

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Тольяттинский государственный университет»

**ИНСТИТУТ ХИМИИ И ИНЖЕНЕРНОЙ ЭКОЛОГИИ**  
(институт)  
Химия, химические процессы и технологии  
(кафедра)  
**240100.62 «Химическая технология»**  
(код и наименование направления подготовки, специальности)  
**«Химическая технология органических веществ»**

## БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

на тему «ОПТИМИЗАЦИЯ СТАДИИ ГИДРИРОВАНИЯ БЕНЗОЛА ДЛЯ  
ПРОИЗВОДСТВА КАПРОЛАКТАМА»

Студент(ка)	<u>А.В. Петраченкова</u> (И.О. Фамилия)	_____	(личная подпись)
Руководитель	<u>О.С.Авдякова</u> (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)

« 15 » июня \_\_\_\_\_ 2016г.

Тольятти 2016 г.

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования

«Тольяттинский государственный университет»  
ИНСТИТУТ ХИМИИ И ИНЖЕНЕРНОЙ ЭКОЛОГИИ  
Кафедра «Химия, химические процессы и технологии»

УТВЕРЖДАЮ

Заведующий кафедрой

\_\_\_\_\_ Г.И. Остапенко  
(подпись) (И.О. Фамилия)

« 26 » февраля \_\_\_\_\_ 2016 г.

ЗАДАНИЕ  
на выполнение Бакалаврской работы

Студенту Петраченковой Анне Владимировне

**1. Тема:** Оптимизация стадии гидрирования бензола для производства капролактама

**2. Срок предоставления законченной готовой работы** 27 июня 2016 г.

**3. Исходные данные к проекту (работе):** гидрирование бензола

**4. Содержание текстового документа (перечень подлежащих разработке вопросов)** Теоретическая часть. Обзор по физико-химическим основам процесса гидрирования бензола. Способы получения циклогексана. Технологическая часть – характеристика сырья и готовой продукции, разработка и описание технологической схемы производства, выбор основного технологического оборудования. Материальные и тепловые балансы.

**5 Перечень графического материала** (с точным указанием обязательных чертежей)

5.1. Химизм процесса гидрирования бензола

5.2. Катализаторы процесса гидрирования бензола

5.3. Таблица рабочих технологических параметров

5.4. Принципиальная технологическая схема гидрирования бензола

5.5. Таблица материального баланса

5.6. Общий вид основного аппарата

**6. Консультанты**

**7. Дата выдачи задания на выполнение Бакалаврской работы –**  
26.02.2016г.

Руководитель \_\_\_\_\_ Авдякова О.С.

Задание принял к исполнению \_\_\_\_\_ Петраченкова А.В.

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования

«Тольяттинский государственный университет»  
ИНСТИТУТ ХИМИИ И ИНЖЕНЕРНОЙ ЭКОЛОГИИ  
Кафедра «Химия, химические процессы и технологии»  
УТВЕРЖДАЮ

Заведующий кафедрой

\_\_\_\_\_ Г.И. Остапенко

(подпись)

(И.О. Фамилия)

«\_26\_»\_февраля\_\_\_\_2016 г.

**КАЛЕНДАРНЫЙ ПЛАН**

**бакалаврской работы**

Студента: Петраченко Анны Владимировны

по теме: Оптимизация стадии гидрирования бензола для производства  
капролактама

Наименование раздела работы	Плановый срок выполнения раздела	Фактический срок выполнения раздела	Отметка о выполнении	Подпись руководителя
Введение	26.02.2016	26.02.2016	выполнено	
Теоретическая часть	30.04.2016	30.04.2016	выполнено	
Технологическая часть	7.05.2016	7.05.2016	выполнено	
Расчетная часть	15.05.2016	15.05.2016	выполнено	
Выполнение чертежей	1.06.2016	1.06.2016	выполнено	
Выполнение плакатов	3.06.2016	3.06.2016	выполнено	
Заключение	7.06.2016	7.06.2016	выполнено	
Предварительная защита	15-18.06.2016	15.06.2016	выполнено	
Оформление работы	18-26.06.2016	15.06.2016	выполнено	

Руководитель выпускной  
квалификационной работы

\_\_\_\_\_

(подпись)

О. С. Авдякова

(И.О. Фамилия)

Задание принял к исполнению

\_\_\_\_\_

(подпись)

А. В. Петраченко

(И.О. Фамилия)

## АННОТАЦИЯ

Выпускная квалификационная работа 59 с., 15 таблиц, 22 источника, 6 л. графического материала.

ГИДРИРОВАНИЕ, БЕНЗОЛ, КАПРОЛАКТАМ, ЦИКЛОГЕКСАН, КАТАЛИЗАТОР, ТЕХНОЛОГИЯ, ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ.

Объектом исследования является производство капролактама, предмет исследования стадия гидрирования бензола до циклогексана.

Цель работы – обоснование, выбор технологических параметров и расчет основного технологического оборудования для увеличения производительности установки гидрирования бензола.

В процессе работы приведены физико-химические основы гидрирования бензола, описаны способы и катализаторы для осуществления процесса.

Проведен патентный поиск по способам гидрирования бензола, направленных на повышение производительности процесса.

В результате анализа литературных материалов выбрана базовая технологическая схема процесса гидрирования бензола, определены рабочие технологические параметры. Проведены расчеты материального и тепловых балансов, а также основного технологического оборудования для работы установки при повышенной производительности.

## СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	6
1 Теоретическая часть.....	7
1.1 Место стадии гидрирования бензола в химическом производстве.....	7
1.2. Физико-химические основы и катализаторы гидрирования бензола...	8
1.3 Способы и системы гидрирования бензола.....	13
1.4 Патентная часть .....	18
2 Технологическая часть.....	23
2.1 Характеристика сырья, полупродуктов и готовой продукции.....	23
2.2 Принципиальная технологическая схема .....	29
2.3 Рабочие технологические параметры.....	34
3 Расчетная часть.....	36
3.1 Материальный баланс .....	36
3.2 Тепловой баланс основного технологического оборудования.....	40
3.3 Расчет парового подогревателя.....	48
3.4 Выбор технологического оборудования.....	54
Заключение.....	57
Список использованной литературы.....	58

## ВВЕДЕНИЕ

Гидрирование бензола является одной из начальных стадий получения капролактама – исходного продукта для производства полиамидных пластмасс, без которых невозможно представить развитие современного общества. Комплекс ценных свойств, которыми обладают полиамидные волокна, определяет их широкое применение в технических изделиях и в товарах народного потребления. Важнейшей областью применения полиамидного волокна является шинная промышленность.

Россия производит 8% мирового объема капролактама и внутреннее потребление его растёт на 6-8% ежегодно. Для укрепления позиций на мировом рынке товаров химической промышленности, в том числе полиамидных пластмасс, необходимо расширение существующих производственных мощностей капролактама на основе последних достижений в этой области.

Работа проводилась применительно к ОАО «КуйбышевАзот», которое занимает первое место в РФ, СНГ и странах Восточной Европы по производству капролактама.

Цель работы явилось обоснование, выбор технологических параметров и расчет основного технологического оборудования для увеличения производительности установки гидрирования бензола в составе производства капролактама.

## 1 ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

### 1.1 Место стадии гидрирования бензола в химическом производстве

Ведущим предназначением процесса гидрирования бензола считается синтез циклогексана. В реальное время циклогексан получил высокое промышленное использование. Циклогексан сам считается товарным продуктом для промышленных процессов, требующих роли растворителя, таких как растворение жиров, масел, резины, для удаления краски.

Впрочем в основном циклогексан применяется для изготовления 3-х промышленных товаров: капролактама, адипиновой кислоты и гексаметилендиамина – сырья для получения синтетических волокон (полиамидных, нейлоновых), а еще смол, технических пластмасс и пластификаторов.

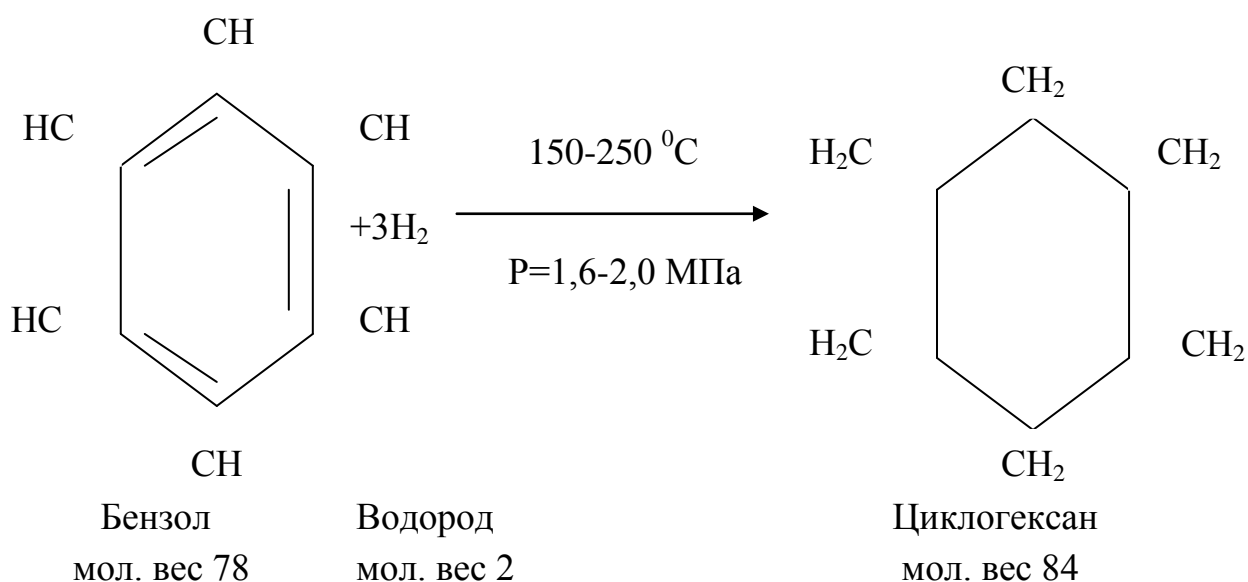
Циклогексан возможно получить ректификацией из нефтепродуктов: циклогексан находится во всех нефтях, причем численность его не велика (1-2%). Создано некоторое количество методик выделения циклогексана из легкокипящих дистиллятов нефти. Так, к примеру, ректификацией бензинов прямой перегонки получается получать фракции имеющие до 80% циклогексана. Эти фракции во множестве случаев применимы в качестве растворителей, но для химической переработки потребуется как правило больше высокочистого концентрированного циклогексана. Как правило ректификацией добиться сего не удаётся по причине присутствия высокого числа близко кипящих компонентов. В следствие этого прибегают к, например, именуемому процессу экстрактивной дистилляции. В качестве экстрагента используется фенол. При использовании данной методики получается получать высококонцентрированный циклогексан.

Беря во внимание, собственно, что извлечение циклогексана из нефти считается очень трудным и дорогим процессом, в качестве объекта рассмотрения избран процесс получения циклогексана гидрированием бензола.

## 1.2. Физико-химические основы и катализаторы гидрирования бензола

Реакция бензола с газообразным водородом вероятна только на плоскости и катализатора, который сорбирует водород и органическое вещество, облегчая их контакт. Гидрирование располагается в равновесии с обратным процессом дегидрирования и считается крепко экзотермическим процессом. С сокращением температуры и наращиванием давления реакция гидрирования бензола движется в сторону образования циклогексана [1].

