлениями применения циклогексана в промышленности является производство капролактама, адипиновой кислоты и сырья для производства полиамидных и нейлоновых волокон, а также различных пластмасс – гексаметилендиамина.

Одним из способов получения циклогексана является извлечение его из нефтепродуктов ректификацией. Однако такой способ неприменим в случае, если требуется выделить чистый циклогексан высокой концентрации. Это связано с тем, что в нефтепродуктах содержится несколько близкокипящих с циклогексаном веществ.

Другим способом синтеза циклогексана является его экстрактивная дистилляция, в качестве экстрагента которой используется фенол. В данном случае конечный продукт отличается высокой степенью чистоты, но процесс является очень затратным.

Наиболее оптимальным из существующих способов получения циклогексана является его синтез путем гидрирования бензола, который и рассматривается в данной работе.

Целью выпускной квалификационной работы является совершенствование стадии гидрирования бензола существующей установки гидрирования бензола ПАО «КуйбышевАзот».

В связи с поставленной целью в работе решались следующие задачи:

1. Обзор существующих литературных данных о процессе гидрирования бензола в циклогексан, включающих физико-химические основы процесса, химизм, механизм и кинетику протекающих реакции.

2. Анализ возможных технологических схем получения циклогексана путем гидрирования бензола. Сравнение характеристик катализаторов процесса. Проведение патентного поиска.

3. Рассмотрение существующей технологии гидрирования бензола на ПАО «КуйбышевАзот» и выбор возможного способа совершенствования данного процесса.

4. Расчет материального и теплового балансов модернизированного реакторного блока. Доказательство с помощью расчетов возможности осуществления предлагаемого решения.

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Физико-химические основы процесса гидрирования бензола

В основе получения циклогексана лежит взаимодействие ароматических углеводородов с водородом. Процесс получения циклогексана из бензола в промышленности осуществляется при температуре в диапазоне от 125 до 250°C и давлении от 1,5 до 2МПа. В качестве катализаторов процесса чаще всего используется никельсодержащий катализатор. При этом процесс может осуществляться как в реакторах колонного типа с загруженным слоем катализатора, так и в реакторах трубчатого типа.

Гидрирование бензола с химической точки зрения протекает по уравнению, представленному на рисунке 1.1.

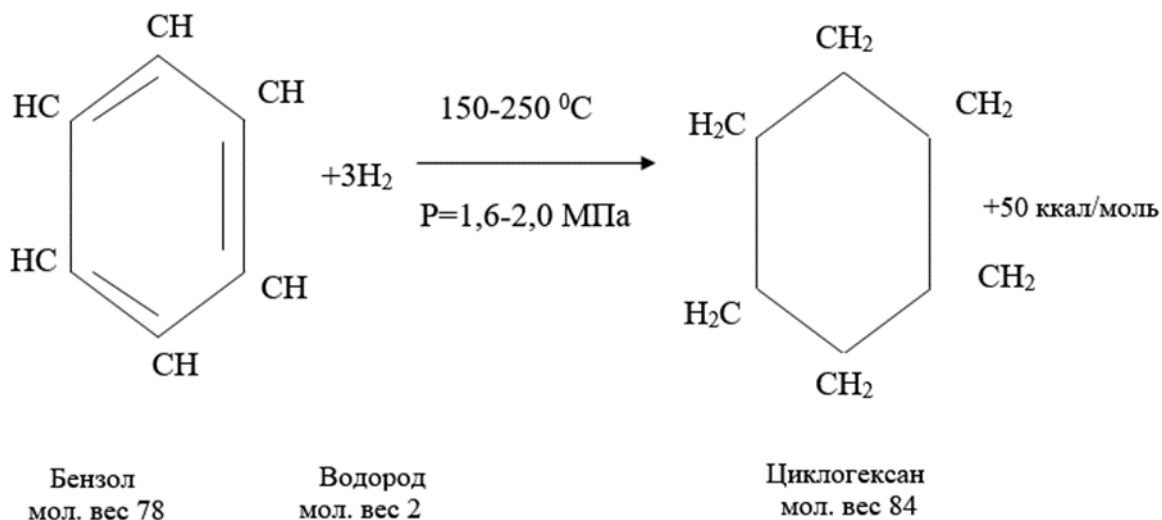


Рисунок 1.1 – Получение циклогексана

Описанные условия процесса полностью смещают равновесие реакции в сторону образования продуктов.

С целью достижения полной конверсии бензола в циклогексан поддерживают определенное значение объемной скорости бензола на катализаторе – около 1,5 ч⁻¹.

Катализатор, загруженный в реактор, требует разбавления, процент которого зависит от высоты слоя. Так, в верхнем слое желательно соотношение катализатор : разбавитель 1:8; в среднем – 1:2; в нижнем чистый катализатор.

Процесс гидрирования бензола в циклогексан протекает с выделением тепла. Температурный диапазон процесса не выше 250°C обуславливается протеканием побочной реакции изомеризации циклогексана в метилциклопентан выше данной отметки (рисунок 1.2).

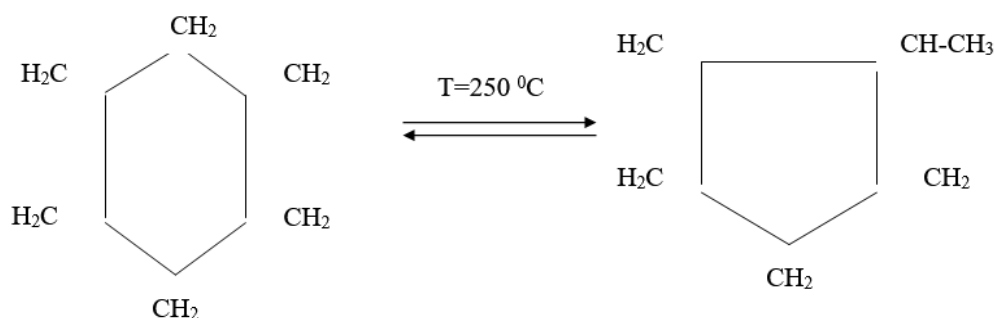


Рисунок 1.2 – Изомеризация циклогексана

Однако, поддержание заданных параметров процесса сводит образование побочных продуктов к нулю.

Качество получаемого циклогексана во многом зависит от примесей в исходном сырье, в связи с чем предъявляются высокие требования к качеству бензола, в том числе к содержанию в нем м-гептана, метилциклогексана, толуола.

Толуол в процессе гидрирования образует метилциклогексан, который, как и м-гептан, способен окисляться до гептанона-2. Данное вещество в процессе последующих стадий производства капролактама, а именно стадии оксимирования, превращается в амиды кислот и значительно ухудшает качество целевого продукта.

Наличие содержания серы в сырье значительно ухудшает эксплуатационные характеристики никельсодержащего катализатора, для которого данные соединения являются ядом. Особенно ядовитыми каталитическими свойствами отличается тиофен [1].

1.1.1 Механизм и кинетика процесса получения циклогексана

Константа равновесия реакции гидрирования бензола в циклогексан может быть выражена следующим уравнением [2]:

$$\lg K = \frac{9590}{T} - 9,9194 \lg T + 0,002285T + 8,565$$

При известном значении K можно определить величину степени превращения бензола в циклогексан:

$$K = \frac{p_{C_6H_{12}}}{p_{C_6H_6} \cdot p_{H_2}^3} = \frac{\alpha \cdot (\lambda + 1 - 3\alpha)^3}{(1 - \alpha) \cdot (\lambda - 3\alpha)^2 \cdot P^3},$$

где $p_{C_6H_{12}}, p_{C_6H_6}, p_{H_2}$ - парциальные давления компонентов реакционной смеси;

λ – мольное соотношение водород:бензол;

P – общее давление.

На рисунке 1.3 представлена зависимость конверсии бензола от параметров процесса – температуры, давления и мольного соотношения компонентов сырья [3].

Согласно представленным данным процесс синтеза циклогексана протекает в сторону целевых продуктов при температуре 250°C, однако повышение этого значения до 350°C смещает равновесие влево.

Поэтому, в случае применения катализаторов, проявляющих свою активность только в диапазоне температур от 350 до 370°C, с целью достижения максимального превращения бензола в циклогексан применяют большие значения давления (около 30 МПа).

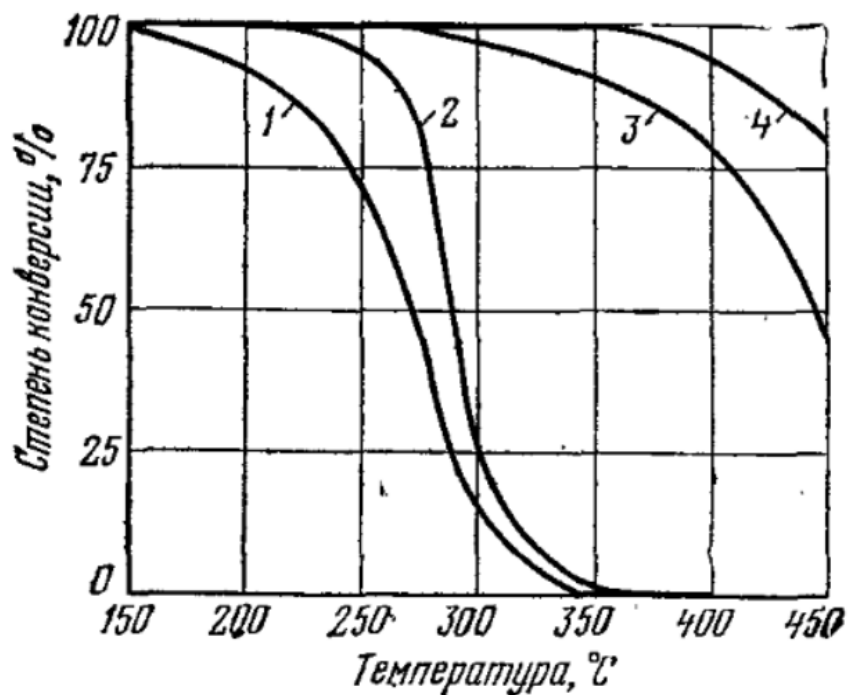


Рисунок 1.3 – Зависимость конверсии бензола от параметров процесса:

1 – $\text{H}_2:\text{C}_6\text{H}_6=1:3$, $P = 0,1$ МПа; 2 - $\text{H}_2:\text{C}_6\text{H}_6 \geq 3$, $P = 0,1$ МПа;

3 - $\text{H}_2:\text{C}_6\text{H}_6 = 1:3$, $P = 5$ МПа; 4- $\text{H}_2:\text{C}_6\text{H}_6 \geq 3$, $P = 5$ МПа;

Механизм и кинетические зависимости процесса синтеза циклогексана исследовались в работах [4-6]. Рисунок 1.4 показывает зависимость скорости реакций от условий процесса.

В области температур до 100°C реакция имеет нулевой порядок по бензолу. Это можно объяснить неизменной скоростью процесса до степени превращения по бензолу 80%.

С возрастанием степени конверсии бензола более 80% наблюдается снижение скорости реакции. Порядок по бензолу возрастает и составляет 0,5 при температуре 185°C .

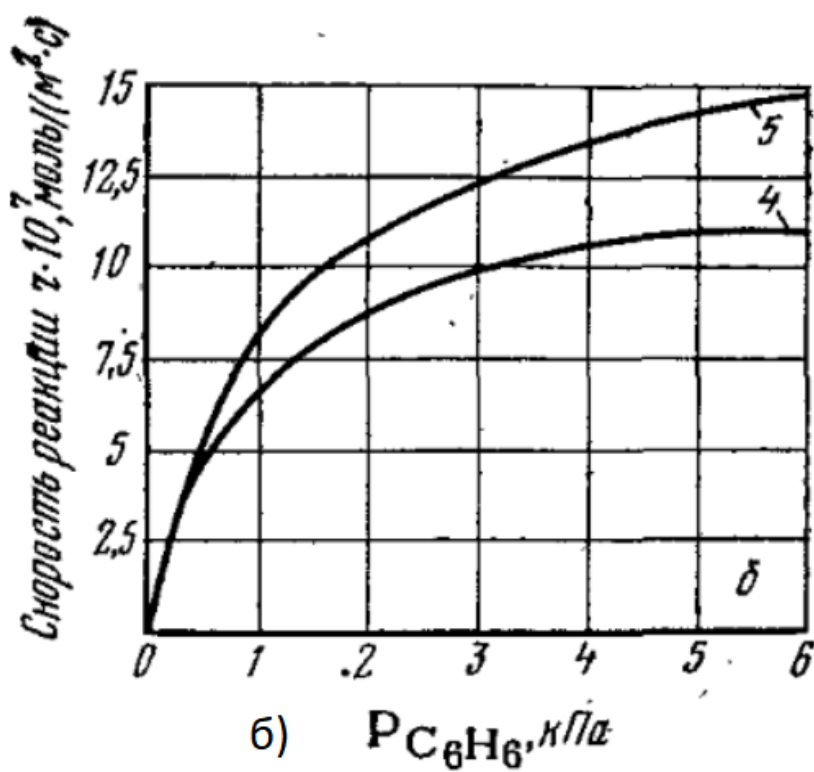
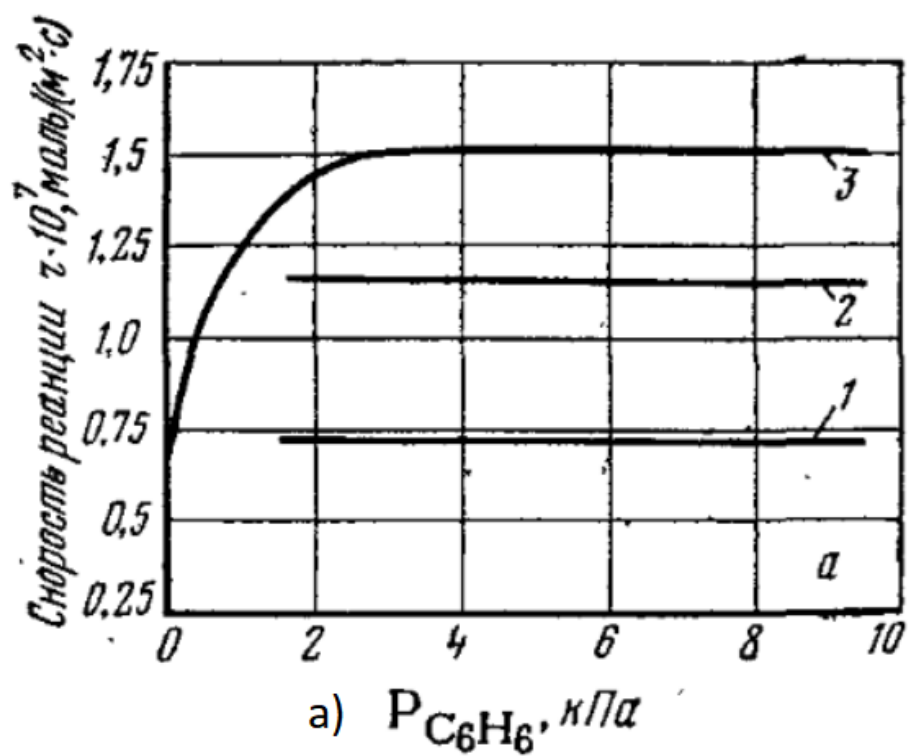


