

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

Институт химии и энергетики

(наименование института полностью)

Кафедра Химическая технология и ресурсосбережение

(наименование)

18.03.01 Химическая технология

(код и наименование направления подготовки)

Химическая технология органических и неорганических веществ

(профиль)

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА (БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА)

на тему Оптимизация процесса получения циклогексана гидрированием бензола на
ПАО «КуйбышевАзот»

Обучающийся

А.В. Архипова

(Инициалы Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

Ю.В. Чариков

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

Тольятти 2023

Аннотация

Тема бакалаврской работы: «Оптимизация процесса получения циклогексана гидрированием бензола на ПАО «КуйбышевАзот».

Выпускная квалифицированная работа направлена на всесторонний анализ гидрирования бензола для синтеза циклогексана. В ней рассмотрены характеристики сырья, используемого в этом процессе, свойства полученных продуктов; различные факторы, влияющие на гидрирование бензола, и методы, используемые для оптимизации реакции; существующая литература, включая самые последние исследовательские работы и патенты, связанные с процессом гидрирования; различные подходы, используемые исследователями для повышения эффективности и селективности реакции, а также новые катализаторы и условия реакции, разработанные для этой цели.

Цель работы состоит в увеличении производительности установки гидрирования бензола, с помощью смены катализатора; сокращение затрат сырья на единицу продукции, путём установки дополнительного оборудования.

Поставленная в работе цель включает решение следующих задач:

- провести теоретический анализ получения циклогексана методом гидрирования бензола в современных условиях;
- разработать технологическое предложение по модернизации процесса;
- произвести расчеты материального и теплового баланса; расчеты основного и вспомогательного аппарата.

По итогу, в ходе выполненных расчётов было показано, что при помощи нововведений в технологию производства, возможно увеличение выхода циклогексана и снижение его потерь.

Бакалаврская работа изложена на 68 страницах, включает в себя 9 рисунков, 15 таблиц и 30 источников используемой литературы.

Abstract

Bachelor's thesis topic: " Optimization of the process of obtaining cyclohexane by hydrogenation of benzene on PJSC «KuibyshevAzot»

The final qualified work is aimed at a comprehensive analysis of the hydrogenation of benzene for the synthesis of cyclohexane. It examines the characteristics of the raw materials used in this process, the properties of the products obtained; various factors affecting the hydrogenation of benzene and methods used to optimize the reaction; existing literature, including the latest research papers and patents related to the hydrogenation process; various approaches used by researchers to improve the efficiency and selectivity of the reaction, as well as new catalysts and reaction conditions developed for this purpose.

The purpose of the work is to increase the productivity of the benzene hydrogenation plant by changing the catalyst; reducing the cost of raw materials per unit of production by installing additional equipment.

The goal set in the work includes the solution of the following tasks:

- to conduct a theoretical analysis of the production of cyclohexane by the method of benzene hydrogenation in modern conditions;
- develop a technological proposal for the modernization of the process;
- to make calculations of the material and thermal balance; calculations of the main and auxiliary apparatus.

As a result, during the calculations performed, it was shown that with the help of innovations in production technology, it is possible to increase the yield of cyclohexane and reduce its losses.

The bachelor's thesis is presented on 68 pages, includes 9 figures, 15 tables and 30 sources of the literature used.

Содержание

Введение.....	5
1 Аналитическая часть.....	6
1.1 Характеристика основного продукта и потребляемого сырья	6
1.2 Физико-химические основы процесса	8
1.3 Сущность технологического процесса гидрирования бензола	11
1.4 Обзор патентной информации	13
1.5 Подбор катализаторов.....	15
2 Технологическая часть	20
2.1 Описание технологической схемы	20
2.2 Аналитический контроль производства.....	23
2.3 Техническое предложение по оптимизации процесса	26
3 Расчётная часть.....	31
3.1 Материальный баланс реакционного узла.....	31
3.2 Тепловой и энергетический баланс реактора	40
3.3 Расчёт реактора гидрирования.....	45
3.4 Технологический расчёт абсорбера.....	58
Заключение	65
Список используемой литературы и используемых источников.....	66

Введение

Реакция гидрирования бензола используется для синтеза циклогексана, имеющего многочисленные промышленные применения. Реакция включает присоединение газообразного водорода к ароматическому кольцу бензола, что приводит к образованию циклогексана.

Гидрирование бензола является высокоселективной реакцией, и для достижения оптимальных результатов необходимо тщательно контролировать условия реакции. Выбор катализатора, температуры и давления являются критическими факторами, определяющими эффективность и селективность реакции. Кроме того, чистота сырья (бензол и газообразный водород) может существенно повлиять на скорость реакции и качество продукта.

«Опираясь на современные данные, масштабы производства циклогексана западных стран составляют около 1230 тыс. т/год (среди них 500 тыс. т/год производит Россия) и стремительно увеличиваются. Следовательно, стоит актуальная задача совершенствовать технологию производства циклогексана и улучшить качество продукта, уменьшая затраты на ее производство» [22].

Цель работы – увеличение производительности установки гидрирования бензола, с помощью смены катализатора; сокращение затрат сырья на единицу продукции, путём установки дополнительного оборудования.