Реакция гидрирования бензола в циклогексане проходит по уравнению



Реакция гидрирования бензола является типичной гетерогенной, каталитической реакцией. Эта реакция идет через ряд последовательных стадий:

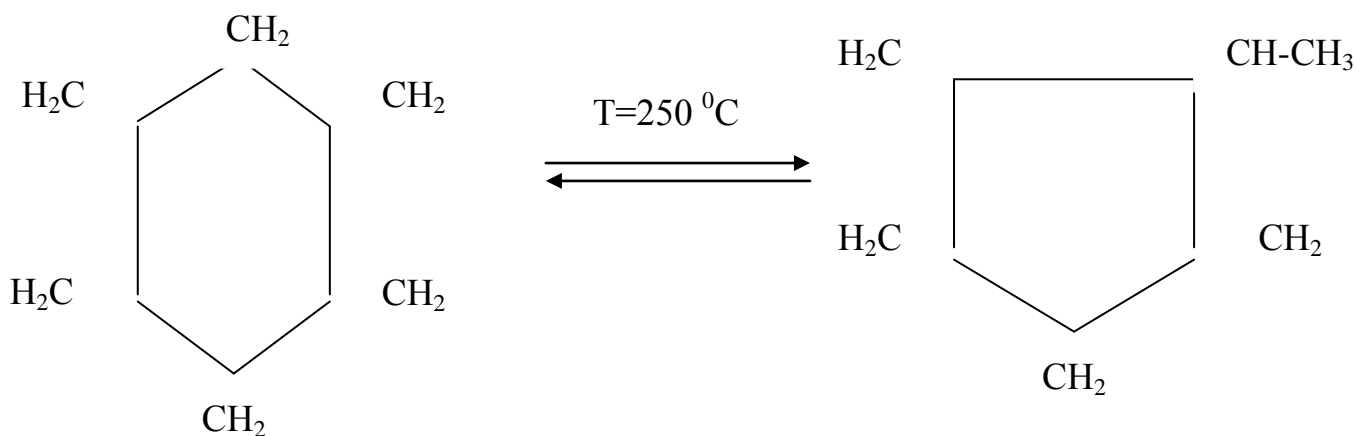


1. Внешняя диффузия молекул бензола к поверхности катализатора;
2. Адсорбция водорода и бензола поверхностью катализатора;
3. Внутренняя диффузия реагентов в зерне катализатора;
4. Химическое воздействие бензола и водорода на активной поверхности катализатора;
5. Десорбция продуктов реакции (циклогексана с поверхностью катализатора). Наиболее трудоемким является процесс присоединения первой пары атомов водорода, приводящая к нарушению ароматической структуры. Последующие реакции идут быстро с повышением температуры и давления.

Тепловой эффект реакции составляет 50 Ккал/моль. Присутствие в исходном сырье соединений серы (сероводород, сероуглерод, меркаптаны, тиофен) вызывают необратимые отравления катализатора, даже в микроколичествах. Наиболее сильное воздействие оказывает тиофен в присутствии бензола.

В реакции гидрирования удастся выделить только конечный продукт - циклогексан. Выделить промежуточные продукты (циклогексадиен, циклогексен) не удастся, так как они гидрируются быстрее, чем бензол.

При повышении температуры реакции выше 250 °С происходит изомеризация циклогексана в метилциклопентан.



Поскольку в исходном бензоле могут содержаться примеси таких веществ как н-гептан, метилциклогексан, толуол и другие, они в дальнейшем оказывают влияния на качество готового продукта (капролактама). N-гептан и метилциклогексан не изменяются при прохождении реакции гидрирования, толуол превращается в метилциклогексан.

При следующем процессе окисления циклогексана, н-гептан и частично метилциклогексан окисляются до гептанона-2, который в дальнейшем трудно полностью отдалить от циклогексанона. Превращаясь на стадии окислирования и перегруппировки в амид кислоты, н-гептан оказывает вредное влияние на качество капролактама (худшается показатель «летучие основания»). Так как бензол и н-гептан при перегонке образуют азеотропную смесь, очистка бензола от н-гептана практически невозможна.

Ещё в 1897 году Сабатье и Сандеран обнаружили, собственно что бензол просто гидрируется в циклогексан в пребывании мелкокораздробленного никеля. Позднее было показано, собственно, что для данной же цели возможно с триумфом использовать скелетный никель, никель на носителях и смешанные никелевые контакты. Неплохие итоги показывает использование мелкокораздробленной платины. Возможно применить еще палладий, молибден, вольфрам, рений и их соединения на носителях или же в составе сложных оксидных систем, а еще как скелетные и металлические катализаторы. Особенную группу оформляют, например, именуемые сульфидные катализаторы, представляющие собой смешанные сульфиды никеля, молибдена, вольфрама и иных металлов [1].

Сравнительная характеристика процессов гидрирования бензола на

различных катализаторах приведена в таблице 1.

Таблица 1 - Сравнительная характеристика гидрирования бензола на различных катализаторах

№ п/п	Катализатор	Носитель	Давление, МПа	Темпера- тура, °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 <sub>2</sub>	Глинозем	30	300	2	99,5		
		Без носителя	27-30	280-380	2	99,0		

Высокое значение в нашей стране уделяли соосажденным никель-хромовым катализаторам, обеспечивающим получение высокочистого циклогексана в трубчатых реакторах в некоторое количество стадий при серьезном соблюдении технологии. Катализаторы готовили осаждением азотнокислых солей Ni и Cr веществом соды при комнатной температуре. Вслед за тем проводились фильтрация, промывка осадка от нитрат-ионов, сушка, прокаливание, таблетирование и активация в токе водорода. Количество Ni составляло 48-63%, а Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 37-52%. Дефектами сего и иных методик получения Ni-Cr катализаторов считаются многостадийность, громоздкость фильтровального оснащения огромное количество сточных вод на стадии промывки и т.д.

В связи с данным был предложен бессточный способ получения Ni-Cr катализаторов, подключающий стадию смешения смесей Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> с дальнейшими сушкой и прокаливанием консистенции солей методом ее распыления на подогретую насадку из инертного материала в режиме кипящего слоя при 310-340 °С, таблетированием и восстановлением [2].

Никелевые скелетные катализаторы для гидрирования бензола предлагается промотировать добавками ферросиликохрома, ферросиликокальция или ферромolibдена [3]. Результаты исследований показали, что при температуре 160 °С и давлении 4 МПа показали, что наиболее высокую активность проявляет алюмоникелевый сплав, промотированный ферромolibденом. С ростом температуры от 59 °С до 100 °С скорость гидрирования возрастает в 2 раза. Промотирующее влияние ферросплавов может быть объяснено физико-химическими и адсорбционными свойствами исходных сплавов и катализаторов, приводящих к образованию новых дополнительных фаз и изменению количества имеющихся. Содержание компонентов в сплаве варьируется по никелю-45-49 %, алюминию – 50%, железу или молибден 1-5 % [3].

Никельсодержащие катализаторы выгоднее катализаторов на базе благороднейших металлов (Pt, Pd, Ru, Rh, Ir, Os). Впрочем последние владя высочайшей каталитической активностью, дают возможность применять больше не высокие температуры и давления. Срок жизни этих катализаторов зачастую исчисляется годами. Тем более высокое внимание вызывают Pd-, Pt-, Ru- и Rh- катализаторы на носителях и биметаллические системы. Исследования последних лет направлены на разработку именно таких катализаторов с целью снижения содержания благородного металла и тем самым удешевления катализатора при сохранении его качество.

Так, для гидрирования бензола предлагается платиновый катализатор на основе цеолита и соединения  $Pt(NH_3)_4Cl_2$  [4]. Разработан катализатор для гидрирования бензола Ru-Zn/ZnO<sub>2</sub> [5]. Оптимальное содержание рутения -10%, цинка - 2,78%.

Предложен высокоэффективный Ru-Pt биметаллический катализатор на цеолите для гидрирования бензола до циклогексана, обеспечивающий выход более 99% [6].

### 1.3 Способы и системы гидрирования бензола

Методы гетерогенного каталитического гидрирования всевозможных об-ликов обширно практикуются в промышленном масштабе. Типовые реакции гидрирования ведутся при давлении от 100 кПа до 30000 кПа и температуре в спектре от 40 до 350°C. Гидрирование бензола обычно пр-водят на никеле (никель Ренея, пропиточные катализаторы) и платиновых металлах на носителях. В проводимых ранее промышлен-ных процессах, проводившихся при завышенных температуре и давлени-и, в одном ряду с ведущей проходили и побочные реакции: крекинг с

образованием n-гексана, изомеризация циклогексана в метилциклопентан гексана, изомеризация циклогексана в метилциклопентан, изомеризация и крекинг с выделением более лёгких углеводородов.

Наилучшие выводы при получении высокочистого циклогексана обеспечивает двухстадийная схема: на 1 стадии применяют нанесенный Ni катализатор (30-45% Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), а на 2 - Pt-катализатор на носителе (0,2-1,0% Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Чистота циклогексана добывается при данном 99,57-99,88% [2]. Гидрирование можно осуществлять как жидкофазный процесс или как процесс в парообразном состоянии. Первый вариант предполагает возможность компактного завода, но часто высокое рабочее давление, которое должно использоваться в качестве фактора, определяющего скорость, обычно снижает растворимость водорода в органической жидкой фазе. Это повышает стоимость конструкции и эксплуатации завода.

За многие годы ученые придумали бесчисленные методы получения циклогексана гидрированием бензола. Основная масса из данных методов отличаются друг от друга технологиями, применяемыми для нейтрализации примесей, определённых или в самих компонентах реакции, или тех, которые генерируются во время гидрирования.

К примеру, патент USA No 3711566 (Estes и соавт.) открывает метод, в котором ароматическое углеводородное сырьё, содержащее серу, гидрируется с внедрением фторированного платинового катализатора. Сера, известный яд для платиновых катализаторов, вызывает скорую дезактивацию катализатора по мере протекания гидрирования. Добавление фтора к катализатору сокращает отравление серой, впрочем, оно активно увеличивает активность гидрокрекинга, собственно, что так же дезактивирует катализатор [цит. по 7].

За долгие годы исследователи разработали многочисленные способы

получения циклогексана гидрированием бензола. Большинство из этих способов отличаются друг от друга технологиями, применяемыми для нейтрализации примесей, найденных либо в самих компонентах реакции, либо тех, которые генерируются во время гидрирования.

Например, патент США No 3711566 (Estes и соавт.) раскрывает способ, в котором ароматическое углеводородное сырье, содержащее серу, гидрируется с использованием фторированного платинового катализатора. Сера, известный яд для платиновых катализаторов, вызывает быструю дезактивацию катализатора по мере протекания гидрирования. Добавление фтора к катализатору уменьшает отравление серой, однако, оно нежелательно увеличивает активность гидрокрекинга, что также дезактивирует катализатор [цит. по 7].

Estes и соавт. ингибировали активность гидрокрекинга методом прибавления очень небольших чисел монооксида углерода (самого являющегося ядом для катализаторов, содержащих металл) к чистоводородному начальному сырью. Это позволяло монооксиду углерода вести взаимодействие с кислотностью на плоскости фторированного катализатора и предотвращать реакции, похожие гидрокрекингу. Подобный образ гидрирования более удобен, когда углеводородное начальное сырье имеет немаловажное количество серы, собственно что настоятельно просит, что бы катализатор содержал фтор для предотвращения отравления катализатора серой.

Для совершенствования массопереноса жидкофазного процесса предложен метод [7] получения циклогексана, подключающий образование эмульсии из бензола и газообразного водорода со средним диаметром пузырьков газообразного водорода 1,5-5 мкм с поддержкой прибора высочайшей скорости сдвига, снабженного набором ротор-статор для вырабатывания скорости на конце роторной насадки по наименьшей мере 5 м/с и воплощения кавитации с интенсивностью, н



необходимой для диссоциации 1-го или же нескольких из реагентов на свободные радикалы, введение обозначенной эмульсии в реактор, имеющий катализатор, и проведение реакции жидкого бензола с газообразным водородом в пребывании жесткого катализатора при температуре меньше 340°C.

Процесс гидрирования бензола с получением циклогексана на никелевом катализаторе воплощают в жизнь в жидкой фазе при температуре 200°C и давлении 4 МПа в 2-ух поочередно работающих реакторах. Водород подают в нижнюю долю первого реактора; барботируя сквозь жидкость, он содействует поддержанию в данной среде катализатора во взвешенном состоянии. Тепло реакции отводится за счет улетучивания кое-какого числа реакционной смеси и рециркуляции части жидкости совместно с катализатором сквозь теплообменник [8].

Недостатком метода считается сложность управления процессом, требующая организации рециркуляции жидкости совместно с катализатором, собственно что значительно удорожает схему процесса и настоятельно просит подключения в производственный цикл добавочных машин и аппаратов.

Патент USA No 4626604 (Hiles и соавт.) открывает процесс, в котором гидрирование проходит в сериях каталитических стадий с внедрением по меньшей мере 3-х адиабатических реакционных резервуаров. Потому что гидрирование проходит поочередно, имеют все шансы использоваться больше невысокие рабочие температуры, что, в собственную очередь, сокращает образование побочных веществ, этих как сложные эфиры, которые имеют все шансы отравлять катализатор и сокращать каталитическую активность. Впрочем Hiles и соавт. Настоятельно просят, дабы жидкие ненасыщенные ароматические углеводороды были превращены в пар перед смешиванием с газообразным водородом.

Порции преобразованного в пар ненасыщенного ароматического углево-

дорода вслед за тем гидрируются на всякой каталитической стадии перед охлаждением насыщенного углеводорода и конденсацией в жидкое состояние [цит. по 7].

Гидрирование бензола проводят в адиабатическом реакторе полочного типа контактирования бензола с катализатором, размещенным на полках. Процесс проводят на платиновом катализаторе при повышенных температуре и давлении, при рециркуляции большего числа водородсодержащего газа, отчасти вводимого в реактор с сырьем, а отчасти в место меж слоями катализатора, а еще при рециркуляции циклогексана. Рециркуляцию потоков применяют для съема тепла реакции [9].