Рисунок 1.4 – Зависимость скорости синтеза циклогексана от парциального давления бензола при температурах от 358 (а) до 185 К (б):

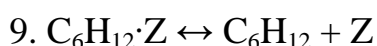
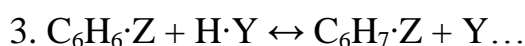
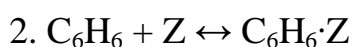
358 К, 2 – 370 К, 3 – 378 К, 4 – 438 К, 5 – 458 К

Порядок по водороду, в диапазоне температур до 100°C составляющий 0,5, при повышении температуры увеличивается до 1,2. Это объясняется изменением рабочих свойств катализатора. Влияние циклогексана на процесс невелико.

Для получения уравнения, описывающего кинетику процесса, синтез циклогексана представляется последовательным процессом присоединения адсорбированных атомов водорода к адсорбированной молекуле бензола. При этом образуются промежуточные продукты, представляющие собой полугидрированные соединения C_6H_{6+n} ($n=1-5$).

Адсорбция бензола и водорода происходит на разных активных центрах катализатора. при этом водород характеризуется малой адсорбцией.

Механизм процесса можно описать следующими уравнениями:



где Y – центры абсорбции водорода;

Z - центры абсорбции бензола.

Уравнение скорости процесса можно представить в следующем виде:

$$w = k \cdot p_{H_2}^a \cdot p_{C_6H_6}^b \cdot p_{C_6H_{12}}^c$$

где a, b, c – порядки реакций по H_2 , C_6H_6 , C_6H_{12} соответственно.

1.1.2 Катализаторы процесса

В качестве катализатора процесса гидрирования бензола с целью получения циклогексана можно использовать никель, платина, а также палладий, молибден, вольфрам и др, [2].

Особое внимание стоит уделить сульфидным катализатором, применение которых не зависит от содержания в сырье примесей серы.

Применение никелевых катализаторов требует обеспечения температурного режима в пределах от 150 до 200°C и давлении не более 3МПа. Обеспечение таких условий обуславливает практически 100% конверсию бензола в циклогексан при отсутствии побочных продуктов реакции. Однако применение никелевых катализаторов на стадии гидрирования бензола ограничивается содержанием тиофеновой серы в сырье.

В таблице 1.1 приведены некоторые характеристики никелевых катализаторов [1].

Таблица 1.1 – Характеристика никелевых катализаторов

Показатель	Никель	Никель-хромовый	Никель-магниевый	Никель на угле
Содержание никеля, %	100	50	65	9,1
Поверхность катализатора, м ² /г:				
общая	3,8	130	200	660
никеля	3,8	30	42	15
никеля, м ² /г Ni	3,8	60	65	470
Активность при 100°C, 10 ⁻³ моль/(ч*г)	1,74	35	44	120
Удельная активность, 10 ⁻³ моль/(ч*м ²)	0,46	0,58	0,68	0,7

Как следует из таблицы, удельная активность всех никелевых катализаторов находится на одном уровне, но учитывая эксплуатационные свойства, наиболее пригодным для широкого применения оказался никель-хромовый катализатор.

Никель-хромовый катализатор представляет собой чистый никель, нанесенный на оксид хрома в соотношении 27% оксида хрома и не менее 48 % мас. никеля. Катализатор выпускается с частично окисленной поверхностью, т.к. обладает способностью к воспламенению в присутствии воздуха и некоторого количества горючих газов.

При использовании данного катализатора количество циклогексана в продуктах реакции достигает 99,9%. При этом поддерживаются следующие условия: температура в диапазоне от 120 до 250 °С, давление в интервале от 2 до 6МПа, объемная скорость подачи бензола поддерживается до 2 ч⁻¹ (рисунок 1.5).

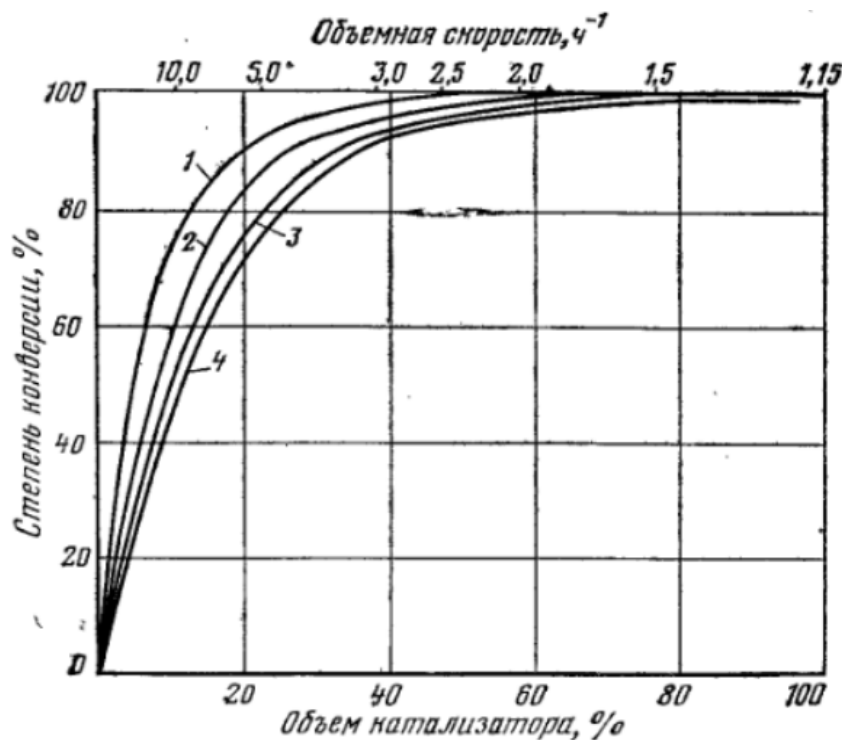


Рисунок 1.5 – Зависимость степени превращения бензола от условий:

1 – 60 ч, 2 – 136 ч, 3 – 416 ч, 4 – 747 ч.

На рисунке 1.6 представлена зависимость степени превращения бензола при поддержании давления процесса на уровне 2 МПа от температуры [7]. Конверсия бензола достигает отметки 100% в случае поддержания объемной скорости его подачи около $3,5 \text{ ч}^{-1}$.

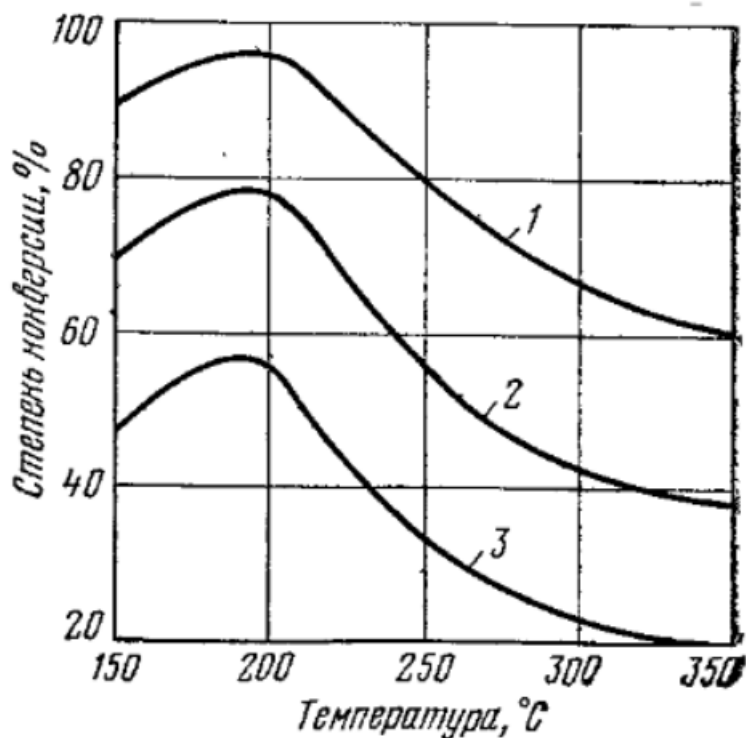


Рисунок 1.6 – Зависимость степени превращения бензола от параметров процесса:

1 - 5 ч^{-1} , 2 - 10 ч^{-1} , 3 - 20 ч^{-1} .

Никель-хромовый катализатор, как и никелевый подвержен отравляющему действию серы.

Процесс воздействия яда описывается необратимой абсорбцией сернистых соединений, таким образом блокируется активная поверхность катализатора. Устойчивость катализатора к действию яда зависит от количества металла в составе. С увеличением его поверхности повышается устойчивость катализатора.

В соответствии с рисунком 1.7 тиофен обладает более выраженными токсичными свойствами, чем сероуглерод.

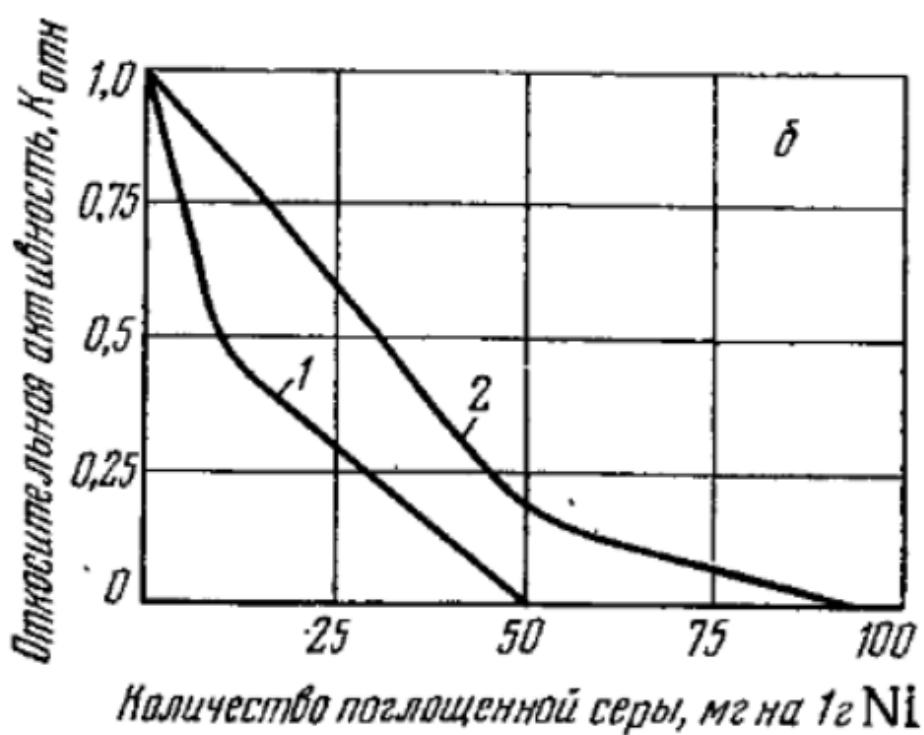
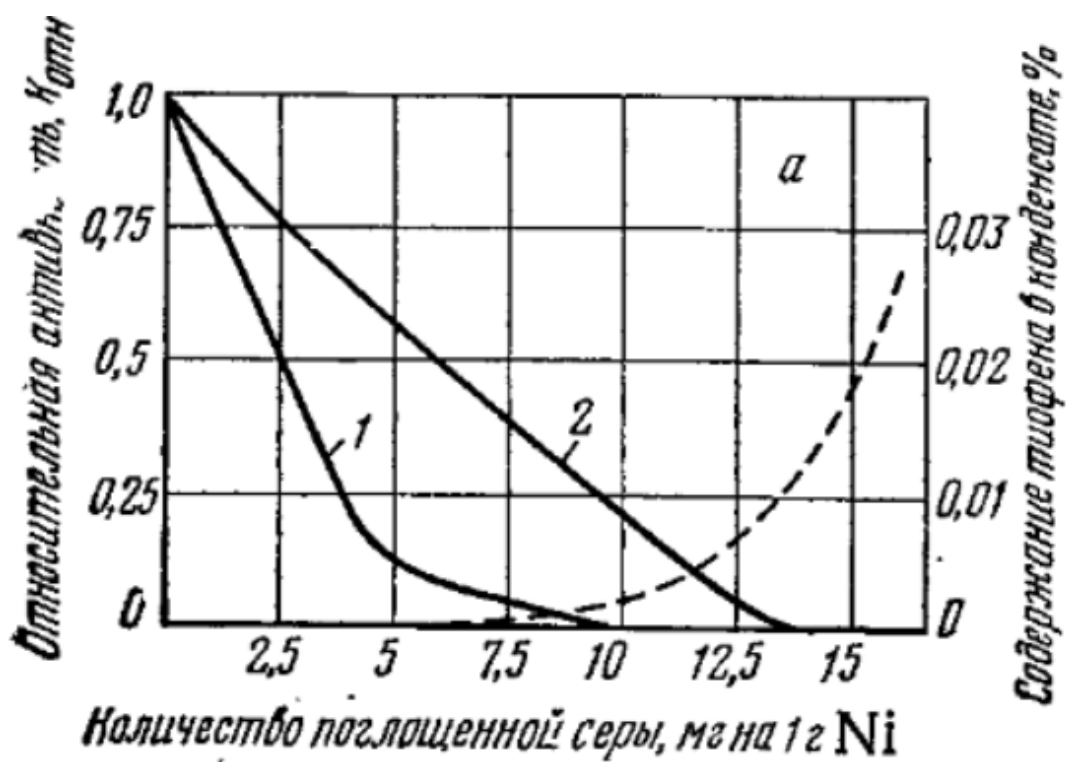