Дефектом метода считается надобность рециркуляции приобретенного циклогексана, собственно что видимо понижает производительность процесса по свежему сырью.

В патенте USA № 4731496 описан газофазный процесс гидрирования бензола до циклогексана над особым катализатором, который представляет собой никель, нанесенный на смесь диоксида титана и диоксида циркония [10].

Патент USA № 6750374 [11] открывает процесс гидрирования бензола с внедрением водорода, содержащего до 15 мол. % примесей, этих как монооксид углерода и лёгкие углеводороды, с внедрением оксида алюминия в качестве носителя для катализатора, содержащего от 15 до 35 мас. % Ni и от 1 до 15 мас. % Cu. Катализатор имеет возможность держать вспомогательные составляющие, такие как Mo, Zn, Co, Fe.

Гидрирование бензола можно проводить в паровой фазе при давлении 18-20 атм., температуре 150-250 °С на никель-хромовом катализаторе сначала в трубчатом реакторе, а затем в реакторе

колонного типа (засыпной).

Для поддержания бензола в паровой фазе необходимо строго выдерживать соотношение газ/бензол. Превращение бензола в циклогексан, как правило, составляет от 99,6 до 99,9%. Выход циклогексана на прореагировавший бензол практически достигает 100%, т.е. достигается полное превращение бензола в циклогексан. Поэтому производится очистка циклогексана от н-гептана и других высококипящих соединений на ректификационной колонне.

Ректификационная колонна, установленная в отделении гидрирования, сможет обеспечить очистку циклогексана, полученного из бензола указанного выше качества, до требуемой степени чистоты (содержание н-гептана не более 0,01%вес.-100 ррт).

Для дальнейшего рассмотрения и расчетов выбрана как наиболее оптимальная схема гидрирования бензола в паровой фазе на никель-хромовых катализаторах с использованием комбинирования 2 - ух реакторов с суспендированным и стационарным катализатором. Парофазное гидрирование позволяет одновременно получать энергетический пар, что энергетически выгодно. При реализации же жидкофазного процесса возникают затруднения из-за использования суспендированного катализатора. А применение двух реакторов расширяет возможности достижения наибольшей производительности и степени превращения сырья.

#### 1.4 Патентная часть

Несмотря на многолетнюю историю процесса получения циклогексана гидрированием бензола, до настоящего времени в промышленности существует потребность в более эффективных системах и процессах для гидрирования жидких ароматических углево-

дорогов, в которых достигается эффективная конверсия. Например, желательны системы и процессы для более полной конверсии бензола в циклогексан; желательно также, чтобы такие системы не приводили к образованию существенных количеств нежелательных продуктов крекинга, таких как метилциклопентан.

Для определения технического уровня разрабатываемой выпускной работы проведен патентный поиск с глубиной 10 лет: 2006 г.-2016 г.

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

B01J 23/72 Катализаторы, которые содержат металлы или же их оксиды, гидроксиды, не отнесенные к группе 21/00 – медь;

B01J 23/755 Катализаторы, которые содержат металлы или же их оксиды, гидроксиды, не отнесенные к группе 21/00 – никель;

C07C 13/18 Циклические углеводороды, которые содержат кольца другие, чем шестичленные ароматические кольца, или же в дополнение к ним - с циклогексановым кольцом;

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

G05D 11/02 Соотношений компонентов в нескольких потоках текучих сред.

Сбор и анализ технических решений проводится с целью обоснования актуальности выбранной темы, поскольку сам способ гидрирования бензола предложен и используется очень давно.

Проведенный патентный поиск оказал, что исследования по гидрированию бензола продолжаются, последний отобранный Евроазиатский патент [7] опубликован в 2015 году, что доказывает актуальность выбранной темы.

Выявленные технические решения, наиболее близкие по теме и в дальнейшем использованные в данной выпускной квалификационной работе приведены в таблице 2.

Цель выбранных патентных решений направлена на повышение производительности процесса гидрирования бензола с получением циклогексана. Таким образом, для повышения производительности возможны два подхода:

- использование промотированного никелевого катализатора, например медью [12];
- регулирование технологических потоков [13, 14].

Как наиболее приемлемый для внедрения, выбираем разделение потоков подачи бензола и водорода в реактор: в верхнюю часть реактора 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.

Таблица 2 – 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
Способ гидрирования бензола	РФ, Патент № 2391326, МПК: C07C 13/18, C07C 5/10, B01J 23/72, B01J 23/755	КАТАЛИТИК ДИСТИЛЛЕЙШН ТЕКНОЛОДЖИЗ (US) РЮ Дж. Юн (US), подача заявки: 2006-11-22, публикация патента: 10.06.2010	<b>ГИДРИРОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ</b> Целью предлагаемого изобретения является повышение производительности получения циклогексана и поддержание температуры в зоне каталитической реакции в желаемом диапазоне. Способ гидрирования ароматических соединений в т.ч. гидрирование бензола до циклогексана, включающий контактирование реакционного потока с водородом в условиях давления и температуры для реагирования водорода и ароматических соединений в присутствии катализатора, содержащего от 4 до 14 мас.% Ni и от 0,2 до около 0,9 мас.% Cu, нанесенных на носитель из переходного оксида алюминия, имеющий удельную площадь поверхности по методу BET от около 40 до 180 м <sup>2</sup> /г и объем пор от около 0,3 до около 0,8 см <sup>3</sup> /г, причем катализатор содержит один или более модифицирующих компонентов, выбранных из группы, состоящей из Ag, Ru, Re, Zn, Mo и Pd. Гидрирование проводят в присутствии растворителя, имеющего температуру кипения по меньшей мере на 5,55°С выше, чем у гидрируемого ароматического соединения и гидрированного циклического соединения [12].

Продолжение таблицы 2

1	2	3	4
<p>Способ гидрирования бензола</p>	<p>РФ, патент № 2400463, МПК: C07C 13/18, C07C 5/10</p>	<p>Открытое акционерное общество "Научно-исследовательский и проектный институт нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности" (RU), Открытое акционерное общество "Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти" (RU) Капустин Владимир Михайлович (RU), Шуверов Владимир Михайлович (RU), Забелинская Елена Николаевна (RU) и др. подача заявки: 2009-03-26 публикация патента: 27.09.2010</p>	<p><b>СПОСОБ ГИДРИРОВАНИЯ БЕНЗОЛА</b></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, подаваемого в реактор вместе с бензолом в верхнюю часть, а также в пространство между слоями катализатора, характеризующемуся 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 [13].</p>

Продолжение таблицы 2

1	2	3	4
<p>Способ гидрирования бензола</p>	<p>РФ, патент № 2379740, МПК: G05D 11/02</p>	<p>Открытое акционерное общество "Куйбышевазот" (RU) Болдырев Анатолий Петрович (RU), Алексеев Виктор Владимирович (RU), Огарков Анатолий Аркадьевич (RU), Земсков Василий Николаевич (RU), Петров Алексей Борисович (RU), Круковский Виктор Владимирович (RU) подача заявки: 2008-07-01 публикация патента: 20.01.2010</p>	<p>СПОСОБ ДЛЯ РЕГУЛИРОВАНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПОТОКОВ В ПРОИЗВОДСТВЕ ЦИКЛОГЕКСАНА Цель - повышение производительности и качества получаемого циклогексана. Способ регулирования потоков в производстве циклогексана содержит теплообменники, конденсаторы, реакторы гидрирования бензола и водорода, холодильник готового продукта, сепаратор с датчиками и клапанами расходов бензола и водорода, датчиками температуры в реакторах гидрирования, датчиками уровня в холодильнике готового продукта, соединенные с контроллером. Кроме того, дополнительно включается контур циркуляции бензола с насосом, емкостью и датчик давления, коллекторы распределения бензола водорода на резервные агрегаты, аппарат для очистки бензола от микропримесей, трубопровод жидкого циклогексана, отсекатели-клапана, дополнительные датчики температуры в реакторах гидрирования бензола и водорода и датчик расхода остаточных газов и давления, при этом подают из емкости с насосом и отсекателями-клапанами по контуру циркуляции бензол и водород на коллекторы распределения бензола и водорода, подогревают исходную смесь и направляют через теплообменники и отсекатели-клапана в аппарат для очистки бензола и в реакторы гидрирования, определяют средневзвешенную температуру смеси и регулируют ее подачей конденсата [14].</p>





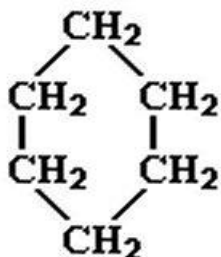
## 2 ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

### 2.1 Характеристика сырья, полупродуктов и готовой продукции.

Конечным продуктом стадии гидрирования является циклогексан.

Химическая формула  $C_6H_{12}$

Структурная формула:



Молекулярная масса – 84,16.

Циклогексан – прозрачная, просто воспламеняющаяся жидкость

Удельный вес при 20 °С - 778,5 кг/м<sup>3</sup>

Температура кипения

при 760 мм рт. ст. +80,7 °С

Температура плавления - 6,2-6,6 °С

В воде циклогексан буквально не растворим, его растворимость в воде при 58 °С количественно 0,035 % вес.

Растворимость воды в циклогексане при температуре 19 °С составляет 0,01% вес.

С водой циклогексана составляет азеотропную смесь (при содержании воды 9 %), кипящую при температуре 68,95 °С.

Упругость паров циклогексана при разных температурах составляет:

От 76,9 до 4123 мм рт.ст.

По физико-химическим показателям циклогексан обязан отвечать общепринятым меркам, нормам по ГОСТ 14198-78 [15], приведенным в таблице 3.

Таблица 3 – Технические требования на циклогексан.

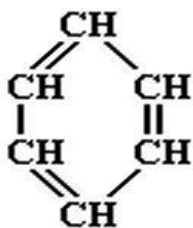
Наименование показателя	Нормы
	Исорт
1	2
1. Внешний вид	Бесцветная прозрачная жидкость, не имеющая механических примесей
2. Суммарная массовая доля примесей, определяемых хроматографически, %, не больше	0,2
в том числе:	
- бензола, % не больше	0,01
- метилциклопентана, % не больше	0,04
- метилциклогексана, % не больше	0,1
- н-гептана, % не больше	0,05

Характеристика исходного сырья, вспомогательных материалов, полупродуктов и энергоресурсов приведена в таблице 4.

#### Бензол

Химическая формула  $C_6H_6$

Структурная формула:



Легко воспламеняющаяся жидкость с резким запахом.

Т кипения: +80,5 °С.

В воде нерастворим. Хорошо растворим в спирте, эфире.

Удельный вес при 20<sup>0</sup> С : 878-880 кг\м<sup>3</sup>.

Молекулярная масса: 84,16.

Таблица 4 - Характеристика исходного сырья, вспомогательных материалов, полупродуктов и энергоресурсов

Наименование сырья, материалов, полупродуктов	Государственный или отраслевой стандарт, СТП, технические условия, регламент или методика на подготовку сырья	Показатели по стандарту, обязательные для проверки	Регламентируемые показатели с допустимыми отклонениями.
1	2	3	4
Сырье			
1. Бензол нефтяной (очищенный)	ГОСТ 9572-93 [16]	Массовая доля основного вещества, %	Не меньше 99,7
2. Бензол каменноугольный	ГОСТ 8448-78 (высшей очистки. для синтеза) [17]	Соответствие ГОСТу	Соответствие ГОСТу
3. Азотоводородная смесь (АВС) - водород	Технологический регламент № 11 установки разделения остаточных газов (установка получения аргона) Постоянный технологический регламент № 13 компремирования, очистки и разделения природного газа с получением водорода без примесей Технологический регламент установки для производства водорода «Монсанта» на ТоАЗе	Объемная доля водорода, %	Не меньше 91
		Объемная доля водорода, %	Не меньше 99,4
		Объемная доля водорода, %	87-97
4. Водород из отделения дегидрирования	Настоящий регламент	Объемная доля компонентов, % Кислорода Циклогексана	Отсутствие

		Циклогексанола	В сумме не больше 0,2
--	--	----------------	-----------------------

Продолжение таблицы 4

1	2	3	4
Вспомогательные материалы			
1. Катализатор никель – хромовый для гидрирования бензола	ОСТ 113-03-4001-90	Соответствие ОСТу и паспорту поставщика	
2. Керамический разбавитель Фарфоровые бусы Или шарообразный разбавитель: Шарики керамические 1/8" ф.Энгельхард	Фарфоровые бусы ТУ-16528-173-78 Сертификат	Соответствие ТУ, паспорту или сертификату поставщика	
3. Азот аварийный высокого давления Р=25,0 МПа (250 кгс/см <sup>2</sup> ) в отделение гидрирования	Технологический регламент № 27 цеха №25 отделения компрессии	Соответствие технологическому регламенту	Давление 18-25 МПа 180-250 кгс/см <sup>2</sup>
4. Азот компримированный Р=0,6 МПа (6 кгс/см <sup>2</sup> ) (для продувок пожаротушения и азотного дыхания)	Технологический регламент № 10а производства азота и кислорода	Соответствие технологическому регламенту	Давление 0,2-0,6 МПа (2,0-6,0 кгс/см <sup>2</sup> )
5. Воздух технологический (для пассивации катализатора гидрирования)	Технологический регламент № 27 цеха №25 отделения компрессии	Соответствие технологическому регламенту	Давление 1,25-1,5 МПа (12,5-15,0 кгс/см <sup>2</sup> )
6. Воздух (осушенный) на компрессор К-501	Технологический регламент № 27 цеха №25 отделения компрессии	Соответствие технологическому регламенту	Давление 0,7-0,8 МПа (7-8 кгс/см <sup>2</sup> )

Продолжение таблицы 4

1	2	3	4
Энергоресурсы			
1. Пар водяной P=0,9 МПа (9 кгс/см <sup>2</sup> ) в отделение гидрирования	Из цеха №25	Соответствие инструкции 25 Т-10	Давление 0,7-0,8 МПа (7-8 кгс/см <sup>2</sup> ) Температура 200-220 °С
2. Пар водяной P=1,6 МПа (16 кгс/см <sup>2</sup> ) в отделение гидрирования	Из цеха № 25	Соответствие инструкции 25 Т-10	Давление Не меньше 1,55 МПа (15,5 кгс/см <sup>2</sup> ) Температура 200-220 °С
3. Пар водяной P=4 МПа (40 кгс/см <sup>2</sup> ) в отделение гидрирования	Из цеха № 5	Соответствие технологическому регламенту	Давление Не меньше 3,2 МПа (32 кгс/см <sup>2</sup> ) Температура не меньше 270 °С
4. Захоложенная вода в отделение гидрирования	Технологический регламент № 27 цеха №25 отделения компрессии цеха сульфата аммония	Соответствие технологическому регламенту	Температура 5-10 °С Давление 0,4-0,6 МПа (4,0-6,0 кгс/см <sup>2</sup> )
5. Паровой конденсат в отделение для подпитки системы и реакционного пара	Из № 25 цеха	Соответствие инструкции 25 Т-10	1. Жесткость-не больше 5 мкг-экв/дм <sup>3</sup> 2. Щелочность-не больше 85 мкг-экв/ дм <sup>3</sup> 3. РН-не меньше 8,5 4. Удельная электропроводность- не больше 8 мкСм/см 5. Перманганатная окисляемость- не больше 1 мг О <sub>2</sub> / дм <sup>3</sup> 6. Железо- не больше 70 мкг/ дм <sup>3</sup>
6. Обратная вода	Технологический регламент № 27а цеха №25 «Водооборотный цикл производства капролактама»	Соответствие технологическому регламенту	Давление Не меньше 0,4 МПа (4,0 кгс/см <sup>2</sup> ) Температура не больше 28 оС

## Водород

Содержание водорода 99,9%

Химическая формула  $H_2$ . Бесцветный газ без запаха и вкуса. Значительно легче воздуха. Горит бесцветным пламенем.

Пожаровзрывоопасен.

Пределы взрываемости с воздухом 4-75 % об.

## Аммиак

Химическая формула  $NH_3$ . Бесцветный горючий взрывоопасный газ с острым запахом, хорошо растворим в воде. Пределы взрываемости с воздухом 15-28 % об.

## Азот

Химическая формула  $N_2$ . Бесцветный газ без запаха и вкуса. При обычных условиях не реагирует с металлом, газом. Не горюч и не поддерживает горения.

## Никель- хромовый 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.

## Катализатор марки К-СО

Представляет собой смесь окиси меди и окиси цинка. Внешний вид- гранулы цилиндрической формы серого или серо- зеленого цвета. Размеры, мм:

Диаметр 5-2

Длина 4 - 1 5

Насыпная плотность -1,1-1,2 кг/дм<sup>3</sup>

Катализатор не горюч, не взрывоопасен.

## Цинковый поглотитель марки ГИАП – 10

Представляет собой смесь оксида цинка, спрессованную в таблетки светло серого цвета, размерами в мм: диаметр 4 - 6, высота 4 - 6.



Насыпная плотность - 1,6— 1,9 кг/дм

Азотоводородная смесь

Содержание водорода не ниже 88 - 92%.

Содержание азота не более 8 - 9 %.

Аргон - отсутствие.

Медно - магниевый катализатор.

Представляет собой смесь окиси меди с основным карбонатом магния, спрессованную в таблетки черного цвета. Содержание меди не менее 50%.

Содержание окиси магния 8 - 10%. Насыпной вес 1,3 - 1,5 г/см<sup>3</sup>.

## 2.2 Принципиальная технологическая схема

Для расчетов выбрана схема гидрирования бензола в паровой фазе на никель-хромовых катализаторах АО «Куйбышевазот» [18].

### Гидрирование бензола

Бензол по обогреваемому трубопроводу поступает с базового склада в отделение гидрирования на всас центробежного насоса 1 с давлением не меньше 0,2 МПа (2 кгс/см<sup>2</sup>).

Снижение давления бензола на входе ниже 0,2 МПа (2 кгс/см) сигнализируется. Дальше бензол в числе не больше 8,0 м<sup>3</sup>/час насосом 1 подается в трубное пространство теплообменника 2, где происходит испарение бензола и смешивание его с циркуляционным газом и свежим водородом. Затрата бензола замеряется диафрагмой и поддерживается неизменным при помощи регулятора, который установлен на нагнетании насоса 1.

Свежий водород в отделение гидрирования поступает с водородной установки с давлением не более 25,5 кгс/см, либо с установки получения водорода «Монсанто» с давлением 2,0-3,0 МПа (20-30 кгс/см<sup>2</sup>).

Давление водорода на входе замеряется и падение его ниже 1,8 МПа (18 кгс/см) сигнализируется. Циркуляция газа в системе осуществляется поршневым

компрессором. Свежий водород подается в нагнетательную линию циркуляционных компрессоров. Расход свежего водорода поддерживается постоянным автоматически.

Циркуляционный газ и свежий водород поступают на смешение с бензолом в трубное пространство теплообменников 2. В теплообменнике 2 испарение бензола нагрев паров бензола и циркуляционного газа (исходной смеси) происходит в трубном пространстве за счет тепла реакционной смеси, поступающей из реактора 6 в межтрубное пространство теплообменника.

Из подогревателя 2 начальная смесь поступает в паровой подогреватель 3, где происходит нагрев ее до температуры 130-160 °С за счет подачи в межтрубное пространство греющего пара давлением  $P=0,9$  МПа (9 кгс/см). Температура после подогревателя 3 механически поддерживается неизменной.

Конденсат из межтрубного пространства подогревателя 3 поступает в расширительный сосуд деаэрационной установки. Температура исходной смеси после парового подогревателя 2 является важным параметром, т.к. она характеризует агрегатное состояние бензола - паровое. Отклонение от оптимальной температуры сигнализируется (максимум 160 °С и минимум 130 °С). Далее начальная смесь поступает на очистку бензола и водорода от серосодержащих соединений в колонну форконтакта 4. Объем медно-магниевого катализатора, засыпаемого в колонну форконтакта 4, составляет 1-1,5 м<sup>3</sup>.

Поступающий на стадию гидрирования бензол может содержать сернистые соединения в пересчете на общую серу до 0,00015 вес (1,5 р.р.м.). Очистка бензола и водорода от сернистых соединений происходит на медно-магниевом катализаторе при температуре 125-150 °С и давлении 1,8-2,0 МПа (18-20 кгс/см). После удаления соединений серы начальная смесь содержит около 0,00001 вес (0,1 р.р.м.) S . При использовании бензола, в котором содержится менее 1,5 ррм сернистых соединений, колонна форконтакта 4 медно-магниевым катализатором не загружается. Из колонны форконтакта 4 смесь поступает в основной реактор гидрирования 5, а затем в реактор 6.

Реактор 5 - трубчатый. Объем никель-хромового катализатора  $2,8 \text{ м}^3$ . Объем разбавителя  $2,5 \text{ м}^3$ . В реактор 6 загружается никель-хромовый катализатор без разбавителя. Численность никель-хромового катализатора в реакторах 5 и 6 содержит около  $6,8 \text{ м}^3$ . Сего числа катализатора достаточно для работы агрегата гидрирования сроком примерно 1 год. Процесс гидрирования бензола происходит в паровой фазе при температуре не больше  $230 \text{ }^\circ\text{C}$  в реакторе 5, при температуре не больше  $230 \text{ }^\circ\text{C}$ . В реакторе 6, давление не больше  $2,0 \text{ МПа}$  ( $20 \text{ кгс/см}^2$ ) на стандартном никель - хромовом катализаторе.

В трубчатом реакторе 5 гидрирование бензола проходит с превращением не меньше чем  $98 \%$ . во втором реакторе 6 превращение бензола составляет около  $99,9\%$ . Объемная скорость в реакторе 5 составляет около  $2 \text{ л}$  жидкого бензола. Что буквально всецело гарантирует абсолютное практически полное превращение бензола в циклогексан. Процесс гидрирования бензола проходит с выделением тепла  $\sim 50 \text{ ккал/моль}$ .

Для поддержания оптимальной температуры в зоне реакции потребуются гарантировать неизменный требуется отвод тепла. Тепло реакции в реакторе 5 снимается испаряющимся в межтрубном пространстве конденсатом. Конденсат в межтрубное пространство реактора поступает из сепаратора 11, поддержание уровня в котором осуществляется автоматически подачей конденсата от насоса 15 через клапан, установленный на нагнетании насоса.

Паро-конденсатная смесь из межтрубного пространства реактора 5 направляется в сепаратор 11, где происходит отделение пара от циркулирующего конденсата. Циркулирующий конденсат поступает по спускным трубам в межтрубное пространство реактора 5. Температура в зоне реакции реактора 5 регулируется изменением давления пара в сепараторе 11, а значит и температуры паро-конденсатной смеси в межтрубном пространстве реактора, с помощью клапана, установленного на трубопроводе выдачи реакционного пара в общий коллектор.

В зависимости от режима реакционного узла давление в сепараторе 11 имеет возможность быть изменено в границах от 0,5 МПа до 0,7 МПа.

Конденсат и газовая фаза поступает дальше в сепаратор 7, где конденсат отделяется и стекает в дренажный бак 20, а газовая фаза поступает в смеситель для смешения с воздухом. Впоследствии смесителя газовая фаза засасывается механически газоанализатором для определения вероятного наличия горючих. Для обеспечения более слаженного протекания реакции по высоте слоя катализатора в трубках реактора 5 выполняется разбавление верхних и нижних слоев катализатора инертным (негидрирующим) материалом. По высоте реактора 5 исполняется замер температур парогазовой смеси с сигнализацией максимальной температуры (240 °С- TIRASh-11).

В начале работы на свежем никель-хромовом катализаторе полное превращение бензола в циклогексан буквально достигается в трубном реакторе 5. По мере отравления никель - хромового катализатора сернистыми соединениями, степень превращения бензола в циклогексан в трубном реакторе снижается и реакция перемещается в засыпной реактор 6, о чем свидетельствует наращивание температуры на выходе из последнего.

Температура реакционной смеси после реактора 6 регистрируется и сигнализируется (повышение температуры выше 240°С.-TIRASh-2). Реакционная смесь (циклогексан и циркулирующий газ) из реактора 6 поступает в межтрубное пространство теплообменника 2. В теплообменнике 2 реакционная смесь охлаждается, при этом происходит частичная конденсация циклогексана.

Дальнейшее остывание реакционной смеси до температуры не больше 50 °С и конденсация циклогексана происходит в холодильнике 7, в трубное пространство которого подается охлаждающая вода. Повышение температуры газожидкостной смеси после холодильника 7 до 53 °С сигнализируется. Из

холодильника-конденсатора 7 газожидкостная смесь посылается на деление в сепарационную колонну, где жидкий циклогексан отделяется от циркуляционного газа. Жидкий циклогексан выводится из колонны 8 в сборник.

Уровень в сепарационной колонне поддерживается неизменным автоматически с помощью клапана на трубопроводе выдачи циклогексана. В свежем водороде может содержаться до 10% объемных азота. Для того чтобы азот не накапливался в системе, циркуляционный газ часто отдувают. Газовая фаза из колонны охлаждается в холодильнике до температуры 15°C за счет подачи в него заоложенной воды с температурой 7-15°C. Газ и сконденсировавшийся циклогексан поступают на разделение в сепаратор.