Рисунок 1.7 – Влияние количества поглощенных тиофена (а) и сероуглерода (б) на каталитическую активность:

1 – 20°C, 2 – 120°C, ---- - тиофен в конденсате

Никель-хромовый катализатор может быть использован на стадии форконтантной очистки сырья. Это объясняется его способностью поглощать серу. При этом условия процесса поддерживаются следующими: температура не выше 150°C, давление атмосферное, высокие объемные скорости [8].

Параметры процесса для платиновых катализаторов те же, что и для никелевых. Степень превращения бензола в случае применения таких катализаторов составляет 100%. Особенностью данных катализаторов в сравнении с никелевыми является несколько меньшая подверженность отравляющему действию серы. Однако они чувствительны к содержанию воды в сырье.

На рисунке 1.8 представлена зависимость скорости процесса синтеза циклогексана на платиновом катализаторе от условий процесса. Отмечено, что скорость процесса снижается при достижении значения температуры в 300°C. Именно при этом значении наблюдается смещение равновесия реакции в сторону исходных продуктов. Отношение водород:бензол составляет 6 к 1.

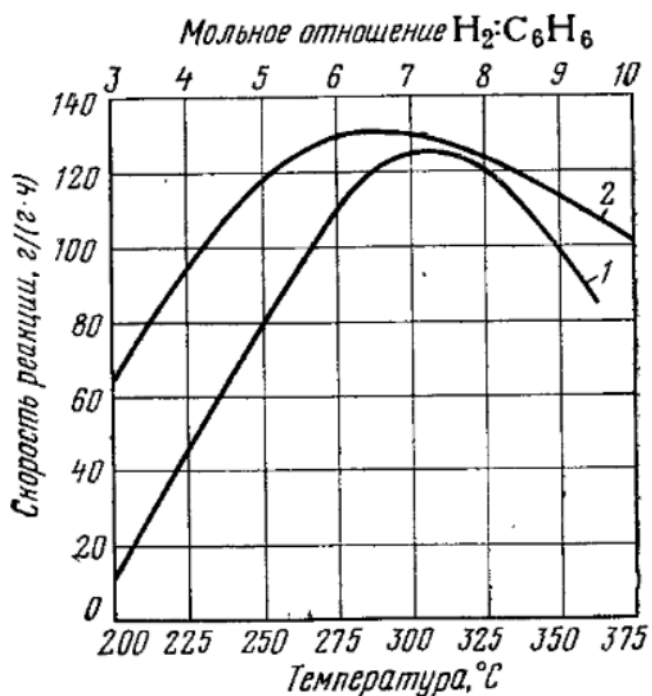


Рисунок 1.8 – Зависимость скорости гидрирования от температуры процесса

Отравление серой катализатора на основе платины является обратимым процессом. Однако, все же часть поверхности катализатора теряет свою активность.

Высокая каталитическая активность катализаторов на основе благородных металлов (Pt, Pd, Ru, Rh, Ir, Os) позволяют применять более низкие температуры и давления. Кроме того, у них значительно выше срок жизни, чем у других катализаторов.

Для снижения содержания благородного металла в катализаторах, и тем самым удешевления катализатора при сохранении его качества, предлагаются биметаллические катализаторы.

Так, для гидрирования бензола предлагается платиновый катализатор на основе цеолита и соединения $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ [9]. Разработан катализатор для гидрирования бензола Ru-Zn/ZnO₂ [10]. Оптимальное содержание рутения - 10%, цинка - 2,78%.

Предложен высокоэффективный Ru-Pt биметаллический катализатор на цеолите для гидрирования бензола до циклогексана, обеспечивающий выход более 99% [11].

Никельсодержащие катализаторы дешевле катализаторов на основе благородных металлов (Pt, Pd, Ru, Rh, Ir, Os). Однако последние облада

Наличие серы в бензоле в количестве 2 ppm снижает степень превращения бензола до 98%. В связи с этим процесс получения циклогексана осуществляется в две стадии. Промежуточным процессом является адсорбция сероводорода оксидом цинка.

Следующей группой катализаторов, используемых в процессе гидрирования бензола, являются сульфидные, требующие более жестких условий процесса: температуры до 380°C, давления до 30МПа и объемных скоростей в диапазоне от 0,2 до 0,4 ч⁻¹.

Промышленное значение среди сульфидных катализаторов получил только вольфрам-никель-сульфидный [12]. Процесс осуществляется при

давлении 27-30 МПа, и температуре в диапазоне 280-340°C. Объемная скорость бензола поддерживается равной 0,42 ч⁻¹.

В подобных условиях возрастает вероятность образования побочных продуктов (рис. 1.9).

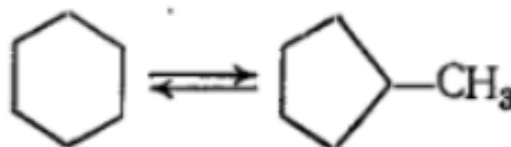


Рисунок 1.9 – Образование метилциклопентана

На территории Российской Федерации большое внимание было уделено соосажденным катализаторам на основе никеля и хрома. Такие катализаторы обеспечивают получение циклогексана высокой чистоты. Процесс осуществляется в трубчатых реакторах в несколько стадий.

Недостатками методик получения катализаторов на основе никеля и хрома является многостадийность, громоздкость фильтровальной аппаратуры, большие затраты промывочной воды и т.д.

В результате был предложен бессточный способ производства катализаторов никель-хромовых, дополнительно включающий в себя смешения смесей нитрата никеля и хромата аммония с последующим процессом сушки, а также прокаливанием [13].

Никелевые скелетные катализаторы, применяемые в процессе синтеза бензола, могут быть промотированы добавками ферросиликохрома, ферросиликокальция или ферромолибдена [14].

Влияние примесей железа в составе катализатора обуславливается свойствами его сплава, адсорбционной способностью. Добавки сплавов железа являются причиной образования новых дополнительных фаз.

Содержание компонентов в сплаве варьируется по никелю-45-49 %, алюминию – 50%, железо или молибден 1-5 %.

В патенте [15] описывается способ гидрирования бензола, содержащего в своем составе примеси серы и серосодержащих соединений,

предусматривающий снижение сернистых соединений с помощью десульфанизатора на первой стадии. Описываемый десульфанизатор состоит из меди и цинка в атомном соотношении 1:(0,3-10). На второй стадии гидрирование протекает в присутствии рутениевого катализатора с содержанием рутения до 30% масс. Применение описанного способа снижает содержание серы в смеси менее 200 ч. на млрд. ч. Температура второй стадии гидрирования предпочтительна от 70 до 170°C, давление – от 25 до 35 бар.

В патенте [16] существует описание катализатора процесса гидрирования бензола и способа его приготовления. В качестве катализатора в работе предлагается использовать родиевый катализатор, нанесенный на угольный носитель. В качестве модификатора предлагается использовать парамолибдат аммоний гидрат. Состав описываемого катализатора: 1-3 % родий, 0,01-0,03% парамолибдат аммоний гидрат. Конверсия бензола с использованием описанного состава достигает 100%.

В патенте [17] описывается модификация никелевого катализатора путем добавления в состав меди от 0,2 до 0,9% мас. При этом количество никеля в катализаторе варьируется от 4 до 10 % мас. Предлагаемый катализаторный состав обладает удельной поверхностью, равной от 40 до 180 м²/г, с объемом пор от 0,3 до 0,8 см³/г. В качестве промотеров к катализатору могут быть выбраны элементы группы Ag и Ru.

Патент [18] описывает способ получения циклогексана при температуре процесса в диапазоне от 150 до 200°C и давлении от 1 до 100 атм. В качестве катализатора процесса используется никель-хромовый. Очистка сырья от серы осуществляется с использованием медного катализатора. Катализаторы располагают в двух зонах, в первой из которых по технологическому циклу располагают медьсодержащий (медь-хром-цинк-алюминевый НТК-4 или медь-цинковый НТК-10), а во второй - никель-хромовый (никель-алюмо-хромовый КГ) катализатор при их объемном соотношении (30 - 50) : (70 - 50).

В патенте [19] имеется описание производства никель-хромового катализатора гидрирования бензола. Катализатор содержит в своем составе нитрат никеля и соединение хрома.

Сравнительная характеристика катализаторов процесса синтеза циклогексана представлена в таблице 1.2.

Таблица 1.2 – Характеристики катализаторов гидрирования

№ п/п	Катализатор	Носитель	Давление, МПа	Температура, °С	Срок службы, лет	Степень конверсии, %	Достоинства	Недостатки
1	Никелевый	Кизельгур, оксид алюминия	до 3	150- 250	2	до 99,9	Относительно низкая стоимость	Высокая чувствительность к примесям серы
2	Никель-хромовый	Оксид хрома	3	160-170	2	95	Более стоек к катализаторным ядам	Чувствительность к примесям серы
			2-6	120-250	2	99,9		
3	Платиновый	Оксид алюминия	до 3	150- 250	3	100	Меньшая чувствительность к примесям серы, возможность регенерации	Высокая стоимость, а также чувствительность к влаге в бензоле
4	Сульфидные		30	250-380	2		Вероятность применять низкосортный коксохимический бензол без чистки его от соединений серы	Высокая стоимость (в 5 раз выше, чем у никель-хромовых), Побочные реакции с образованием метилциклопентана, необходимость очистки циклогексана от серы и побочных продуктов
	Вольфрам-никель-сульфидные 2NiS.WS ₂	Глинозем	30	300	2	99,5		
		Без носителя	27-30	280-380	2	99,0		

1.2 Технологии получения циклогексана гидрированием бензола

1.2.1 Технология получения циклогексана на вольфрам-никель-сульфидном катализаторе

Применение сульфидных катализаторов требует осуществление процесса в аппаратах, чей материал является стойким к сульфидной коррозии. Давление в системе поддерживается около 3МПа.

В качестве реактора используется аппарат колонного типа с полками катализатора внутри. Объемная скорость подачи арена составляет от 0,2 до 0,4 ч⁻¹. Избыточное тепло реакции отводится с помощью циркуляционного газа.

Бензол, предварительно очищенный от серы, смешивается с циклогексаном в соотношении 50/50 и направляется в ректор гидрирования. Внутри реакционного аппарата расположены теплообменник и полка с катализатором. Циркуляционный водород поступает в теплообменник, в котором перегревается исходное сырье до температуры около 270°C, после чего подается в слой катализатора. Катализатор расположен на пяти полках, между которыми осуществляется дополнительная подача реакционной смеси с целью обеспечения изотермического режима протекания процесса. Одновременно с газовой смесью туда также подается водород.

Температура продуктов реакции, покидающих катализаторный, составляет 350°C. После охлаждения смеси в теплообменнике, ее температура снижается до 120°C. Для дальнейшего охлаждения и разделения поток продуктов реакции проходит последовательно конденсатор и сепараторю. Сконденсировавшиеся углеводороды отделяются от газа, который в последствие подвергается возврату в цикл.

Получаемый в процессе циклогексан-сырец состоит на 3% непрореагировавшего арена, 2% побочного продукта процесса

метилциклопентана и до 0,7% высококипящих соединений. В продуктах реакции также содержится сероводород.

Для очистки циклогексана от примесей в технологии предусмотрена двухступенчатая ректификация для отделения целевого продукта от низкокипящих и высококипящих компонентов [2].

1.2.2 Получение циклогексана на никель-хромовом катализаторе

Данный процесс осуществляется в реакционных аппаратах шахтного типа, а также трубчатых колоннах [2,3].

Технологическая схема такого процесса представлена на рисунке 1.10.

Бензол насосом 1 перекачивается в трубное пространство теплообменника 2, в котором происходит его испарение и смешение с газом рецикла и потоком свежего водорода. Нагрев исходной смеси осуществляется за счет движения в межтрубном пространстве теплообменника реакционной массы реактора 8.

В процессе поддерживается молярное соотношение газ:бензол, равное 8:1. Данное соотношение обеспечивается подачей регулируемого количества свежего водорода компрессором 4.

После испарения в аппарате 2 сырье процесса направляется в подогреватель 3, нагрев в котором необходим для поддержания арена в газообразном состоянии. После подогревателя реакционная смесь направляется в колонну форконтакта 5, где происходит очистка сырья от примесей серы до ее содержания 0,00001%. В процессе используется медь-магниевый катализатор.

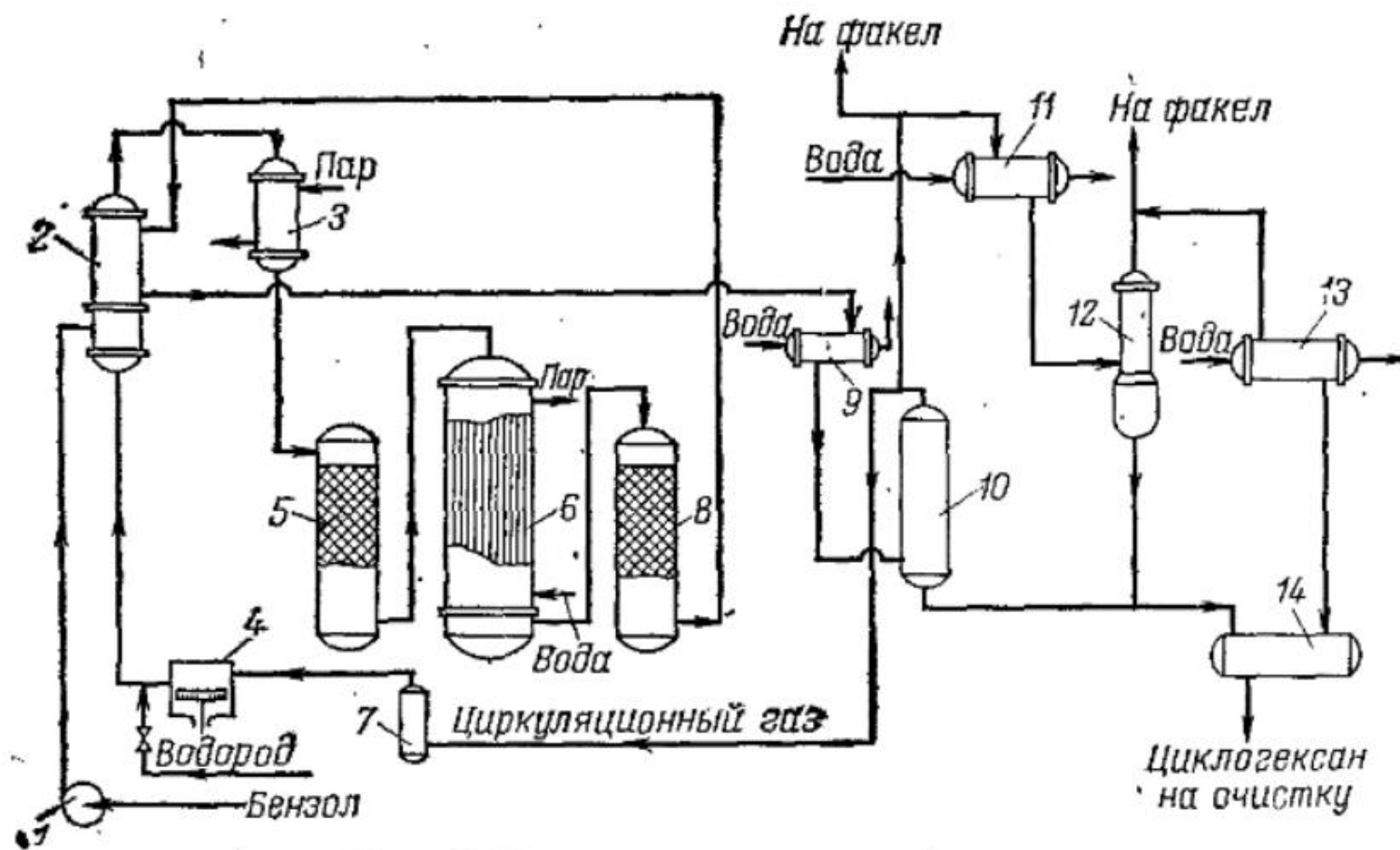


Рисунок 1.10 – Получение циклогексана в трубчатых колоннах:

1-насос, 2-теплообменник, 3-подогреватель, 4-компрессор, 5-колонна форконтакта, 6-трубчатый реактор, 7-сепаратор, 8-колонный реактор, 9-холодильник-конденсатор, 10,12 – сепараторы, 11,13 – холодильники, 14-сборник

Количество катализатора в первом реакторе составляет около 4 частей из 10 от общего количества катализатора в системе реакторов. Конверсия бензола на первой стадии достигает 90%. Избыточное тепло реакции снимается за счет движения в межтрубном пространстве воды.

Во втором реакторе степень превращения бензола увеличивается до 99,9 %. Обеспечение изотермического режима в данном аппарате достигается за счет рабочей смеси. После реактора 8 реакционная смесь подвергается охлаждению в аппарате 2 и далее в холодильнике-конденсаторе 9. Температура на выходе из холодильника поддерживается около 35°C.

После охлаждения поток поступает на сепарацию в аппарат 10. Газ сепаратора подается на всас компрессора 4. Часть газа подвергается отдувке с целью недопущения накапливания в смеси инертных компонентов, таких как азот. Жидкая фаза сепараторов 10 и 12 направляется в емкость 14.

1.2.3 Получение циклогексана на платиновом катализаторе

Осуществляется данный процесс в трубчатом реакторе, избыточное тепло реакции которого нагревает органический теплоноситель в межтрубном пространстве. Температура процесса поддерживается в пределах от 220 до 240 °С, давление – 3МПа. Объемная скорость подачи ароматического углеводорода сырья поддерживается около 0,9 ч⁻¹ [20].

Перед подачей бензола в реактор гидрирования он подвергается азеотропной ректификацией с целью очистки его от содержащейся влаги. Делается это с целью обеспечения правильной работы платинового катализатора. Цель осушки – достижение содержания влаги в углеводороде не более 0,01%.

Бензол нагревается последовательно в теплообменнике и испарителе, смешивается с циркуляционным газом в соотношении 1:8 и с температурой около 130°C направляется в реактор.

Конструкция реакционного аппарата позволяет обеспечить дифференцированный отвод избыточного тепла процесса за счет движения в межтрубном пространстве теплоносителя. После реактора теплоноситель подается в испаритель и котел утилизатор, где отдает свое тепло сырью реакции и воде соответственно.

После прохождения контактного газа первой ступени гидрирования осуществляется очистка потока от сероводорода на окиси цинка. После чего смесь подается на вторую ступень процесса.

Процесс позволяет достичь конверсии исходного ароматического углеводорода 99,9%.

Для удаления из циклогексана-сырца высококипящих примесей схемой предусмотрена ректификация на ситчатых тарелках.

1.2.4 Производство циклогексана по бесциркуляционной схеме

Осуществление бесциркуляционных схем обусловлено наличием в вышеописанных схемах отдувки газов, содержащих водород. Для снижения потерь водорода с газами отдувок возможно применение ступенчатого гидрирования бензола, в процессе которого исходный углеводород взаимодействует с уже отработанным газом на предыдущих ступенях [21].

Свежий арен подается на первую ступень гидрирования, куда также направляется водород со второй ступени. Поддерживается мольное соотношение водорода к исходному углеводороду около 2,5 к 1.

Степень превращения бензола на первой стадии процесса достигает значения 50%.

Вторая ступень предусматривает соотношение водорода к смеси бензола и циклогексана (1:1) равное 4 к 1.

Подобная схема оформления гидрирования бензола обеспечивает возможность снижения расхода водорода и достижение его значения близкого к теоретическому.

1.2.5 Жидкофазный процесс получения циклогексана

Технологическая схема жидкофазного процесса представлена на рисунке 1.11 [22].

Технология жидкофазного процесса разработана исследователями Французского института нефти.

В качестве катализатора процесса используется суспендированный никель в первом реакторе. Во втором реакторе никелевый катализатор располагается в виде стационарного слоя.

Исходный углеводород с ВМГ направляется в реактор 1, катализатор в котором находится во взвешенном состоянии. Суспендированное состояние зерен катализатора достигается с помощью перемешивания смеси выносным насосом 2.

Утилизация избыточного тепла реакции осуществляется в котле-утилизаторе 5.

Существует возможность подачи непрореагировавшего сырья и циклогексана реакционной массы в дополнительный реактор 6 со стационарным слоем катализатора.

После реакционного блока смесь подвергается разделению в сепараторе высокого давления 10, после которого часть газа направляется обратно в цикл гидрирования.

Выделенный циклогексан направляется на стабилизацию в колонну 11 для очистки его от водорода и примесей легкокипящих компонентов.

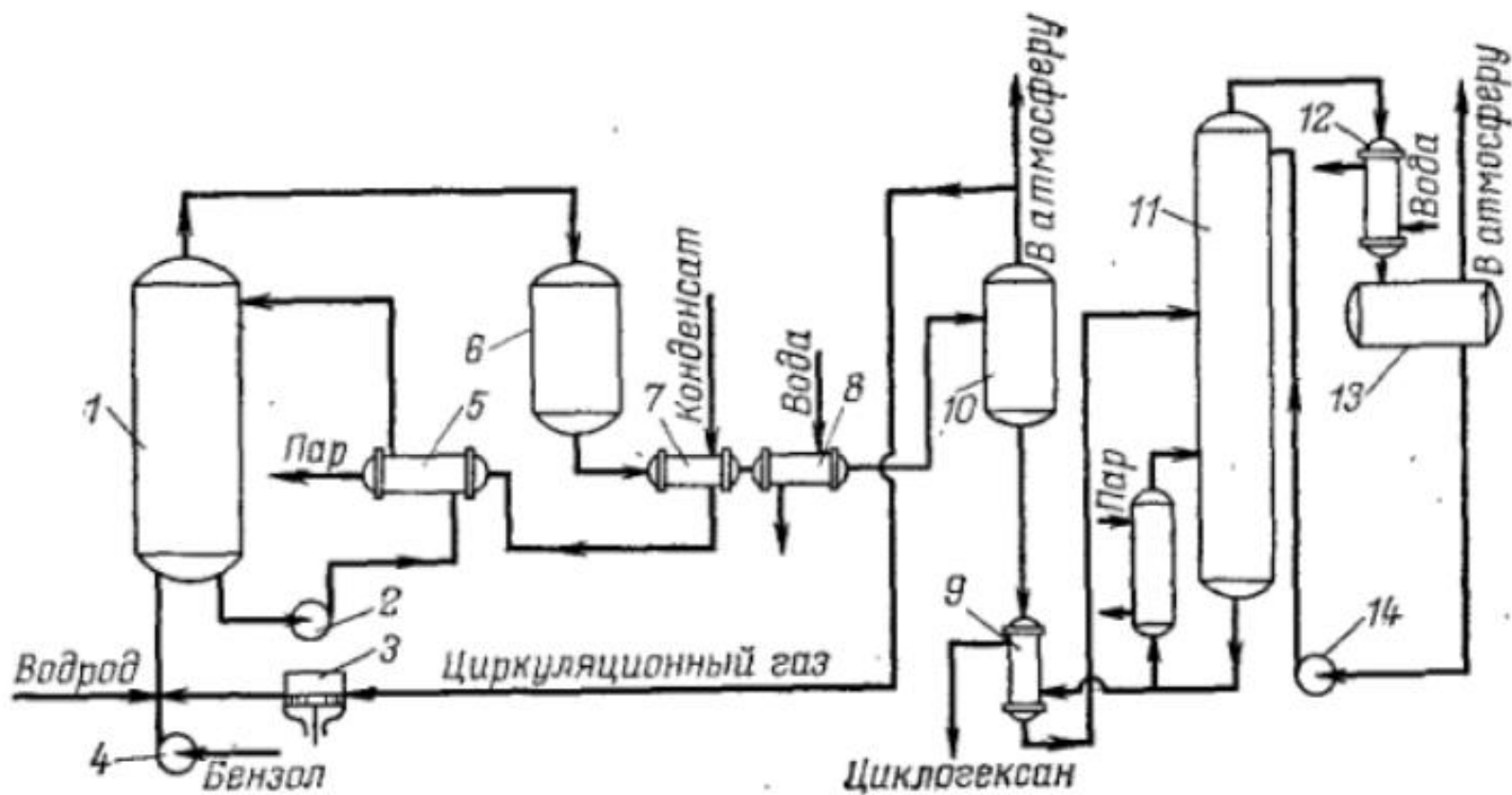


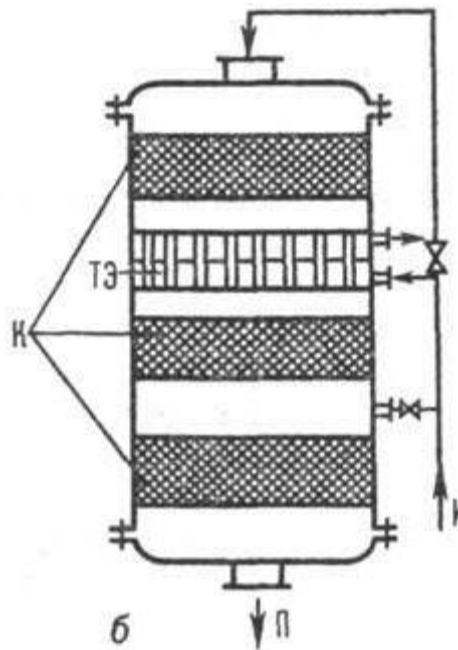
Рисунок 1.11 – Технология жидкофазного процесса гидрирования бензола:

1-реактор первой ступени, 2,4,14-насосы, 3-компрессор, 5-котел-утилизатор, 6-реактор второй ступени, 7,9-теплообменники, 8,12- холодильники-конденсаторы, 10-сепаратор высокого давления, 11-колонна-стабилизации, 13-сепаратор низкого давления

1.2.6 Реактора гидрирования бензола

Существуют различные конструкции основных реакторов для проведения процесса гидрирования бензола [23,24].