Газовая фаза (отдувочный газ) после сепаратора по обогреваемому трубопроводу выбрасывается в атмосферу через выхлопную трубу, а жидкая фаза (циклогексан) присоединяется к основному потоку жидкого циклогексана из сепарационной колонны. Циркуляционный газ из сепаратора, в котором отделяется основная часть жидкого циклогексана, с давлением 1,6-1,8 МПа (16-18 кгс/см<sup>2</sup>) и температурой не больше 25 °С поступает в сепаратор циклонного типа для дополнительного отделения содержащегося в циркуляционных газах циклогексана. Из сепаратора жидкий циклогексан самотеком поступает в колонну, уровень в замеряется.

Из сепаратора газ поступает на всас компрессора, в котором сжимается до давления не больше 2,0 МПа (20 кгс/см<sup>2</sup>) и „направляется в теплообменник 2 для смешивания со свежим водородом и бензолом. Давление на всасе и нагнетании замеряется манометрами и дистанционно выведено на щит ЦПУ.

### 2.3. Рабочие технологические параметры

Для дальнейших расчетов выбрана описанная схема гидрирования бензола с технологическими параметрами, приведенными в таблице 5.

Таблица 5 – Нормы технологического режима гидрирования бензола

№ пп	Показатель	Норма
<b>Реактор гидрирования трубчатый</b>		
1.	Давление исходной смеси на входе в реактор	Не больше 2 МПа (20 кгс/см <sup>2</sup> )
2.	Перепад давления в реакторе	Не больше 0,2 МПа (2 кгс/см <sup>2</sup> )
3.	Температура исходной смеси на входе в реактор	100-150 °С Т макс=160 °С
4.	Температура реакционной смеси в реакторе по высоте реактора	Не больше 240 °С Т макс=250 °С Т мин=120 °С Т кр=250 °С
5.	Температура реакционной смеси после реактора	150 - 230 °С Т макс=250 °С Т кр=250 °С
<b>Реактор гидрирования засыпной</b>		
6.	Давление реакционной смеси на входе в реактор	Не больше 2 МПа (20 кгс/см <sup>2</sup> )
7.	Перепад давления в реакторе	Не больше 0,2 МПа (2 кгс/см <sup>2</sup> )
8.	Температура реакционной смеси после реактора	Не больше 230 °С Т макс=250 °С Т кр=250 °С

В таблице 6 приведен материальный баланс действующей установки. В данной работе проведен расчет на предполагаемую производительность установки 90000 т/год (10714 кг/час) по циклогексану, т.е. увеличенную в 1,25 раз.

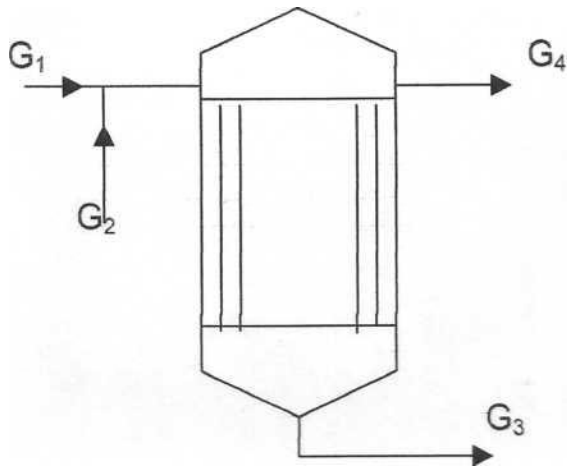
Таблица 6 – Материальный баланс действующей установки гидрирования бензола

№ п/п	Приход			№ п/п	Расход		
	Наименование статей прихода	кг/ч	% масс.		Наименование статей расхода	кг/ч	% масс.
1.	Бензол технический, в том числе:	7974,0	99,8	1.	Циклогексан технический, в том числе:	8576	99,78
	а) бензол	0,4	0,005		а) циклогексана	3,0	0,035
	б) низкокипящих	15,6	0,195		б) азота	0,4	0,005
	в) высококипящих	7990,0	100,0		в) низкокипящие	15,6	0,18
	Итого:				г) высококипящие		
					Итого:	8595,0	100,0
2.	Водород, в том числе:	624	69,64	2.	Газы дресселирования, в том числе:		
	а) водород	272	30,36		а) циклогексан	6,0	18,518
	б) азот				б) водород	0,6	1,852
	Итого:	896	100,0		в) азот	25,8	79,63
					Итого:	32,4	100,0
	:			3.	Отдувочные газы, в том числе:		
					а) циклогексан	6,0	2,32
					б) водород	9,4	3,635
					в) азот	243,2	94,045
					Итого:	258,6	100,0
	Всего (общее):	8886,0			Всего (общее):	8886,0	

### 3. РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

#### 3.1 Материальный баланс

Схема материальных потоков представлена ниже:



$G_1$  - количество бензола;

$G_2$ - количество водорода

$G_3$ - количество циклогексана

$G_4$ - отдувочные газы дросселирования

Материальный баланс:  $G_1 + G_2 = G_3 + G_4$

Исходные данные:

1. Производительность установки 90000 т/год по циклогексану.

2. Исходное сырье:

- водород технический, в том числе:

Водород 99,7% масс.

Азот 0,3% масс.

-----  
100,0% масс.

- бензол технический, в том числе:

Бензол 99,942 % масс.

Низкокипящие 0,046 % масс.

Высококипящие 0,011 % масс

-----  
100,000 % масс.



Сера

следы

### 3. Продукты реакции.

- циклогексан технический, в том числе:

Циклогексан 99,909 % масс.

Азот 0,037 % масс.

Низкокипящие 0,043 % масс.

Высококипящие 0.011 % масс.

-----  
100,000% масс.

- отдувочные газы дросселирования, в том числе:

Циклогексан 23,035 % масс.

Водород 39,395 % масс.

Азот 37,570 % масс.

-----  
100,00 % масс.

### 4. Число дней на кап. ремонт – 15

Расчет:

1. Эффективный фонд времени работы установки:

$$(365-15)*24=8400 \text{ часов}$$

2. Часовая производительность установки:

$$90000*1000/8400=10714,2857 \text{ кг/час}$$

3. Потери составляют 0,49%:

$$10714,2857*0,49=52,5 \text{ кг/час}$$

4. Производительность установки с учетом потерь:

$$10714,2857 + 52,5 = 10766,7857 \text{ кг/час}$$

5. Потери циклогексана с отдувочными газами дросселирования - 52,5 кг/час

Состав и количество технического циклогексана представлен в таблице 7.

Таблица 7 - Состав и количество технического циклогексана

Компонент	% масс.	Кг/час	Кг/с
Циклогексан	99,909	10714,2857	2,9762
Азот	0,037	3,9679	0,0011
Низкокипящие	0,043	4,6113	0,0013
Высококипящие	0,011	1,1796	0,0003
Всего	100	10724,00	2,98

$$99,909 - 10714,2857 \quad X=10714,2857*100/99,909=10724,00 \text{ Кг/час}$$

$$100 - X$$

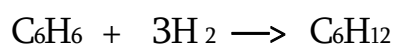
Таблица 8 - Состав и количество отдувочных газов дросселирования

Компонент	% масс.	Кг/час	Кг/с
Циклогексан	23,035	52,5	0,0146
Водород	39,395	89,7867	0,0249
Азот	37,57	85,6	0,0238
Всего	100	236,00	0,07

$$23,035-52,5 \quad X=52,5*100/23,035=236,0 \text{ Кг/час}$$

$$100 - X$$

6. Расчеты по уравнению реакции.



$$78 \quad 6 \quad 84$$

Расход бензола:

$$78 - 84 \quad X=10766,7857*78/84=9997,7 \text{ кг/час}$$

$$X - 10766,7857$$

Расход водорода:

$$6 - 84 \quad X=10766,7857*6/84=769,056 \text{ кг/час}$$

$$X - 10766,7857$$

7. Водород берут в избытке с расходным коэффициентом  $k=1,24$

Тогда расход водорода составит:

$$169,056 * 1,24 = 953,6296 \text{ кг/час}$$

Состав и количество технического водорода представлен в таблице 9.

Таблица 9 - Состав и количество технического водорода

Компонент	% масс.	Кг/час	Кг/с
Водород	99,7	953,6295	0,2649
Азот	0,3	2,8695	0,0008
Всего	100	956,50	0,27

$$997 - 953,6295$$

$$X = 953,6295 * 100 / 99,7 = 956,5 \text{ кг/час}$$

$$100 - X$$

Состав и количество технологического бензола представлен в таблице 10.

Таблица 10 - Состав и количество технологического бензола

Компонент	% масс.	Кг/час	Кг/с
Бензол	99,942	9997,7	2,7771
Низкокипящий	0,046	4,6	0,0013
Высококипящий	0,012	1,2	0,0003
Сера	следы		
Всего	100	10003,5	2,78

$$99,942 - 9997,7$$

$$X = 9997,7 * 100 / 99,942 = 10003,5 \text{ кг/час}$$

$$100 - X$$

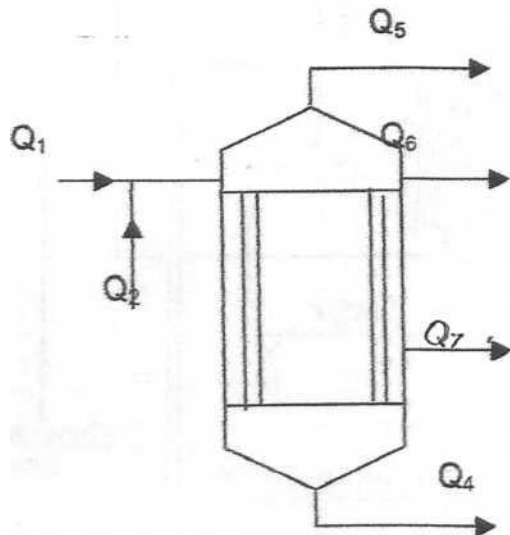
В таблице 11 приведен сводный материальный баланс при работе установки на повышенной производительности.

Таблица 11 - Сводный материальный баланс гидрирования бензола

Приход			Расход		
Компонент	Кг/час	Кг/с	Компонент	Кг/час	Кг/с
1. Бензол технический	10003,5	2,78	1. Циклогексан технический	10724,0	2,98
2. Водород технический	956,5	0,27	2. Одувочные газы дросселирования	236,0	0,07
Всего	10960,0	3,05	Всего	10951,9446	3,05

### 3.2 Тепловой баланс и выбор основного аппарата гидрирования

Схема тепловых потоков:



$G_1$ - тепло с паром

$G_2$ - тепло с водородом

$G_3$ - тепло реакции

$G_4$ - тепло с циклогексаном

$G_5$ - тепло с отдувочными газами

$G_6$ - тепло с паром

$G_7$ -тешюпотери

$m_1 = 2,77875$  кг/с (таблица 11)

$t_1 = 140^\circ\text{C}$

Расчеты проведены с использованием источников [18-22].

$$C_1 = C_p * 1000 / M$$

$$C_p = a + b * T + c * T^2$$

$$C_p = -21,09 + 400,12 * 10^{-3} * 413 + (-169,87) * 10^{-6} * 413^2 = 144,22975$$

Дж/моль\*град

$$C_1 = 144,22975 * 1000 / 78 = 1849,1 \text{ Дж/моль*град}$$

$$Q_1 = 2,77875 * 1849,1 * 140 = 719345,8597 \text{ Вт}$$

$$Q_2 = m_2 * C_2 * t_2$$

$$m_2 = 0,2656942 \text{ кг/с (таблица 11)}$$

$$t_2 = 140 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$C_2 = C_p * 1000 / M$$

$$C_p = a + b * T + c / T^2$$

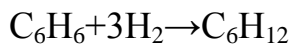
$$C_p = 27,28 + 3,26 * 10^{-3} * 413 + 0,5 * 10^5 / 413^2 = 28,92 \text{ Дж/моль*град}$$

$$C_2 = 28,92 * 1000 / 2 = 14460 \text{ Дж/кг*град}$$

$$Q_2 = 0,2656942 * 14460 * 140 = 537871,3385 \text{ Вт}$$

$$Q_{\text{сырья}} = 71934568597 + 537871,3385 = 1257217,198 \text{ Вт}$$

## 2. Теплота реакции



$$\Delta H_{\text{обр}} = \Delta H^0_{\text{C}_6\text{H}_{12}} - \Delta H^0_{\text{C}_6\text{H}_6} - 3\Delta H^0_{\text{H}_2}$$

$\Delta H^0$  берем из справочника

$$\Delta H^0 = -123,14 - 82,93 - 3 * 0 = -206,07 \text{ кДж/моль}$$

$$-\Delta H^0 = 206,07 \text{ кДж/моль}$$

$$Q_{\text{реакции}} = 1000 * (\Delta H^0) * n$$

$$m_{\text{преврC}_6\text{H}_6} = m * a = 2,77875 * 0,98 = 2,723175 \text{ кг/с}$$