Гидрирование бензола можно проводить в аппаратах со сплошным слоем катализатора, помещенным в несколько слоев на дырчатых полках, либо в специальных корзинах. В пространстве между слоями расположены холодильники. Иногда применяют реактора адиабатические со сплошным слоем катализатора и промежуточным охлаждением реакционной массы. На рисунке 1.12 изображен многослойный каталитический реактор с промежуточными теплообменными элементами.



.Рисунок 1.12 - Многослойный каталитический реактор с промежуточными теплообменными элементами:

И –исходные вещества, П –продукты реакции, К –катализатор, ТЭ - теплообменные элементы.

Недостатками такого аппарата является сложность изготовления и большая металлоемкость конструкции. Основную часть пространства

реактора занимают теплообменники и распределительные устройства, и только 5 % объема реактора приходится на долю катализатора.

На практике для гидрирования бензола применяют аппараты, в которых катализатор размещают в несколько слоев в катализаторных коробках.

Для отвода тепла и защиты корпуса реактора от действия высоких температур подается реакционная смесь или холодный водород.

Наиболее оптимальной конструкцией является трубчатый реактор для процесса гидрирования бензола в циклогексан [25]. На рисунке 1.13 представлен чертеж трубчатого реакционного аппарата гидрирования бензола.

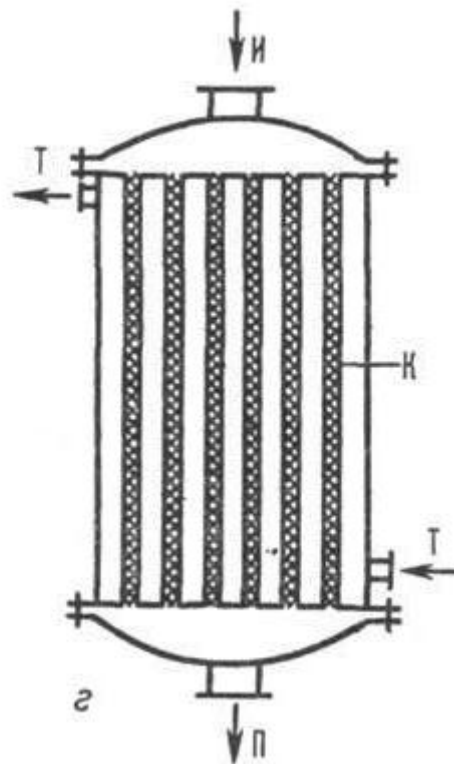


Рисунок 1.13 – Трубчатый реактор:

И-исходные вещества; П – продукты реакции; Т – теплоноситель; К – катализатор; Н – насадка; ТЭ – теплообменные элементы

В межтрубном пространстве находится кипящий конденсат, а в трубном пространстве катализатор. Трубчатый реактор можно отнести к вертикальным кожухотрубчатым теплообменникам. Реактор имеет

штуцеры, осуществляющие подвод исходной смеси и отвод продуктов реакции, а также штуцеры подачи воды в межтрубное пространство и отвода образующегося пара. Катализатор разбавляется инертным материалом для того чтобы предотвратить перегрев.

Достоинством трубчатого реактора является то, что он непрерывного действия и пригоден для крупнотоннажного производства.

1.3 Патентный поиск

Для определения технического уровня разрабатываемой выпускной работы проведен патентный поиск с глубиной 10 лет:

2009 г.-2019 г. Предмет поиска - гидрирование бензола.

Исследуемая тема индексируется согласно международной патентной классификации (МПК) по следующим классам:

C07C 13/18 Циклические углеводороды, содержащие кольца иные, чем шестичленные ароматические кольца, или в дополнение к ним - с циклогексановым кольцом;

C07C 5/10 Получение углеводородов из углеводородов с тем же числом атомов углерода в молекуле - ароматических шестичленных колец;

Патентный поиск и анализ технических решений проводился для обоснования актуальности выбранной темы, поскольку процесс гидрирования бензола открыт еще в 1897 году и используется очень давно.

Проведенный патентный поиск показал, что исследования по гидрированию бензола актуальны до настоящего времени, как и цель — повышение производительности производства циклогексана.

Выявленные технические решения приведены в таблице 1.13.

Таблица 1.3 – Патентная документация

Предмет поиска (объект исследования)	Страна выдачи, вид и номер охранного документа. Классификационный индекс	Заявитель (патенто-обладатель), страна. Номер заявки, дата приоритета, дата публикации	Название изобретения. Цель и сущность изобретения.
1	2	3	4
Гидрирование бензола	РФ, патент № 2391326, МПК: C07C 13/18, C07C 5/10	США, Рю Дж.Юн. Публ. 10.06.2010.	<p>ГИДРИРОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ</p> <p>Цель - более высокая производительность получения циклогексана и поддержание температуры в зоне каталитической реакции в желаемом диапазоне. Способ и катализатор, используемый в способе гидрирования ароматических соединений, в том числе бензола, путем гидрирования ароматического соединения в присутствии катализатора, включающего от 4 до 14 мас.% Ni, и до около 0,9 мас.% Cu, нанесенных на носитель из переходного оксида алюминия. Гидрирование ароматических соединений преимущественно проводится в присутствии высококипящего растворителя. Высококипящий растворитель обеспечивает улучшение продуктивности реакционной системы независимо от того, модифицирован ли никелевый катализатор медью или нет.</p>

1	2	3	4
Гидрирование бензола	РФ, патент № 2400463, МПК: C07C 13/18, C07C 5/10	Патент РФ № 2400463. Капустин В. М., Шуверов В. М., Забелинская Е. Н. и др Публ. 27.09.2010.	<p>СПОСОБ ГИДРИРОВАНИЯ БЕНЗОЛА</p> <p>Цель - повышение производительности получения циклогексана высокой степени чистоты.</p> <p>Способ гидрирования бензола в адиабатическом реакторе полочного типа путем контактирования бензола с катализатором, расположенным на полках, при повышенных температуре и давлении в присутствии водородсодержащего газа, характеризуется тем, что в верхнюю часть реактора подают 50-70% мас. от исходного бензола совместно с 40-70% от общего объема водородсодержащего газа, а оставшуюся часть бензола и водородсодержащего газа равномерно распределяют и подают совместно в пространство между слоями катализатора. Применение настоящего способа позволяет повысить производительность процесса - увеличить объемную скорость подачи сырья в 1,6-6,6 раз, при этом получая циклогексан высокой степени чистоты .</p>

1	2	3	4
Гидрирование бензола	Евроазиатский союз, патент № 020737 МПК C07C 13/18, B01 F 7/26? C07C 5/10,	.А. Хасан, И. Боргхерзадех, Р.Г. Энтони, Г Босинге. Публ. 30.01.2015	СИСТЕМА И СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЦИКЛОГЕКСАНА Цель - повышение производительности получения циклогексана. Способ получения циклогексана, включающий образование эмульсии из бензола и газообразного водорода со средним диаметром пузырьков газообразного водорода менее 5 мкм с помощью устройства высокой скорости сдвига, снабженного по меньшей мере одним набором ротор-статор для выработки скорости на конце роторной насадки по меньшей мере 5 м/с и осуществления кавитации с интенсивностью, достаточной для диссоциации одного или нескольких из реагентов на свободные радикалы, введение указанной эмульсии в реактор, содержащий катализатор, и проведение реакции жидкого бензола с газообразным водородом в присутствии твердого катализатора при температуре меньше 340°C.

2 ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

2.1 Характеристика сырья, полупродуктов и готовой продукции

Конечным продуктом стадии гидрирования бензола является циклогексан. По физико-химическим показателям циклогексан должен соответствовать нормам по ГОСТ 14198-78 (таблица 2.1)

Таблица 2.1 – Состав готовой продукции

Компонент	Содержание, % мас.
<i>Циклогексан технический</i>	
Циклогексан	99,949
Бензол	0,005
Низкокипящие	0,040
Высококипящие	0,011

Основным сырьем является бензол нефтяной (очищенный) по ГОСТ 9572-93 и водород из отделения дегидрирования. Состав сырья дан в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Состав сырья гидрирования

Компонент	Содержание, % мас.
<i>Бензол технический</i>	
Бензол	99,942
Низкокипящие	0,046
Высококипящие	0,012
<i>Водород технический :</i>	
Водород	99,9
Азот	0,1

Катализатором процесса является никель- хромовый катализатор по ОСТ 113-03-4001-90 [26]. Катализатор представляет собой никелевую чернь на окиси

хрома с добавкой графита, спрессованную в таблетки. Это черные блестящие таблетки размером 4,6 мм.

Содержание никеля не ниже 48%.

Содержание окиси хрома не ниже 27%об.

Насыпной вес - 1,3 т/м .

Никель-хромовый катализатор пирофорен, в атмосфере кислорода он загорается.

Побочным продуктом реакции гидрирования являются отдувочные газы, состав которых приведен в таблице 2.3.

Таблица 2.3 – Состав побочного продукта (отдувочные газы)

Компонент	Содержание, % мас.
<i>Отдувочные газы :</i>	
циклогексан	39,14
водород	60,27
азот	0,6

2.2 Описание технологической схемы

Технологическая схема процесса представлена на рисунке 2.1 [25].

Бензол, перекачиваемый по обогреваемому трубопроводу насосом поз. Н-102, поступает в теплообменник поз. Т-103. Расход бензола поддерживается не более 6 м³/ч.

В данном теплообменнике происходит смешение бензола и потока циркуляционного газа, свежего водорода и азотводородной смеси (АВС).

Нагревшись в Т-103, реакционная смесь направляется в теплообменник поз. Т-104, где происходит ее перегрев до температуры 125-160°С греющим паром.

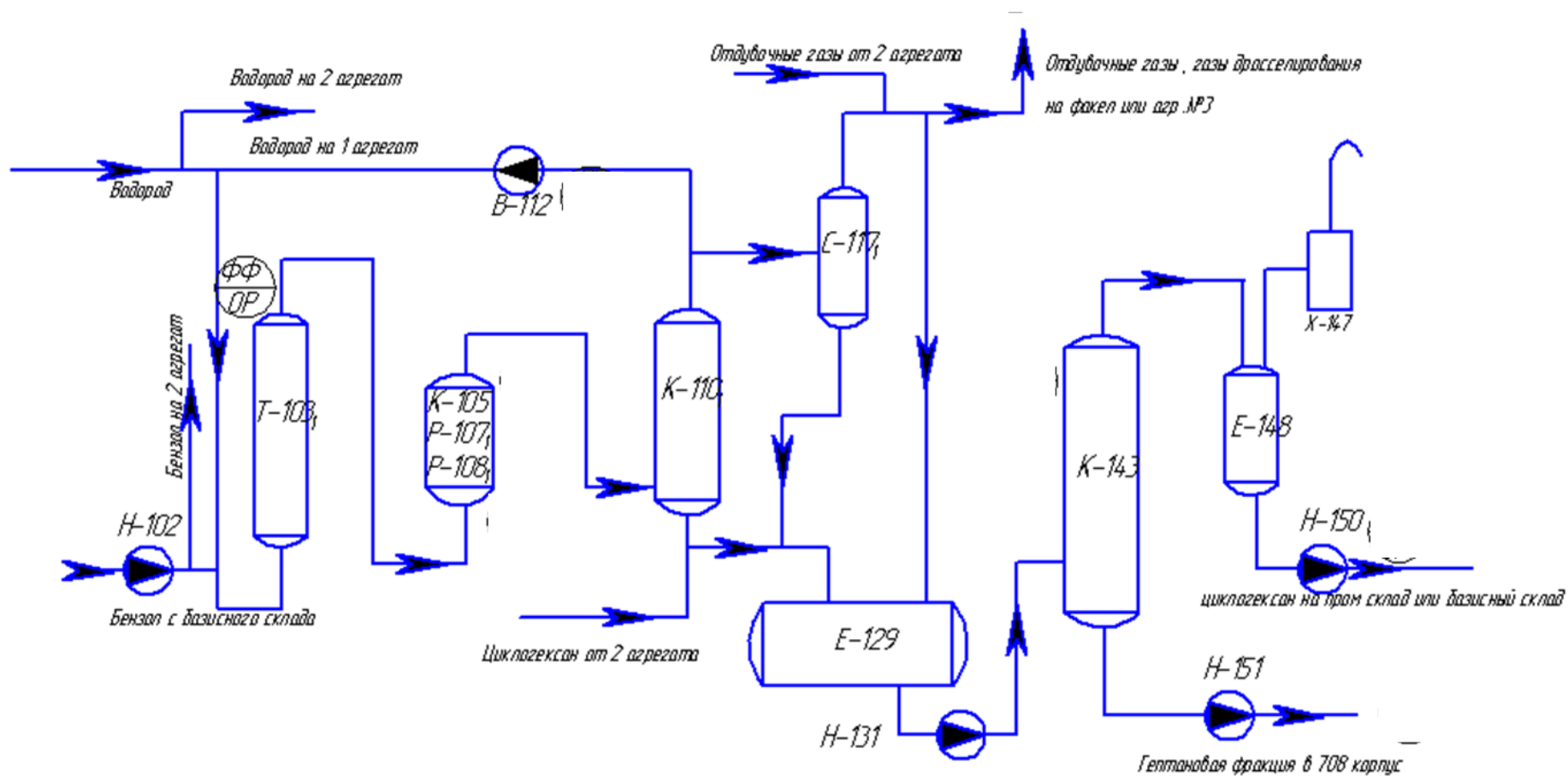


Рисунок 2.1 – Технологическая схема гидрирования бензола

После этого реакционная смесь подвергается очистке от примесей серы в колонне поз. К-105. Процесс проводится на катализаторе в диапазоне температур от 125 до 160°C и давлении менее 2 МПа. Остаточное содержание серы в смеси не превышает 0,1 ppm.