$a_{\text{C}_6\text{H}_6} = 0,98$  (по заводским данным)

$$n = m_{\text{преврC}_6\text{H}_6} / M = 2,723175 / 78 = 34,9125 * 10^{10-3}$$

$$Q_{\text{реакции}} = 1000 * (206,07) * 34,9125 * 10^{10-3} = 7194,419 \text{ кВт} = 7194419 \text{ Вт}$$

## 3. Общий приход тепла

$$Q_{\text{сырья}} + Q_{\text{реакции}} = 1257217,198 \text{ Вт} + 7194419 \text{ Вт} = 8451636,198 \text{ Вт}$$

## 4. Теплотери в окружающую среду

$$Q_7 = 8451636,198 * 0,05 = 422581,81 \text{ Вт}$$

## 5. Тепло с циклогексаном

$$Q_4 = m_4 * C_4 * t_4$$

$$m_4 = 2,9789 \text{ кг/с}$$

$$t_4 = 230 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$C_4 = C_p * 1000 / M$$

$$C_p = a + b * T + c * T^2$$

$$T = 230 + 273 = 503 \text{ K}$$

$$C_p = -51,71 + 598,77 * 10^{-3} * 503 - 230 * 10^{-6} * 503^2 = 191,28 \text{ Дж/моль*град}$$

$$C_4 = 191,28 * 1000 / 84 = 2277,14 \text{ Дж/кг*град}$$

$$Q_4 = 2,9789 * 2277,14 * 230 = 1560175,64 \text{ Вт}$$

#### б. Тепло отдувочных газов

$$C_{\text{смеси}} = \sum C_i * X_i$$

$$C_{\text{отдувочных газов}} = C_{\text{H}_2} * X_{\text{H}_2} + C_{\text{C}_6\text{H}_{12}} + C_{\text{N}_2} * X_{\text{N}_2}$$

Таблица 12 - Параметры теплового расчета для отдувочных газов дросселирования

Компонент	Кг/час	X <sub>i</sub>	C <sub>i</sub>	C <sub>i</sub> *X <sub>i</sub>
Циклогексан	36,75	0,23035	2277,14	524,5
Водород	62,85	0,39395	14560	5735,9
Азот	59,94	0,3757	1072,5	402,5
Всего	159,54	1,0	-	6663,34

$$X_i = 0,43 \cdot 5 / 3 \cdot 5,5 = 0,012$$

$$C_{\text{H}_2} = C_p * 1000 / M$$

$$C_p = a + b * T + c * T^2$$

$$T = 230 + 273 = 503 \text{ K}$$

$$C_p = -27,28 + 3,26 * 10^{-3} * 503 - 0,5 * 10^{-6} * 503^2 = 29,12 \text{ Дж/моль*град}$$

$$C_{\text{H}_2} = 29,12 * 1000 / 2 = 14560 \text{ Дж/кг*град}$$

$$C_{\text{C}_6\text{H}_{12}} = 2277,14 \text{ Дж/кг*град (из пункта 5)}$$

$$C_{\text{N}_2} = C_p * 1000 / M$$

$$C_p = a + b * T + c * T^2$$

$$T = 230 + 273 = 503 \text{ K}$$

#### 2. Расчет поверхности теплопередачи

$$F=Q/(k*\Delta t_{cp}),$$

где Q-тепловая нагрузка, Вт,

Q=6371867,15 Вт (из теплового баланса),

$\Delta t_{cp}$  – разность температур,

$\Delta t_{cp}= 230-164=66^{\circ}\text{C}$ ;  $\Delta T_{cp}=66^{\circ}\text{K}$ ,

230<sup>0</sup>C- температура с P=7 атм,

k -коэффициент теплопередачи

$$k = (1/\alpha_1 + \sum_{гст} + 1/\alpha_2)^{-1},$$

где  $\alpha_1$  – средний коэффициент теплоотдачи от газовой смеси к стенке трубы,

Вт/(м<sup>2</sup>\*К),

$\alpha_2$  – коэффициент теплоотдачи от стенки трубы к кипящему конденсату,

Вт/(м<sup>2</sup>\*К),  $\sum_{гст}$  – сумма термических сопротивлений

$$\alpha_1 = \text{Nu} * \lambda / d$$

Расчет теплофизических параметров газовой смеси на выходе из реактора при t=230<sup>0</sup>C(503<sup>0</sup>K)

$$\rho_{см}^0 = m/v = 7666,37/2767,64 = 2,77 \text{ кг/м}^3,$$

где m и v из материального баланса.

Плотность смеси при t=503<sup>0</sup>K, P=1,9 Мпа4

$$\rho_{см} = 2,77[(273 * 1,9 * 10^6) / (503 * 101325)] = 28,19 \text{ кг/м}^3$$

Средняя теплоемкость газовой смеси:

$$C_{см} = 6567,3 / 2,77 = 2371 \text{ Дж/кг*К}$$

Результаты расчета теплоемкости газовой смеси приведены в таблице 13.

Таблица 13 - Расчет теплоемкости для газовой смеси

Компонент	% об.	C <sub>i</sub> , Дж/(моль*К)	C <sub>i</sub> *% об/(22,4*100), КДж/(м <sup>3</sup> *К)
Циклогексан	72,746	191,28	6,212
Бензол	0,004	145,3	0,0003
Водород	25,447	29,12	0,3308

Азот	1,803	30,03	0,242
Итого			6,5673

$6,5673 \text{ КДж}/(\text{м}^3 \cdot \text{К}) = 6567,3 \text{ Дж}/(\text{м}^3 \cdot \text{К})$  - средняя объемная теплоемкость газовой смеси при  $230^\circ\text{C}$

Динамическую вязкость газовой смеси определяют по формуле:

$$\mu_{\text{см}}/\mu_{\text{см}} = x_1 \cdot M_1/\mu_1 + x_2 \cdot M_2/\mu_2$$

Значение динамической вязкости компонентов берем из справочника.

Таблица 14 - Расчет динамической вязкости газовой смеси

Компонент	M	% <sub>об</sub> *M/100	M*10 <sup>-7</sup> , Па*с	(% <sub>об</sub> *M/100*μ <sub>i</sub> ) *10 <sup>-7</sup> (Па*с) <sup>-1</sup>
Циклогексан	84	61,11	115	0,53139
Бензол	78	0,00312	128,5	0,00002
Водород	2	0,5	126,4	0,00403
Азот	28	0,505	256,2	0,00197
Итого		62,128		0,53741

$$\mu_{\text{см}} = (62,128/0,53741) * 10^{-7} = 115,6 * 10^{-7} \text{ Па*с}$$

принимая значение критерия Прандтля для двух атомных газов  $Pr=0,72$ , тогда теплопроводность равна:

$$\lambda_{\text{см}} = C_{\text{см}} * \mu_{\text{см}} / Pr = 2371 * 115,6 * 10^{-7} / 0,72 = 38,07 * 10^{-3} \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$$

Объемный расход газовой смеси при  $T=503\text{K}$  и  $P=1,9 \text{ МПа}$

$$V_2 = [2767.64 / (2 * 3600)] / [503 * 101325 / (273 * 190000)] = 0.38439 * 0.9825 = 0.378 \text{ м}^3/\text{с}$$

Площадь трубчатого пространства:

$$S_{\text{тр}} = 0,785 * d * n = 0,785 * 0,032^2 * 1010 = 0,812 \text{ м}^2,$$

Где  $d=0,032 \text{ м}$  - внутренний диаметр трубок,

$n$  - число трубок

Фиктивная скорость газовой смеси в сечении трубного пространства:

$$\omega_0 = V_2 / S_{\text{тр}} = 0,378 / 0,812 = 0,47 \text{ м}/\text{с}$$

Критерии Рейнольдса:



$$Re = \omega_0 * d_{\text{ч}} * \rho_{\text{см}} * \mu_{\text{см}},$$

Где  $d_{\text{ч}}$ - диаметр не шарообразных частиц (таблетки,  $d=6\text{мм}$ )

$$F_{\text{ч}} = \pi * d^2 * (n+d/2) = 3.14 * 0,004 * (0,006 + 0,004/2) = 0,0001\text{м}$$

Диаметр частиц:

$$d_{\text{ч}} = \sqrt{F_{\text{ч}}/\pi} = \sqrt{0,0001/3,14} = 0,0056$$

$$Re = 0.47 * 0.0056 * 28.13 / (115.6 * 10^{-7}) = 6418,35$$

Находим критерии Нуссельта:

$$Nu = 0,813 * Re^{0,9} / e^{6dH/d} = 0,813 * 6418,35^{0,9} / 2,72^{6 * 0,0056/0,032} = 759,4$$

$$\alpha_1 = 759,4 * 38,07 * 10^{-3} / 0,032 = 903,45 \text{ Вт}/(\text{м}^2 * \text{К})$$

Коэффициент  $\alpha_2$  определяется по формуле:

$$\alpha_2 = 6,83 * \varepsilon * p^{0,4} * \varphi^{-0,7},$$

$p$ - давление в системе, МПа,

$\varphi$ - поверхностная плотность теплового потока,  $\text{Вт}/\text{м}^2$

$$\alpha_2 = 6,83 * 1 * 0,7^{0,4} * \varphi^{-0,7} = 5,92 \varphi^{-0,7}$$

Сумма термических сопротивлений стенки с учетом слоев загрязнений с обеих сторон:

$$\sum \Gamma_{\text{ст}} = \Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_3 = 1/11600 + 0,003/17,5 + 1/5800 = 0,00043 \text{ м}^3 * \text{К}/\text{Вт},$$

Где 11600 и 5800- теплопроводимость загрязнений стенок со стороны органических паров и водяного пара соответственно,  $\text{Вт}/(\text{м}^2 * \text{К})$

(справочные данные),

0,003 -толщина трубки, м

17,5- теплопроводимость нержавеющей стали,  $\text{Вт}/(\text{м}^2 * \text{К})$  [22],

Коэффициент теплопередачи:

$$K = (1/903,451 + 0,00043 + 1/5,92 * \varphi^{-0,7})^{-1} = (0,0015 + 0,1689 * \varphi^{-0,7})^{-1}$$

Поверхностная плотность теплового потока:

$$\varphi = K * \Delta T_{\text{ср}} = 66 / (0,0015 + 0,1689 * \varphi^{-0,7}), \text{ откуда:}$$

$$0,0015 \varphi + 0,1689 \varphi^{0,3} - 66 = 0$$

Это уравнение решается графически

$$\varphi = 8000 \text{ Вт}/\text{м}^2$$

$$K = \varphi / \Delta T_{cp} = 8000 / 66 = 121,2 \text{ Вт}(\text{м}^2 \cdot \text{К})$$

$$F = Q / (K \cdot \Delta T_{cp}) = 4363698 / (121,2 \cdot 66) = 545,46 \text{ м}^2$$

Принимаем стандартную  $F = 710 \text{ м}^2$

Запас площади поверхности теплопередачи:

$$(710 - 545,46) \cdot 100 / 545,46 = 30,2\%$$

3. Объем катализатора составит:

$$V_{\text{труб}} = S_{\text{тр}} \cdot l = 0,812 \cdot 6,5 = 5,2 \text{ м}^3,$$

Где  $l$  – стандартная длина трубок, м

Из  $5,2 \text{ м}^3$   $2,6 \text{ м}^3$  составляет катализатор никель хромовый, и  $2,6 \text{ м}^3$  составляет керамический разбавитель.

Общий объем катализатора в 2-х реакторах:

$$V_{\text{кат}} = 2,6 / 0,4 = 6,5 \text{ м}^3,$$

Где  $0,4$  – доля катализатора в трубчатом реакторе от всего объема катализатора.

Принимаем объемную скорость в расчете на жидкий бензол

$V_{\text{об}} = 0,8 \text{ час}^{-1}$ , тогда объем катализатора, обеспечивающий должную производительность, составит:

$$V_{\text{кат}}^1 = (7002,47 / 880) / 0,8 = 9,95 \text{ м}^3,$$

Где  $880 \text{ кг/м}^3$  – плотность бензола

Число систем реакторов для обеспечения заданной производительности:

$$n = 9,95 / 6,5 = 1,53$$

Таким образом, необходимо установить 2 системы реакторов, в каждом из которых будет по 2 реактора – трубчатый и засыпной.

4. Расчет штуцеров.

$$D_{\text{сырья}} = \sqrt{v / 0,785 \cdot \omega},$$

Где  $v$  – объемный расход сырья

$\omega$  – скорость пара в трубопроводах,  $\omega = 25 \text{ м/с}$  (справочные данные)

$$V_{\text{H}_2} = 0,186 \cdot 22,4 / 2 = 2,0832 \text{ м}^3/\text{с}$$

$$V_{\text{C}_6\text{H}_6} = 1,9451 \cdot 22,4 / 78 = 0,5586 \text{ м}^3/\text{с}$$

$$V_{\text{сырья}}=2,0832+0,5586=2,6418 \text{ м}^3/\text{с}$$

$$D_{\text{сырья}}=\sqrt{2,6418/0,785*25}=0,367 \text{ м} - \text{общий на 2 агрегата,}$$

$$D_{\text{сырья}} (\text{одного реактора}) =0,367/2=0,1835 \text{ м}$$

$$\text{Принимаем стандартный диаметр } D_{\text{сырья}}=200 \text{ мм}$$

$$D_{\text{реакц. смеси}}= D_{\text{сырья}}=200 \text{ мм}$$

$$D_{\text{конд}}=\sqrt{V/0,785*\omega/4},$$

Где V- объемный расход конденсата,

$$\omega=5\text{м/с (справочные данные)}$$

$$m=7506,83 \text{ кг/час}=2,103 \text{ кг/с}$$

$$v=2,103*22,4 /18=2,617 \text{ м}^3/\text{с}$$

$$D_{\text{конд}}=\sqrt{2,617/0,785*5/4}=0,204 \text{ м}$$

Для выходного пара  $\omega=6 \text{ м/с}$  (справочные данные),

$$D_{\text{пара}}=\sqrt{2,617/0,785*6/4}=0,186$$

Принимаем стандартные диаметры:  $D_{\text{конд}}=200 \text{ мм}$ ,  $D_{\text{пара}}=250 \text{ мм}$

#### 5. Расчет толщины обечайки

$$S=P_{\text{расч}} * D / (2 * \sigma_{\text{доп}} * \varphi - P_{\text{расч}}) + C,$$

Где  $P_{\text{расч}}=2 \text{ МПа}$ - расчетное давление ( $20 \text{ кгс/см}^2$ ),

$D=1800 \text{ мм}$  – внутренний диаметр аппарата,

$\varphi=0,95$ - коэффициент прочности продольного сварочного шва

$$\sigma_{\text{доп}}=\eta * \sigma=0,9 * 1450=1305 \text{ кгс/см}^2,$$

где  $\eta=0,9$  – поправочный коэффициент,

$\sigma=1450 \text{ кгс/см}^2$  – нормативно допускаемое нормативное напряжение,

$C=2 \text{ мм}$  – прибавка на коррозию

$$S=20 * 1800 / (2 * 0,95 * 1350 - 20) + 2 = 17 \text{ мм}$$

Принимаем толщину обечайки 20 мм

Толщина днища и крышки равны толщине обечайки

Толщина обечайки в трубной части:

$$S=16 * 1800 / (2 * 0,7 * 1360 - 16) + 2 = 17 \text{ мм}$$

Принимаем толщину обечайки в трубной части 20 мм

На основании расчета принимаем реактор гидрирования, представляющий собой вертикальный цилиндрический аппарат. Диаметр 1800 мм, высота 9030 мм, поверхность теплообмена 710 м<sup>2</sup>.

В аппарате:

Геометрическая емкость 8 м<sup>3</sup>. Рабочее давление 1,6 МПа.

Рабочая температура 200 °С. Среда - водяной пар.

В трубном пространстве:

Геометрическая емкость 9,8 м<sup>3</sup>. Рабочее давление 2,5 МПа.

Рабочая температура 250 °С. Среда – циклогексан, бензол, водород, катализатор.

Таким образом выбираем реактор гидрирования - вертикальный цилиндрический кожухотрубчатый аппарат со сферическим днищем.

В трубки засыпан никель-хромовый катализатор с керамическим разбавителем.

Поверхность теплообмена	710 м <sup>2</sup> ;
Диаметр	1800 мм ;
Высота	9030 мм ;
Трубки	38x3x6500 мм ;
количество трубок	1010 шт.

Рабочие параметры:

Трубное пространство

Давление - не более 2,0 МПа (20 кгс/см<sup>2</sup>);

Температура не более 250 °С ;

Среда - пары бензола, циклогексана, водорода, никель-хромовый катализатор.

Межтрубное пространство

Давление - не более 0,5-0,7 МПа (5-7 кгс/см<sup>2</sup>);

Температура - не более 170 °С ;

Среда - конденсат, водяной пар;

Материал - сталь углерод. 12x18Н10Т, ст 35,40Х 4.

### 3.3 Расчет парового подогревателя

Проведем теплотехнический расчет.

1- Определяем расход горячего теплоносителя  $G=Q/r$

где Q-тепловая нагрузка, Вт

$$Q = Q_{\text{сырья}} = 970778 \text{ Вт (из теплового баланса)}$$

r – теплота конденсации горячего теплоносителя (пара) Дж\кг

$$r = 2057000 \text{ Дж/кг для пара с } p = 8 \text{ атм. [19, таблица 57]}$$

$$G = 970778/2057000 = 0,47 \text{ кг/с}$$

Расход холодного теплоносителя из материального баланса (сводная таблица приход)

2. Определяем среднюю разность температур

$$\Delta t_{\text{cp}} = \frac{(T_{\text{к}} - T_{2\text{н}}) - (T_{\text{к}} - T_{2\text{к}})}{2,3 \lg [(T_{\text{к}} - T_{2\text{н}})/(T_{\text{к}} - T_{2\text{к}})]} \quad \text{или} \quad \Delta t_{\text{cp}} = \frac{\Delta t_{\text{н}} - \Delta t_{\text{к}}}{\ln (\Delta t_{\text{н}} / \Delta t_{\text{к}})} \quad [19, \text{формула 4.78}]$$

где  $T_{\text{к}} = 169 \text{ }^\circ\text{C}$  -температура конденсации горячего теплоносителя (пара)

$T_{2\text{н}} = 115 \text{ }^\circ\text{C}$  - начальная температура холодного теплоносителя (газовая смесь бензина и водорода)

$T_{2\text{к}} = 140 \text{ }^\circ\text{C}$  - конечная температура холодного теплоносителя

$$\Delta t_{\text{cp}} = \frac{(169 - 115) - (169 - 140)}{\ln (54/29)} \approx 40 \text{ }^\circ\text{C}$$

3. В соответствии с таблицей 4.8 [19] принимаем ориентировочное значение коэффициента теплопередачи  $K_{\text{оп}} = 340$  и определяем ориентировочное значение поверхности теплопередачи:

$$F_{\text{T}} = \frac{Q}{\Delta t_{\text{cp}} * K_{\text{оп}}} = \frac{970778}{340 * 40} = 71,4 \text{ м}^2$$

Стандартная  $F=81 \text{ м}^2$

4. Определяем число труб:

$$n/z = 4G / \pi * d_{вн} * \mu_{см} * Re_{ор}$$

где  $n$  – число труб

$z$ -числа ходов по трубному пространству,  $z=1$

$G$ –расход холодного теплоносителя, кг/с

$$G = 2,663 \text{ (мат. баланс)}$$

$$\pi = 3,14$$

$d_{вн.} = 21$  мм - внутренний диаметр труб (25 \* 2 мм)

$\mu_{см}$  - вязкость смеси продуктов, Па \* с

$Re_{ор} = 10000$  - ориентировочное значение критерия Рейнольдса.

$$M_{см} / \mu_{см} = (y_1 * M_1) / \mu_1 + (y_2 * M_2) / \mu_2 \quad [19, \text{ формула 1.11}]$$

$$\mu_{H_2} = 0,010795 \text{ сПз} = 107,95 * 10^{-7} \text{ Па * с (при } 127,5^\circ\text{C)} [18]$$

$$\mu_{C_6H_6} = 0,0099975 \text{ сПз} = 99,97 * 10^{-7} \text{ Па * с (при } 127,5^\circ\text{C)} [18]$$

$$t_{cp} \text{ (в трубах)} = \frac{115 + 140}{2} = 127,5^\circ\text{C}$$

$$2$$

Соотношение бензола к водороду как 1 : 8, тогда:

$$9 - 100\% \quad x = \frac{100 * 8}{9} = 88,9\% \text{ масс (H}_2\text{)}$$

$$9$$

$$8 - x \%$$

$$9 - 100\% \quad x = \frac{100}{9} = 11,1\% \text{ масс (C}_6\text{H}_6\text{)}$$

$$1 - x \quad 9$$

Находим % об. :

$$Y_{H_2} = \frac{0,889/2}{0,889/2 + (1-0,889)/78} = 0,997 = 99,7\%$$

$$Y_{C_6H_6} = \frac{0,111/78}{0,111/78 + (1-0,111)/2} = 0,003 = 0,3\% \text{ об.}$$

$$M_{H_2} = 2;$$

$$M_{C_6H_6} = 78$$

$$M_{см} = y_1 * \mu_1 + y_2 * \mu_2 = 0,997 * 2 + 0,003 * 78 = 2,228$$

$$\mu_{см} = \frac{M_{см}}{M_1 y_1 / \mu_1 + M_2 y_2 / \mu_2} = \frac{2,228}{0,997 * 2 / 0,010795 + 0,003 * 78 / 0,0099975} =$$

$$= 0,0107 \text{ МПа} \cdot \text{с} = 107 * 10^{-7} \text{ Па} \cdot \text{с}$$

$$n = \frac{4 * 2,663}{3,14 * 0,021 * 107 * 10^{-7} * 10000} = 150$$

$$3,14 * 0,021 * 107 * 10^{-7} * 10000$$

По заводским данным, принимаем стандартный теплообменный аппарат:

$$F = 81 \text{ м}^2$$

$$D = 600 \text{ мм (внутренний)}$$

$$\text{Трубки } 25 * 2 * 4000 \text{ мм, } n = 261 \text{ шт.}$$

5. Определяем действительное значение критерия Рейнольдса:

$$Re = \frac{4 * G * z}{\pi * d_{вн} * n * \mu_{см}} \quad [19, \text{ формула 4.43}]$$

$$\pi * d_{вн} * n * \mu_{см}$$

где G-расход холодного теплоносителя (смесь продуктов), кг/с

z = 1 - число ходов по трубкам,

$$\pi = 3,14$$

$$d_{вн} = 0,021 \text{ м - внутренний диаметр трубы.}$$

$$n = 261 \text{ - число труб.}$$

$\mu_{см}$  - вязкость смеси продуктов, Па \* с

$$\mu_{см} = 107 * 10^{-7} \text{ Па} \cdot \text{с}$$

$$Re = \frac{4 * 2,663 * 1}{3,14 * 0,021 * 261 * 107 * 10^{-7}} = 57844$$

$$3,14 * 0,021 * 261 * 107 * 10^{-7}$$

6. Определяем коэффициент теплоотдачи от пара, конденсирующегося на пучке горизонтальных труб (Для вертикальных труб –  $\alpha_2$  по формуле 4.52 [19])

$$\alpha_2 = 2.02 * \varepsilon * \lambda_2 * \sqrt[3]{\rho_2^2 * l * \frac{n}{\mu_2}} * G \quad [19, \text{формула 4.57}]$$

где  $\lambda_2$ -коэффициент теплопроводности сконденсировавшейся жидкости,

Вт/(м \*К)

$$\lambda_2 = 67,9 * 10^2 \text{Вт/(м*К)}$$

$\rho_2$  - плотность жидкости, кг/м<sup>3</sup>

$$\rho_2 = 897 \text{ кг/м}^3$$

$l = 4$  м - длина труб

$n = 261$  - число труб

$\mu_2$  – вязкость жидкости, Па\*с

$$\mu_2 = 3 * 10^6 \text{ Па*с}$$

$G$  – расход конденсирующегося теплоносителя, кг/с

$\varepsilon = 0,6$  (для  $n \geq 100$ )

$$\alpha_2 = 2,02 * 0,6 * 67,9 * 10^2 *$$

7. Определяем коэффициент теплоотдачи от охлаждающего вещества:

$$\alpha_1 = (\lambda_1 / d_{\text{вн}}) * Nu$$

$$Nu = c * \varepsilon_1 * Re^{0,8} \quad [19, \text{формула 4.39}]$$

Где  $c = 0,023$  [19, с.153]

(1, стр. 153)

$$\varepsilon_1 = 1$$

$$Nu = 0,023 * 1 * 57844^{0,8} = 148,43$$

$$\lambda_1 = \lambda_{\text{см}} = C_{\text{см}} * \mu_{\text{см}} / Pr$$

$$\mu_{\text{см}} = 107 * 10^{-7} \text{ Па*с}$$

$$Pr = 0,72 \text{ (для двухатомных газов,)} [19, \text{с.150}]$$

$$C_{p, \text{C}_6\text{H}_6} = 114,8 \text{ Дж/моль * К}$$

$$C_{p, \text{H}_2} = 28,92 \text{ Дж/моль * К}$$

$$\% \text{ об. H}_2 = 99,7\%$$

$$\% \text{ об. C}_6\text{H}_6 = 0,3\%$$



$$H_2 = C^* \% \text{ об} / 22,4 * 100 = 28,92 * 99,7 / 22,4 * 100 = 1,287 \text{ кДж}/(\text{м}^3 * \text{К})$$

$$C_6H_6 = C^* \% \text{ об} / 22,4 * 100 = 114,8 * 0,3 / 22,4 * 100 = 0,015 \text{ кДж}/(\text{м}^3 * \text{К})$$

$$\Sigma = 1,287 + 0,015 = 1,302 \text{ кДж}/(\text{м}^3 * \text{К})$$

$$p_{\text{см}} = m \backslash v = 9590 \text{ (кг/ч)} / (2513,7 \text{ (м}^3/\text{ч)} + 9373,28 \text{ (м}^3/\text{ч)}) = 0,32 \text{ кг}/\text{м}^3$$

$$C_{\text{см}} = 1302 / p_{\text{см}} = 1302 / 0,32 = 4068,75 \text{ Дж} \backslash (\text{кг} * \text{К})$$

$$\lambda_1 = 4068,75 * 107 * 10^{-7} / 0,72 = 0,0605 \text{ Вт}/(\text{м}^2 * \text{К})$$

8. Определяем сумму термических сопротивлений:

$$\Sigma \delta / \lambda = r_{\text{ст}} + r_{1\text{загр}} + r_{2\text{загр}}$$

Где  $r_{\text{ст}}$  - термическое сопротивление стенки трубы.