В случае использования в составе сырья предварительно очищенного от серы бензола допускается проведение процесса некаталитическим способом.

После очистки в колонне форконтакта К-105 смесь последовательно проходит реактора гидрирования поз. Р-107 и Р-108.

Реактор Р-107 представлен кожухотрубным аппаратом, трубы которого заполнены никелевым или никель-хромовым катализатором с фарфоровым разбавителем.

Реактор Р-108 представляет собой вертикальную колонну со стационарным слоем катализатора засыпного типа. Катализатор расположен внутри реактора в чистом виде, т.е. без фарфоровых шариков.

Гидрирование бензола согласно описываемой схеме осуществляется в паровой фазе. Температура процесса поддерживается около 240°C в первом реакционном аппарате Р-107 и 250 во втором – Р-108 при давлении не более 2 МПа.

Процесс гидрирования бензола экзотермический. Следовательно, избыточное тепло реакции в аппарате Р-107 снимается за счет движения в межтрубном пространстве парового конденсата, подающегося от сепаратора С-119.

При использовании свежего катализатора в трубах аппарата Р-107 возможно достижение практически полного превращения бензола в циклогексан. Однако, в процессе эксплуатации катализатор подвергается отравлению серосодержащими компонентами сырья. В связи с этим завершение процесса гидрирования осуществляется в засыпном реакторе Р-108.

Контактный газ реакторов Р-107/8 поступает в межтрубное пространство теплообменника Т-103, где отдает свое тепло свежему сырью. В данном аппарате происходит частичная конденсация содержащегося в смеси циклогексана, после чего поток направляется в холодильник поз. Т.109, в котором происходит охлаждение до температуры менее 50°С. В трубном пространстве аппарата Т-109 циркулирует обратная вода.

Поток после Т-109, представляющий собой газожидкостную смесь, поступает в колонну сепарации К-110. Здесь происходит разделение циклогексана и циркуляционных газов. После чего поток циклогексана направляется в сборник Е-129.

Циркуляционный газ аз аппарата проходит сепаратор С-171, после чего подается на всас насоса поз. В-112.

Свежий водород содержит в своем составе азот, накопление которого в системе нежелательно. Для удаления избытка азота осуществляется отдувка части циркуляционного газа.

Отдувочный газ, предварительно охлаждаясь в теплообменнике поз. Т-116 до температуры менее 40°С, направляется на разделение в колонну отдувочных газов К-117. Отдувки с верха колонны сбрасываются в атмосферу.

Циклогексан – жидкая фаза – соединяется с потоком циклогексана, выходящего из сепаратора К-110.

2.3 Характеристика основного технологического оборудования

Основным аппаратом стадии гидрирования является трубчатый реактор. Это кожухотрубный каталитический реактор, состоящий из корпуса с верхней и нижней крышками. Предусмотрены патрубки для входа и выхода реакционной массы и теплоносителя, Пучки труб устанавливаются в трубные решетки.

Характеристика технологического оборудования установки гидрирования представлена в таблице 2.4.

Таблица 2.4 –Характеристика технологического оборудования

Номер позиции по схеме	Наименование оборудования	Техническая характеристика
1	2	5
Н-102/1,2,3	Насос центробежный	<p>Центробежный, герметичный, многоступенчатый, двухсторонний, бессальниковый</p> <p>Тип БЭН 258 – ДМС</p> <p>Номинальная подача – 6 м³/ч</p> <p>Напор – 280 м. ст.ж.</p> <p>Электродвигатель:</p> <p>Мощность – 18,5 кВт</p> <p>Частота вращения – 3000 об/мин</p> <p>Перекачиваемая жидкость – бензол</p> <p>Исполнение: взрывозащищенное 1 ExdsIIBT4X</p> <p>Параметры охлаждающей воды (паспортные):</p> <p>Температура – не более 25 °С;</p> <p>Расход - не менее 1 м³/ч.</p> <p>Давление - не более 4 кгс/см²</p>
Н-102/4	Насос центробежный	<p>Центробежный, герметичный, многоступенчатый, двухсторонний, бессальниковый. Тип БЭН 1139/2 ДМС. Номинальная подача – 6 м³/ч.</p> <p>Напор – 280 м.ст.ж.</p> <p>Электродвигатель:</p> <p>Мощность – 18,5 кВт</p> <p>Частота вращения – 3000 об/мин</p> <p>Перекачиваемая жидкость –фенол</p> <p>Исполнение: взрывозащищенное</p> <p>Параметры охлаждающей воды:</p> <p>Температура – не более 25 °С;</p> <p>Расход - не менее 1 м³/ч.</p> <p>Давление - не более 4 кгс/см²</p>

Продолжение таблицы 2.4

1	2	3
Н-102/5	Насос центробежный	<p>Центробежный, герметичный, многоступенчатый, двухсторонний, бессальниковый. Тип БЭН 258 – ДМС. Номинальная подача – 6 м³/ч. Напор – 280 м.ст.ж.</p> <p>Электродвигатель: Мощность – 18,5 кВт Частота вращения – 3000 об/мин Перекачиваемая жидкость – фенол Исполнение: взрывозащищенное Параметры охлаждающей воды: температура – не более 25 °С; Расход - не менее 1 м³/ч. Давление - не более 4 кгс/см²</p>
Т-103	Теплообменник	<p>Вертикальный кожухотрубчатый аппарат с плавающей головкой F=116 м², Д=800 мм Трубки: 2,5x25 Н=6250 мм, п – 385 шт.</p> <p>Допустимые рабочие условия: Трубное пространство – Р –2,0÷2,5 МПа (20÷25 кгс/см²) Т - 100÷425 °С Среда: бензол, водород Межтрубное пространство: Р - 2,5÷2,0 МПа (25÷20 кгс/см²) Т - 100÷425 °С Среда: циклогексан</p>
Т-104/1,2-	Подогреватель паровой	<p>Горизонтальный трубчатый цилиндрический аппарат: F – 81 м², Д – 600 мм Н-5090 мм Трубки: 20x2,5, п – 261 шт.</p> <p>Допустимые рабочие условия: Трубное пространство: Р – 4,0 МПа (40 кгс/см²); Т до 200 °С Среда: бензол, водород. Межтрубное пространство: Р - 1,6 МПа (16 кгс/см²): Т - 200 °С Среда: водяной пар, конденсат</p>

Продолжение таблицы 2.4

1	2	3
К-105/1,2	Колонна форконтакта	<p>Вертикальный цилиндрический аппарат со сферическим днищем $V - 8 \text{ м}^3$, $D - 1400 \text{ мм}$, $H - 6742 \text{ мм}$ Допустимые рабочие условия: $P - 2.0 \text{ МПа}$ (20 кгс/см^2); $T - 150-200 \text{ }^\circ\text{C}$ Среда: бензол, водород, катализатор Объем загрузки катализатора $5,3 \text{ м}^3$.</p>
Р-107/1,2	Реактор трубчатый гидрирования бензола	<p>Вертикальный кожухотрубный аппарат $F - 710 \text{ м}^2$, $D - 1800 \text{ мм}$, $H - 9060 \text{ мм}$ Трубки: $38 \times 3,0 \times 6500 \text{ мм}$, $p - 1080 \text{ шт}$ Допустимые рабочие условия: В трубном пространстве: $P - 2,5 \text{ МПа}$ (25 кгс/см^2); $T - 250 \text{ }^\circ\text{C}$ Среда: бензол, циклогексан, водород, никель-хромовый. Общий объем загрузки $5,64 \text{ м}^3$- Межтрубное пространство: P до $1,6 \text{ МПа}$ (16 кгс/см^2); T до $200 \text{ }^\circ\text{C}$; Среда: конденсат, водяной пар</p>
Р-108/1,2	Реактор насыпной	<p>Вертикальный, цилиндрический аппарат со сферическими днищами $V - 8 \text{ м}^3$, $D - 1400 \text{ мм}$, $H - 6400 \text{ мм}$ Допустимые рабочие условия: $P - 2,0 \text{ МПа}$ (20 кгс/см^2); $T - 250 \text{ }^\circ\text{C}$ Среда: бензол, циклогексан, водород, никель-хромовый катализатор Объем загрузки катализатора $2,2 \text{ м}^3$.</p>
Т-109/1,2	Холодильник-конденсатор продуктов гидрирования	<p>Горизонтальный кожухотрубчатый аппарат с плавающей головкой $F - 160 \text{ м}^2$, $D - 800 \text{ мм}$ $L=7140 \text{ мм}$ Трубки: $25 \times 2,5 \times 6000$, $p - 340 \text{ шт}$. Допустимые рабочие условия: Трубное пространство: $P - 1,0 \text{ МПа}$ (10 кгс/см^2) Среда: обратная вода. Межтрубное пространство: $P - 2,5 \text{ МПа}$ (25 кгс/см^2) $T -$ до $300 \text{ }^\circ\text{C}$ Среда: циклогексан, водород.</p>

Продолжение таблицы 2.4

1	2	3
К-110/1,2	Колонна сепарационная	Вертикальный цилиндрический аппарат колонного типа с наружным обогревом и внутренним сепарационным устройством V – 5 м ³ , Д – 1200 мм, Н – 4000 мм Допустимые рабочие условия: P – 2,5 МПа (25 кгс/см ²) T – 50 °С Среда: циклогексан, водород. Змеевик: P – 0,6 МПа (6 кгс/см ²) T – 100 °С Среда: вода
В-112/1÷3	Циркуляционный компрессор	Одноступенчатый вертикальный поршневой компрессор Тип IV 12,5 А 25 KSB Q – 7200 нм ³ /ч ±7 % Допустимые рабочие условия: P всаса – 1,3 МПа (13 кгс/см ²) P нагн. – 2,0 МПа (20 кгс/см ²) Среда: водород, легколетучие, пары циклогексана Мощность электродвигателя – 100 кВт Частота вращения – 735 об/мин. Исполнение: повышенной надежности против взрыва Ехе 2
Т-116/1,2	Теплообменник	Горизонтальный кожухотрубчатый теплообменник F – 12 м ² , Д – 325 мм L=3640 мм Трубки: 20x2,5x3000 мм, п – 112 шт. Допустимые рабочие условия: Трубное пространство: P – 0,5 МПа (5 кгс/см ²) T – до 25 °С Среда: вода захлажденная. Межтрубное пространство: P – 2,2 МПа (22 кгс/см ²) T – 100 °С Среда: водород, циклогексан.

Продолжение таблицы 2.4

1	2	3
Т-116/ЗБ	Теплообменник	Вертикальный кожухотрубчатый теплообменник 4 ходовой. F – 129 м ² , Д – 800 мм L=4000 мм Допустимые рабочие условия: Трубное пространство: P – 0,4 МПа (4,0 кгс/см ²) T – до 28 °С Среда: вода оборотная. Межтрубное пространство: P – 0,7 МПа (7 кгс/см ²) T – 70-100 °С Среда: водород, циклогексанол, циклогексанон, азот

2.4 Выбор и обоснование направления совершенствования стадии гидрирования бензола

Реакторный блок синтеза циклогексана представлен двумя реакторами. Первый реактор представляет собой кожухотрубный аппарат с диаметром 1,8 м и высотой 9,06 м. Количество трубок 1080 шт размером 38*3*6500 мм. Количество катализатора в трубках 5,64 м³.

Второй реактор представлен вертикальным цилиндрическим аппаратом объемом 8 м³ с диаметром 1,4 м и высотой 6,4 м. Объем загрузки катализатора 2,2 м³.

Для увеличения производительности стадии гидрирования бензола предлагается модернизировать реакторный блок синтеза путем увеличения количества трубок в реакторе до 1150. м.

Увеличение количества трубок приведет к увеличению реакционной массы, что в свою очередь будет способствовать повышению производительности всей установки.

Для подтверждения такой возможности проведем технологические расчеты предлагаемого варианта.

3 РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

3.1 Технологический расчет предлагаемого способа модернизации

Схема материальных потоков приведена на рис. 3.1.

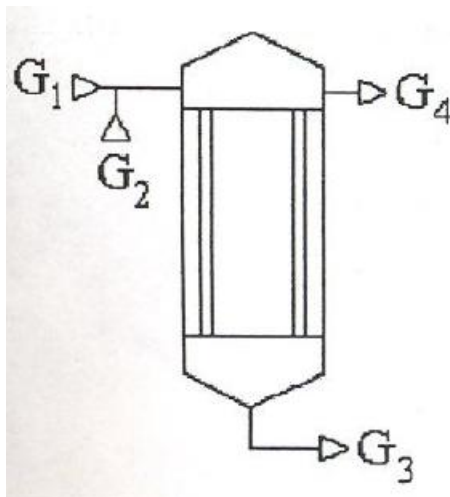


Рисунок 3.1– Схема материальных потоков

G_1 - количество бензола, G_2 - количество водорода, G_3 - количество циклогексана, G_4 - отдувочные газы дросселирования

Материальный баланс действующего процесса на производительность по циклогексану 75 000 т/г представлен в табл. 3.1.

Характеристика существующего первого реактора:

Диаметр - 1,8 м, высота- 9,06 м.

Количество трубок 1080 шт.

Размер трубок 38*3*6500 мм.

Количество катализатора в трубках 5,64 м³.

Характеристика второго реактора:

Диаметр 1,4 м, высота 6,4 м.

Общий объем 8 м³.

Объем загрузки катализатора 2,2 м³.

Как видно из таблицы, объем реакционной смеси при средней температуре в реакторе, 200°С или 473 К:

$$V = m/\rho$$

$$V_{\text{бензол}} = \frac{8864,806}{1,91} = 4641,26 \text{ м}^3/\text{ч}$$

$$V_{\text{H}_2} = \frac{749,225}{0,6} = 1248,7 \text{ м}^3/\text{ч}$$

$$V_{\text{см}} = 4641,26 + 1248,7 = 5889,96 \text{ м}^3/\text{ч} = 1,6 \text{ м}^3/\text{с}$$

Объем катализатора и разбавителя:

$$V_{\text{загр}} = 2,5 + 2,8 = 5,3 \text{ м}^3$$

Увеличим количество трубок в реакторе до 1150. Рассчитаем требуемый диаметр аппарата при данных условиях.

Трубы существующей конструкции заполнены катализатором на $(5,3/6,75 \cdot 100\%) = 78,5\%$.

Объем катализатора в проектной конструкции:

$$V_{\text{загр}}^{\text{пр}} = 1150 \cdot \frac{5,3}{1080} = 5,64 \text{ м}^3$$

Площадь сечения трубного пространства:

$$S_{\text{тр}} = 1140 \cdot 0,038^2 \cdot \frac{3,14}{4} = 1,3 \text{ м}^2$$

Площадь межтрубного пространства:

$$S_{\text{межтр}} = 1,8 - 1,3 = 0,5 \text{ м}^2$$

Шаг труб принимается равным не менее $(d_n + 6 \text{ мм})$. В нашем случае примем расстояние между осями труб равное $(38 + 10) \text{ мм}$. Рассчитаем диаметр аппарата:

$$D = 1,1 \cdot b \cdot \bar{N} = 1,1 \cdot 0,048 \cdot \sqrt{1150} = 1,79 \text{ м}$$

Таблица 3.1 – Материальный баланс процесса

Компонент	Приход			Компонент	Расход		
	кг/ч	кмоль/ч	%		кг/ч	кмоль/ч	%
<i>Бензол технический (поток G1):</i>				<i>Циклогексан технически (поток G3):</i>			
Бензол	8864,806	113,651	92,15	Циклогексан	9375	111,6	97,45
Низкокипящие	4,08		0,04	Бензол	0,468	0,006	0,005
Высококипящие	1,065		0,01	Низкокипящие	3,752		0,04
<i>Водород технический (поток G2):</i>				Высококипящие	1,032		0,015
Водород	749,225	374,612	7,79	<i>Отдувочные газы (поток G4):</i>			
Азот	0,75	0,0267	0,01	циклогексан	93,799	1,116	0,98
				водород	144,437	72,218	1,50
				азот	1,438	0,051	0,01
ИТОГО	9619,926		100	ИТОГО:	9619,926		100

Полученное значение позволяет сделать вывод о том, что предлагаемое в работе увеличение производительности процесса за счет увеличения числа реакционных труб не требует замены всего аппарата. Необходима только реконструкция трубной решетки.

Рассчитаем величину гидравлического сопротивления потока слою катализатора:

$$\Delta p = \lambda \cdot H \cdot a \cdot \omega_0^2 \cdot \rho / (8 \cdot \varepsilon^3)$$

где H – высота слоя;

a – удельная поверхность, равная поверхности частиц катализатора в единице объема, занятого слоем;

ε – порозность слоя, $\varepsilon = 0,259$

ω_0 – фиктивная скорость, равная отношению объемного расхода сырья к площади поперечного сечения слоя;

λ – коэффициент сопротивления;

ρ – плотность рабочей среды.

Высота слоя:

$$H = V_{\text{кат}} / n \cdot S_{\text{тр}}$$

$$H = V_{\text{кат}} / n \cdot \left(\pi \cdot \frac{d^2}{4} \right)$$

$$H = \frac{5.64}{1050 \cdot 3.14 \cdot \frac{0.035^2}{4}} = 5,58 \text{ м}$$

Средняя удельная поверхность:

$$a = \varphi_{\text{кат}} \cdot a_{\text{кат}} + \varphi_{\text{разб}} \cdot a_{\text{разб}}$$

где φ – объемная доля.

$$a = 1000 \text{ м}^2 / \text{м}^3$$

Плотность:

- бензола при $t=473 \text{ К}$ 1,91 кг/м³;

- водорода – 0,6 кг/м³;

Средняя плотность при условии, что молярное соотношение газ-бензол равно 8:

$$\rho = \frac{4641,26 * 1,91 + 1248,7 * 0,6}{5889,96} = 1,63 \text{ кг/м}^3$$

$$\lambda = 133/Re + 2,34$$

$$Re = 4 \cdot \rho \cdot \omega_0 / (a \cdot \mu)$$

Динамический коэффициент вязкости:

$$\mu \text{ водород} = 1213 \cdot 10^{-8} \text{ Па}\cdot\text{с}$$

$$\mu \text{ бензол} = 1202 \cdot 10^{-8} \text{ Па}\cdot\text{с}$$

$$\mu \text{ смеси примем } 1210 \cdot 10^{-8} \text{ Па}\cdot\text{с}$$

Фиктивная скорость:

$$w_0 = V/n \cdot S_{\text{тр}}$$

$$w_0 = 1,6 / 1150 \cdot 0,00096 = 1,45 \text{ м/с}$$

$$Re = 4 \cdot 1,63 \cdot 1,45 / 1000 \cdot 1211,7 \cdot 10^{-8} = 780$$

$$\lambda = 133 / 780 + 2,34 = 2,51$$

Потери напора:

$$\Delta p = 2,51 \cdot 5,58 \cdot 1000 \cdot 1,45^2 \cdot 0,24 / 8 \cdot 0,259^3 = 3,5 \text{ кПа}$$

Полученное значение потери напора в слое катализатора составляет всего лишь 0,2% от общего давления.

Рассчитаем гидравлическое сопротивление в межтрубном пространстве.

Эквивалентный диаметр межтрубного пространства:

$$d_{\text{экв}} = \frac{D_{\text{вн}}^2 - N d_{\text{н}}^2}{D_{\text{вн}} + N \pi d_{\text{н}}}$$

$$d_{\text{экв}} = \frac{1,6^2 - 1150 \cdot 0,038^2}{1,6 + 1150 \cdot 3,14 \cdot 0,038} = 0,0065 \text{ м}$$

Скорость потока:

$$\omega = V * S_{\text{межтр}}$$

$$\omega = 5,68 / 0,5 = 11,35 \text{ м/с}$$

Число Рейнольдса:

$$Re = \frac{\omega \cdot d \cdot \rho}{\mu}$$

$$Re = \frac{11.35 \cdot 0.0065 \cdot 2.5}{1800 \cdot 10^{-8}} = 10246$$

Гидравлическое сопротивление в межтрубном пространстве:

$$\Delta P = \frac{3 \cdot m \cdot (x + 1) \cdot \rho \cdot \omega^2}{Re^{0.2}} \cdot \frac{\rho \cdot \omega^2}{2}$$

где m – число труб, омываемых теплоносителем:

$$m = \overline{n/3} = \overline{1150/3} = 348 \text{ шт}$$

x – число сегментных перегородок (для нашего диаметра и высоты труб $x=0$).

$$\Delta P = \frac{3 \cdot 348 \cdot (0 + 1) \cdot 2.5 \cdot 11.35^2}{10246^{0.2}} \cdot \frac{2.5 \cdot 11.35^2}{2} = 26,5 \text{ кПа}$$

Полученная величина гидравлического сопротивления составляет всего лишь 1% от общего давления в межтрубном пространстве.

3.2 Материальный баланс проектной установки

Количество бензола, поступающего в реактор:

$$V_{\text{бензол}} = \frac{4641,26 \cdot 5,64}{5,3} = 4939,00 \text{ м}^3/\text{ч}$$

$$G_{\text{бензол}} = 4939 \cdot 1.91 = 9433,49 \text{ кг/ч}$$

Исходя их полученного значения, рассчитаем материальный баланс реакторного блока.

Часовая производительность установки по циклогексану:

$$G_{\text{ц-н}} = 75000 \cdot \frac{1000}{8000} = 9375 \text{ кг/ч}$$

$$g_{\text{ц-н}} = \frac{G_{\text{ц-н}}}{M_{\text{ц-н}}} = \frac{9375}{84} = 111,6 \text{ кг/ч}$$

Рассчитаем состав потока G3:

$$G_i = \frac{W_i \cdot G_{\text{ц-н}}}{W_{\text{ц-н}}}$$

где G_i – массовый расход i -го компонента, кг/ч;

W_i – содержание i -го компонента в составе потока, % мас.

$$G_{\text{бензол}} = \frac{0,005 \cdot 9375}{99,949} = 0,468 \text{ кг/ч}$$

$$g_{\text{бензол}} = \frac{0,468}{78} = 0,006 \text{ кмоль/ч}$$

$$G_{\text{низкокип.}} = \frac{0,040 \cdot 9375}{99,949} = 3,752 \text{ кг/ч}$$

$$G_{\text{высокип.}} = \frac{0,011 \cdot 9375}{99,949} = 1,032 \text{ кг/ч}$$

Количество циклогексана в отдувках:

$$W_{\text{ц-н}}^{\text{отдуб}} = \frac{G_{\text{ц-н}}^{\text{отдуб}} \cdot 100\%}{G_{\text{ц-н}}^{\text{отдуб}} + G_{\text{ц-н}}}$$

$$0,052 = \frac{x \cdot 100\%}{x + 9375}$$

$$0,052 \cdot x + 9375 = 100 \cdot x$$

$$x = G_{\text{ц-н}}^{\text{отдуб}} = 93,799 \text{ кг/ч}$$

$$g_{\text{ц-н}}^{\text{отд}} = \frac{93,799}{84} = 1,116 \text{ кмоль/ч}$$

Количество водорода в отдувках:

$$G_{\text{H}_2}^{\text{отдуб}} = \frac{60,27 \cdot 93,799}{39,14} = 144,437 \text{ кг/ч}$$

$$g_{\text{H}_2}^{\text{отдуб}} = \frac{144,437}{2} = 72,218 \text{ кмоль/ч}$$

Количество азота в отдувках:

$$G_{\text{N}_2}^{\text{отдуб}} = \frac{0,6 \cdot 93,799}{39,14} = 1,438 \text{ кг/ч}$$

$$g_{\text{N}_2}^{\text{отдуб}} = \frac{1,438}{28} = 0,051 \text{ кмоль/ч}$$

Общий расход продуктов реакции:

$$G_{\text{расх}} = G_i$$

$$G_{\text{расх}} = 9375 + 0,468 + 3,752 + 1,032 + 93,799 + 144,437 + 1,438$$

$$= 9619,926 \text{ кг/ч}$$

Согласно уравнению материального баланса:

$$G_{\text{прих}} = G_{\text{расх}}$$

Тогда:

$$G_{\text{прих}} = G_{\text{бензол техн.}} + G_{\text{H}_2 \text{ техн.}} = 9619,926 \text{ кг/ч}$$

$$11,827 \cdot x + x = 9619,926$$

$$x = G_{\text{H}_2 \text{ техн.}} = 749,975 \text{ кг/ч}$$

$$G_{\text{бензол техн.}} = 8869,951 \text{ кг/ч}$$

Состав потока G1:

$$G_{\text{бензол исх}} = 8869,951 \cdot 99,942/100 = 8864,806 \text{ кг/ч}$$

$$g_{\text{бензол исх}} = \frac{8864,806}{78} = 113,651 \text{ кмоль/ч}$$

$$G_{\text{низкокип.исх}} = 8869,951 \cdot \frac{0,046}{100} = 4,08 \text{ кг/ч}$$

$$G_{\text{высококип.исх}} = 1,065 \text{ кг/ч}$$

Состав потока G2:

$$G_{\text{H}_2 \text{ исх}} = 749,975 \cdot \frac{99,9}{100} = 749,225 \text{ кг/ч}$$

$$g_{\text{H}_2 \text{ исх}} = \frac{749,225}{2} = 374,612 \text{ кмоль/ч}$$

$$G_{\text{N}_2 \text{ исх}} = 0,75 \text{ кг/ч}$$

$$g_{\text{N}_2 \text{ исх}} = \frac{0,75}{28} = 0,0267 \text{ кмоль/ч}$$

Материальный баланс реакционного блока процесса получения циклогексана приведен в таблице 3.2.

Количество получаемого циклогексана возросло на $(9976,01-9375)=601$ кг/ч или 4808 т/г.

Соответственно, предлагаемое в работе решение способно увеличить производительность установки до 78800 т/г.