$r_{1\text{загр}}$  - термическое сопротивление со стороны смеси продуктов.

$r_{2\text{загр}}$  - термическое сопротивление загрязнений со стороны конденсирующегося пара. (1, табл. 31,28)

$$\Sigma \delta / \lambda = 0,002 / 17,5 + 1 / 11600 + 1 / 5800 = 0,000373 \text{ м}^2 * \text{К}/\text{Вт}$$

$$9. K = (1/\alpha_1 + \Sigma \delta / \lambda + 1/\alpha_2)^{-1} = (1/427,6 + 0,000373 + 1/1895,72)^{-1} = 308,7$$

10. Определяем требуемую поверхность теплопередачи:

11. Запас поверхности составит:

$$((F_{\text{нр}} - F_{\text{тр}}) / F_{\text{тр}}) * 100 \% = ((81 - 78,6) / 78,6) * 100 \% = 3\%$$

где  $F_{\text{нр}}$  - принятая поверхность теплопередачи,  $\text{м}^2$ .

Проведем расчет толщины обечайки.

$$S_R = (P_p * D) / (2 \varphi [\sigma] - p_p) \text{ (мм)}$$

$$S \geq S_R + C \text{ (мм), где}$$

$S_R$  - расчётная толщина обечайки (мм)

$P_p$  - расчётное давление (МПа) (Обычно равно рабочему),  $P_p = 1,4$  МПа

$D$  - внутренний диаметр аппарата, (мм),  $D = 600$  мм.

$\varphi$  - коэффициент прочности сварного шва,  $\varphi = 1$

$[\sigma]$  - допускаемое напряжение, (МПа) (Находится по таблицам, в зависимости от марки стали и температуры в аппарате).

$[\sigma]$ -126,0 МПа (температура ~ 200°C, Сталь 3 СП)

S – исполнительная толщина обечайки (мм)

C - суммарная прибавка.

$$C = C_1 + C_2$$

C<sub>1</sub> - прибавка на коррозию, C<sub>1</sub>= 1 мм.

C<sub>2</sub> - конструктивная прибавка до целого числа.

$$S_R = \frac{600 * 1.4}{2 * 1 * 126.0 - 1.4} = 4.8$$

$$2 * 1 * 126.0 - 1.4$$

$$S \geq S_R + C = 4,8 + 1,0 + 0,2 = 6,0 \text{ мм}$$

Проверка:

$$[P] = \frac{2 \varphi [\sigma] (S - C)}{D + (S - C)} = \frac{2 * 1 * 126 * 4.8}{600 + 4.8} = \frac{1209.6}{604.8} = 2,0 \text{ (МПа)}$$

$$D + (S - C) \quad 600 + 4,8 \quad 604,8$$

Принимаем исполнительную толщину обечайки равной 6,0 мм.

Толщину боковых днищ принимаем равными 6,0 мм.

Расчет диаметров штуцеров аналогичен расчету диаметров штуцеров в реакторе, так как по среде в трубном и межтрубном пространстве аппараты аналогичны.  $D_{\text{вход}} = D_{\text{выход}} = 200 \text{ мм}$ .

Характеристика подогревателя.

С учетом расчетных и заводских данных по ГОСТ (сортаменту)

принимаем аппарат со следующими характеристиками:

Поверхность теплообмена – 81 м<sup>2</sup>

Диаметр обечайки внутренний – 600 мм

Толщина обечайки – 6 мм

Длина аппарата – 5090 мм

Число труб 25\*2\*4000 мм = 261 шт .

Рабочее давление:

-в трубном пространстве – н/б 2 МПа

-в межтрубном пространстве – н/б 1,4 МПа

Рабочая температура:

-в трубном пространстве – н/б 150<sup>0</sup>С

-в межтрубном пространстве – н/б 200<sup>0</sup>С

Количество линзовых компенсаторов - 3 шт;

Материал – сталь 3 СП, 16 ГП.

### 3.4 Выбор вспомогательного технологического оборудования

Колонна форконтакта- предназначена для очистки бензола от серосодержащих соединений.

Выбираем вертикальный цилиндрический аппарат колонного типа со сферическими днищами.

Объем	- 8 м <sup>3</sup> ;
Диаметр	- 1400 мм;
Высота	- 5660 мм;

Рабочие параметры:

Трубное пространство	- Р не более 2,0 Мпа(20кгс/см <sup>2</sup> ) ;
Температура	не более 150 <sup>0</sup> С ;
Среда	-Бензол, водород, азот, медномагнийевый катализатор;
Материал	- сталь, углерод, 12Х18Н10Т, алюминий.

Сепаратор пара - предназначен для отделения конденсата от реакционного пара.

Выбираем горизонтальный цилиндрический аппарат со сферическими днищами и внутренним сепарационным устройством.

Объем	2,5 м <sup>3</sup> ;
Диаметр	1000 мм;
Длина	3360 мм .

Рабочие параметры:

Давление	- 0,5-0,7 МПа (5-7 кгс/см <sup>2</sup> );
Температура	- не более 170 <sup>0</sup> С ;

Среда

водяной пар, конденсат.

Выводы:

В таблице 15 дано сравнение оборудования, установленного и выбранного в результате расчетов для работы установки на повышенной производительности.

Таблица 15 – Сравнительная характеристика установленного и выбранного оборудования

Наименование оборудования	Установленное в действующем производстве	Предлагаемое по расчетам
1	2	3
Подогреватель	Горизонтальный кожухотрубчатый аппарат: Поверхность теплообмена – 120 м <sup>2</sup> Диаметр обечайки внутренний – 600 мм Длина аппарата – 7050 мм Трубки: 20x2x6000 мм, п=310 шт.	Горизонтальный кожухотрубчатый аппарат: Поверхность теплообмена – 81 м <sup>2</sup> Диаметр обечайки внутренний – 600 мм Длина аппарата – 5090 мм Трубки 25*2*4000 мм п = 261 шт.
Реактор трубчатый	Вертикальный кожухотрубный аппарат Поверхность теплообмена 710 м <sup>2</sup> Диаметр - 1800 мм ; Высота - 9030 мм ; Трубки: 38x3x6500 мм, п – 1080 шт	Вертикальный кожухотрубный аппарат Поверхность теплообмена 710 м <sup>2</sup> Диаметр - 1800 мм ; Высота - 9030 мм ; Трубки 38x3x6500 мм; п - 1010 шт.
Колонна форконтакта	Вертикальный цилиндрический аппарат со сферическим днищем Объем - 8 м <sup>3</sup> ; Диаметр - 1400 мм; Высота - 6615 мм;	Вертикальный цилиндрический аппарат со сферическим днищем Объем - 8 м <sup>3</sup> ; Диаметр - 1400 мм; Высота - 5660 мм;
Сепаратор	Горизонтальный цилиндрический аппарат с внутренним сепарационным устройством Объем - 2,5 м <sup>3</sup> ; Диаметр - 1000 мм; Высота - 3370 мм;	Горизонтальный цилиндрический аппарат с внутренним сепарационным устройством Объем - 2,5 м <sup>3</sup> ; Диаметр - 1000 мм; Высота - 3360 мм;

Сравнение данных показывает, что действующая установка справится с работой на повышенной нагрузке.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ литературы показывает, что исследование процесса гидрирования бензола до настоящего времени является актуальным. Последние разработки направлены на поиск более эффективных недорогих катализаторов. Представляют интерес никелевые, промотированные, например медью с один или более модифицирующими компонентами из группы, состоящей из Ag, Ru, Re, Zn, Mo и Pd или же ферромолибденом.

Проведен патентный поиск, который подтвердил интерес исследователей в повышении производительности процесса гидрирования бензола с получением циклогексана.

Для повышения производительности предлагается разделение потоков подачи бензола и водорода в реактор: в верхнюю часть реактора 50-70% мас. от исходного бензола совместно с 40-70% от общего объема водородсодержащего газа, а оставшуюся часть бензола и водородсодержащего - в пространство между слоями катализатора.

Проведен материальный, тепловой расчет работы установки гидрирования бензола на повышенной в 1,25 раз производительности. Рассчитан реактор гидрирования и паровой подогреватель, выбрано вспомогательное оборудование. Показано, что действующая установка способна работать на повышенной производительности.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Производство капролактама. Под ред. В.И.Овчинникова и В.Р.Ручинского – М.: Химия, 1977. – 264 с.
2. Крылов В.О., Навалихина Д.М. Гетерогенные катализаторы гидрирования / В.О. Крылов [и др.] // Журнал «Успехи химии», - М.: 1998. - 67 (7). - С. 587 - 616.
3. 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.
4. 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.
5. J. Xuhua, Z. Qi, Z. Minggiaa, W.Zhengbao. Selective hydrogenation of benzene to cyclohexene over Ru-Zn/ZnO<sub>2</sub> catalysts prepared by two-step impregnation method. Journal of Molecular Catalysis: Chemical. 2016. - V. 415, P. 85-93.
6. 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.
7. Евразийский патент № 020737.А. Хасан, И. Боргхерзадех, Р.Г. Энтони, Г Босинге. Система и способ получения циклогексана. Публ. 10.01.2015.
8. Орочко Д.И., Сулимов А.Д., Осипов Л.Н. Гидрогенизационные процессы в нефтепереработке. - М.: Химия, 1971 г., с.321.
9. Черный И.Р. Производство сырья для нефтехимических синтезов. - М.: Химия, 1983, с.229.
10. Патент США № 4731496. Hui et al. Process for the hydrogenation of benzene to cyclohexane. Chinese Petroleum Corporation. Publ.15.03.1988.

11. Патент США № 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.
12. Патент РФ № 2391326. Рю Дж. Юн. Гидрирование ароматических соединений. Публ. 10.06.2010.
13. Патент РФ № 2400463. Капустин В. М., Шуверов В. М., Забелинская Е. Н. и др. Способ гидрирования бензола. Публ. 27.09.2010
14. Патент РФ № 2379740. Болдырев А. П., Алексеев В.В., Огарков А. А., Земсков В.Н., Петров А.Б., Круковский В. В. Способ для регулирования технологических потоков в производстве циклогексана. Публ.20.01.2010.
15. ГОСТ 14198-78. Циклогексан технический. Технические условия.
16. ГОСТ 9572-93. Бензол нефтяной. Технические условия.
17. ГОСТ 8448-78. Бензол каменноугольный и сланцевый. Технические условия.
18. Постоянный технологический регламент ТР-22А получения циклогексанона цеха № 22 (отделение гидрирования бензола и фенола) производства капролактама ОАО «КуйбышевАзот», 2007. - 273 с.
19. Багатуров С.А. Основы теории и расчёта перегонки и ректификации. Л.: Химия. 1974. – 440 с.
20. Гутник С.П., Сосонко В.Е., Гутман В.Д. Расчеты по технологии органического синтеза. - М.: Химия, 1988. – 292 с.
- 21.Справочник нефтехимика. / С.К. Огородников. В 2-х т. - Л.: Химия, 1978. - 1 т. 496 с., 2 т. 592 с.
22. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей// Н. Б. Варгафтик – М.: «Наука», 1972, 301 с.