Таблица 3.2 – Материальный баланс проектной установки

Компонент	Приход			Компонент	Расход		
	кг/ч	кмоль/ч	%		кг/ч	кмоль/ч	%
<i>Бензол технический (поток G1):</i>				<i>Циклогексан технически (поток G3):</i>			
Бензол	9433,49	120,94	92,15	Циклогексан	9976,01	118,76	97,45
Низкокипящие	4,34		0,04	Бензол	0,51	0,01	0,005
Высококипящие	1,13		0,01	Низкокипящие	4,09		0,04
<i>Водород технический (поток G2):</i>				Высококипящие	1,05		0,015
Водород	797,29	398,64	7,79	<i>Отдувочные газы (поток G4):</i>			
Азот	0,80	0,40	0,01	циклогексан	100,32	1,19	0,98
				водород	153,56	76,78	1,50
				азот	1,02	0,04	0,01
ИТОГО	10237,05		100	ИТОГО:	10237,05		100

3.3 Тепловой баланс проектной установки

Тепловой баланс существующего процесса представлен в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Тепловой баланс процесса:

Приход	кДж/ч	%	Расход	кДж/ч	%
Тепло реакции, Q_p	23670360	67,79	Физическое тепло продуктов, $Q_{\text{вых}}$	11902642,23	34,09
Физическое тепло реагентов, $Q_{\text{вх}}$	11244198,72	32,21	Теплопотери, $Q_{\text{потерь}}$	1745727,93	5
			Тепло, отводимое из зоны реакции, $Q_{\text{отв}}$	21266188,56	60,91
Итого:	34914558,72	100	Итого:	34914558,72	100

Пересчитаем тепловой баланс на увеличенную производительность по циклогексану.

Общая формула для расчета теплового баланса:

$$Q_p + Q_{\text{вх}} = Q_{\text{вых}} + Q_{\text{отв}} + Q_{\text{потерь}},$$

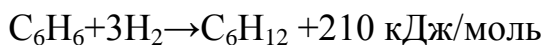
где Q_p – тепловой эффект от протекания химической реакции;

$Q_{\text{вх}}$ – физическое тепло веществ, поступающих в реактор;

$Q_{\text{вых}}$ – физическое тепло покидающих реактор веществ;

$Q_{\text{отв}}$ – тепло от теплоносителя;

$Q_{\text{потерь}}$ – потери тепла в окружающую среду.



Количество образовавшегося в результате реакции циклогексана:

$$g_{\text{ц-н обр}} = g_{\text{ц-н}} + g_{\text{ц-н отд}} = 118,6 + 1,19 = 141,134 \text{ кмоль/ч}$$

Количество тепла реакции:

$$Q_p = 210 \cdot 141134 = 29638140 \text{ кДж/ч}$$

Физическое тепло компонентов сырья рассчитывается по формуле:

$$Q_i = c_i \cdot g_i \cdot T,$$

где c_i – молярная теплоемкость i -го компонента при данной температуре, Дж/моль·К;

g_i – мольный расход i -го компонента, моль/ч;

T – температура компонента на входе в реактор, К.

Теплоемкости исходных веществ при данной температуре рассчитываются по формулам:

$$C_p = a + bT + c/T^2$$

или

$$C_p = a + bT + cT^2 + dT^2$$

где a, b, c, d – коэффициенты.

Температура сырья на входе в реактор составляет 140°C или 431 К.

Теплоемкость водорода:

$$C_{\text{водород вх}} = 27,28 + 3,26 \cdot 10^{-3} \cdot 413 + 0,5 \cdot \frac{10^5}{413^2} = 28,92 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$$

Теплоемкость бензола:

$$\begin{aligned} C_{\text{бензол вх}} &= -21,09 + 400,12 \cdot 10^{-3} \cdot 413 - 169,87 \cdot 10^{-6} \cdot 413^2 \\ &= 144,23 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К} \end{aligned}$$

Рассчитаем физическое тепло реагентов:

$$Q_{\text{водород вх}} = 398,64 \cdot 28,92 \cdot 413 = 4761340,21 \text{ кДж/ч}$$

$$Q_{\text{бензол вх}} = 120,94 \cdot 144,23 \cdot 413 = 7204031,77 \text{ кДж/ч}$$

$$Q_{\text{вх}} = Q_{\text{водород вх}} + Q_{\text{бензол вх}} = 11965372 \text{ кДж/ч}$$

Общий приход тепла:

$$Q_{\text{прихода}} = Q_{\text{вх}} + Q_{\text{р}} = 41603512 \text{ кДж/ч}$$

Продукты реакции уходят с температурой 230°C или 503К.

Теплоемкость циклогексана:

$$\begin{aligned} C_{\text{ц-н вых}} &= -51,71 + 598,77 \cdot 10^{-3} \cdot 503 - 230 \cdot 10^{-6} \cdot 503^2 \\ &= 191,28 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К} \end{aligned}$$

Теплоемкость водорода в отдувочных газах:

$$C_{\text{водород вых}} = -27,28 + 3,26 \cdot 10^{-3} \cdot 503 + 0,5 \cdot \frac{10^5}{503} = 29,12 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$$

Физическое тепло продуктов:

$$Q_{\text{ц-н вых}} = 118,76 + 1,19 \cdot 191,28 \cdot 503 = 13597363,2 \text{ кДж/ч}$$

$$Q_{\text{водород вых}} = 76,78 \cdot 29,12 \cdot 503 = 1124624,3 \text{ кДж/ч}$$

$$Q_{\text{вых}} = Q_{\text{ц-н вых}} + Q_{\text{водород вых}} = 14721987,5 \text{ кДж/ч}$$

Потери тепла примем 5% от прихода:

$$Q_{\text{потерь}} = Q_{\text{прихода}} \cdot 0,05 = 2080175,6 \text{ кДж/ч}$$

Количество теплоты, которое нужно отводить из зоны реакции:

$$Q_{\text{отв}} = Q_{\text{прихода}} - Q_{\text{вых}} - Q_{\text{потерь}} = 12835976 \text{ кДж/ч}$$

Тепловой баланс проектируемого процесса представлен в таблице 3.4.

Таблица 3.4 – Тепловой баланс проектируемого процесса:

Приход	кДж/ч	%	Расход	кДж/ч	%
Тепло реакции, Q_p	29638140	71,3	Физическое тепло продуктов, $Q_{\text{вых}}$	14721987,5	35,7
Физическое тепло реагентов, $Q_{\text{вх}}$	11965372	28,7	Теплопотери, $Q_{\text{потерь}}$	2080175,6	5
			Тепло, отводимое из зоны реакции, $Q_{\text{отв}}$	24801348,9	59,6
Итого:	41603512	100	Итого:	41603512	100

Рассчитаем количество теплоносителя, необходимого для съема избыточного тепла реакции:

$$n = \frac{Q_{\text{отв}}}{c_{\text{вп}} \cdot (T_{\text{к}} - T_{\text{н}})},$$

где $T_{\text{н}}$, $T_{\text{к}}$ – начальная и конечная температуры теплоносителя, К;

$c_{\text{вп}}$ и $c_{\text{воды}}$ – молярные теплоемкости водяного пара и воды соответственно.

$$n = \frac{24801348,9}{38,4 \cdot 497 - 298} = 3245,5 \text{ кмоль/ч}$$

Объемный расход водяного пара:

$$V = 3245,5 \cdot \frac{18}{2,5 \cdot 3600} = 6,5 \text{ м}^3/\text{с}$$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проделанной работы можно сделать следующие выводы:

1. Рассмотрен процесс гидрирования бензола в циклогексан. Исследованы физико-химические основы процесса, рассмотрены механизм и кинетика процесса, применяемые катализаторы, а также существующие в промышленности технологические схемы.

2. Показано, что существующая технология гидрирования бензола на ПАО «КуйбышевАзот» с трубным реактором и никель-хромовым катализатором соответствует современным требованиям и может быть взята за основу для дальнейшего совершенствования.

3. Проведен патентный поиск и показано, что исследования по увеличению производительности установки гидрирования бензола актуальны до настоящего времени.

4. Предложен способ модернизации трубчатого реактора синтеза бензола с целью увеличения производительности установки, заключающийся в реконструкции трубной решетки путем увеличения объема трубного пространства, т.е. увеличения количества труб внутри реактора.

5. Возможность модернизации существующего ректора гидрирования путем увеличения числа труб внутри реактора доказана в работе расчетами.

6. Произведен расчет материального баланса проектируемого процесса, результатом которого стало увеличение производительности установки по циклогексану до 78800 т/г.

7. В результате расчета теплового баланса процесса вычислено количество теплоносителя, необходимого для съема избыточного тепла реакции.

Произведенные в работе исследования и расчеты подтверждают эффективность предлагаемого решения.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Инструкция ИРМ 22-2. Цеха циклогексанона №22 производство капролактама .-2011.-с.219-223.
2. Производство капролактама. Под ред. В.И. Овчинникова и В. Р. Ручинского. М., «Химия», 1977. – 264 с.
3. Любарский Г.Д., Снаговский Ю.С. Химическая промышленность, 1964. Т.9, с. 643-649,
4. Любарский Г.Д. Научные основы подбора и производства катализаторов/ Сборник научных трудов. Изд-во: СО АН СССР, г. Новосибирск, 1964. С. 390-401.
5. Снаговский Ю.С., Любарский Г.Д., Островский Г.М. Кинетика и катализ № 7, 1965. С. 258-265.
6. Евзарихин Е.И., Любарский Г.Д. Кинетика и катализ №6, 1966. С. 1085-1088.
7. Проскурнин А.М. Химическая промышленность № 9, 1972. С. 663-665.
8. Авторское свидетельство №138244. Катализатор гидрирования бензола. Любарский Г.Д. 1961 г.
9. H.L. Liu, F. Liu, D. Xue, F.X. Li. Synthesis and characterization of encapsulated Pt/SOD zeolites. Journal of Fuel Chemistry and Technology. 2016. - 44 (2). P. 244-250.
10. J. Xuhua, Z. Qi, Z. Minggiaa, W.Zhengbao. Selective hydrogenation of benzene to cyclohexene over Ru-Zn/ZnO₂ catalysts prepared by two-step impregnation method. Journal of Molecular Catalysis: Chemical. 2016. - V. 415, P. 85-93.
11. H. Liu, R Fang, Zh. Li. Solventless hydrogenation of benzene to cyclohexane over a heterogeneous Ru–Pt bimetallic catalyst. Chemical Engineering Science. 2015 .V.122, p. 350-359.

12. Семенова Е.С. Научные труды подбора и производства катализатора. Изд-во: СО АН СССР, г. Новосибирск. 1964 г. С. 401-416.

13. Крылов В.О., Навалихина Д.М. Гетерогенные катализаторы гидрирования / В.О. Крылов [и др.] // Журнал «Успехи химии», - М.: 1998. - 67 (7). - С. 587 - 616.

14. Айтмунбетов Г.Б., Куатабеков А.М., Кедельбаев Б.Ш., Дауылбат А.Д. Разработка промотированных сплавных никелевых катализаторов гидрирования бензола до циклогексанола. Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2015. №2, с. 251-255.

15. Патент РФ № 2404950. Способ гидрирования бензола, смесей бензола и толуола, смесей бензола и ксилола, или изомерной смеси ксилола, или смесей бензола, толуола и ксилола, или изомерной смеси ксилола, содержащих сернистые ароматические соединения, и способ их десульфирования. Беккер М., Зельден А., Штек Б. Публ. 2010.

16. Патент Республики Казахстан №22768. Способ гидрирования бензола и катализатор для его осуществления. Ауезов А.Б., Нурбаева Д.Р., Шаймардан М. Публ. 2012.

17. Патент РФ №2391326. Гидрирование ароматических соединений. Рю Дж. Юн/Каталитик Дистиллейшн Технолоджиз. Публ. 2010.

18. Патент РФ №2694654. Способ получения циклогексана. Полевой А.С., Митронов А.П./ЗАО Максим Инжиниринг. Публ. 1999.

19. Патент РФ № 2054319. Способ приготовления никельхромового катализатора для гидрирования бензола. Суворин А.В., Рыжак И.А./ Государственный научно-исследовательский и проектный институт химических технологий. Публ. 1996 г.

20. Евразийский патент № 020737.А. Хасан, И. Боргхерзадех, Р.Г. Энтони, Г Босинге. Система и способ получения циклогексана. Публ. 30.01.2015.

21. Patent USA № 6750374. J.R. Sanderson, T.L.Renken, M/W. McKinney. Manufacture of cyclohexane from benzene and a hydrogen source containing impurities. Huntsman Petroleum Corporation. Publ.15.06.2004.

22. Патент РФ № 2400463. Капустин В. М., Шуверов В. М., Забелинская Е. Н. и др. Способ гидрирования бензола. Публ. 27.09.2010.

23. Постоянный технологический регламент ТР-22А получения циклогексанона цеха № 22 (отделение гидрирования бензола и фенола) производства капролактама ОАО «КуйбышевАзот», 2007. - 273 с.

24. Электронный ресурс. Классификация химических реакторов.2016. Режим доступа: <https://helpiks.org/6-57883.html>.

25. Банных О.П. Оборудование для нефтехимических производств. Ч.2. Учебное пособие. Изд-во «Университет ИТМО». С-Пт.2015. 44с.

26. ОСТ 113-03-4001-90 Катализатор никельхромовый. Сибирское отделение АН СССР. Утв. 1990.

27. Rajesh Biniwale, Nobuko Kariya. Dehydrogenation of Cyclohexane Over Ni Based Catalysts Supported on Activated Carbon using Spray-pulsed Reactor and Enhancement in Activity by Addition of a Small Amount of Pt / Catalysis Letters 105(1), 2005. – Pp. 83-87.