Поставленная в работе цель подразумевает решение следующих задач:

- провести теоретический анализ получения циклогексана методом гидрирования бензола в современных условиях;
- разработать технологическое предложение по модернизации процесса;
- произвести расчеты материального и теплового баланса; расчеты основного и вспомогательного аппарата.

1 Аналитическая часть

1.1 Характеристика основного продукта и потребляемого сырья

«Циклогексан впервые был получен путем прямой фракционной перегонки соответствующих продуктов переработки сырой нефти. Сейчас, в промышленности, получение 95% всего циклогексана основывается на процессе гидрирования бензола. Производственный процесс происходит путём гидрирования бензола до циклогексана в присутствии катализатора, это сложный каталитический процесс» [5].

«Еще в 1897 году Сабатье и Сандеран нашли, что бензол легко гидрируется в циклогексан в присутствии мелкораздробленного никеля. Позже было показано, что для этой же цели можно с успехом применить скелетный никель, никель на носителях и смешанные никелевые контакты. Хорошие результаты дает применение мелкораздробленной платины. Можно использовать также палладий, молибден, вольфрам и их соединения» [1].

«Особую группу составляют так называемые сульфидные катализаторы, представляющие собой смешанные сульфиды никеля, молибдена, вольфрама и других металлов. В отличие от металлических и окисных катализаторов, они нечувствительны к примесям сернистых соединений в исходном бензоле, поэтому последний не требует специальной очистки» [2].

«Гидрирование протекает в паровой фазе, так как оно имеет энергетическое преимущество над гидрированием в жидкой фазе» [18].

«Циклогексан имеет широкое применение в современной промышленности. Используется как сырье для производства различных изомеров, которые используются для химических волокон. Представляет собой основное исходное вещество для получения нейлоновых изделий, и потребность в нем как таковом остается значительной» [19].

«Транспортировка циклогексана осуществляется в специально оборудованных железнодорожных цистернах в соответствии с правилами перевозок грузов. Все люки цистерны должен быть герметично закрыты и опломбированы. Заполнение железнодорожной цистерны должен проводиться с учетом и расчетом ее вместимости и объемного расширения продукта в пути следования при возможном перепаде температур» [24].

«По классификации опасных грузов циклогексан в соответствии по ГОСТ 19433 относится к классу 3 опасности, является легковоспламеняющаяся жидкость и его хранят в специальных емкостях на складах» [21].

«Циклогексан (C_6H_{12}) - это циклоалкан, состоящий из шести атомов углерода, у каждого из которых находится по 2 атома водорода. Циклогексан схож своим строением с бензолом, но в нем отсутствуют двойные связи» [6]. Широко используется в различных отраслях промышленности, в том числе в качестве растворителя, исходного материала для производства адипиновой кислоты и в качестве присадки к топливу.

При гидрировании бензола целевым продуктом является циклогексан, получаемый добавлением газообразного водорода к ароматическому кольцу бензола. Реакция является сильно экзотермической и обычно требует подходящего катализатора, такого как платина или палладий, для регулирования скорости реакции и повышения селективности реакции [7], [8].

Свойства циклогексана, такие как его температура кипения, температура плавления, плотность и вязкость, зависят от его чистоты и условий реакции гидрирования. Обычно циклогексан, полученный гидрированием бензола, представляет собой продукт высокой чистоты с температурой кипения $80,7\text{ }^{\circ}\text{C}$, температурой плавления $6,5\text{ }^{\circ}\text{C}$, плотностью $0,779\text{ г/см}^3$ и вязкостью $1,00\text{ сП}$ при 20°C .

Чистота получаемого циклогексана является важным параметром, так как любые примеси могут повлиять на его физические и химические свойства,

что делает его непригодным для различных промышленных применений. Чистота циклогексана обычно определяется с помощью газовой хроматографии или других аналитических методов.

«В качестве исходного сырья используют каменноугольный или нефтяной бензол. В дополнительной очистке от серосодержащих соединений нуждается циклогексан, полученный из каменноугольного бензола» [17].

«На установках платформинга при температуре 62 - 105 °С из нефтяных фракций выделяют нефтехимический бензол. Продукты с установок платформинга разделяют ректификацией и экстрактивной дистилляцией; полученный бензол имеет приблизительное содержание примесей 0,2 %, в том числе до 0,06 % н - гептана, 0,06 % толуола и метилциклогексана и 0,0001 % общей серы» [14].

«Водород, используемый для гидрирования бензола, содержит инертные компоненты такие как (азот, метан и другие), концентрация водорода зависит от качества исходного вещества в газе и зависит от того какой метод очистки водорода применяется и составляет она обычно 90 и 97 % (об.). Содержание двуокиси углерода и окиси в водороде - не должно превышать более 0,002 % (об.) каждой, аммиака - до 0,0002 % (об.) и общей серы - до 2 мг/м³» [19].

1.2 Физико-химические основы процесса

«Восстановление (гидрирование) ароматических углеводородов – присоединение водорода по двойным связям ароматических колец – используют для получения таких соединений, как циклогексан, тетралин, циклогексилламин, и др. Реакцию проводят при температуре порядка 120–200°С и повышенном давлении (1–5 МПа)» [12].

«Ароматические углеводороды более устойчивы и менее реакционноспособны при гидрировании, чем олефины» [14].

Процесс получения циклогексана включает в себя парофазное гидрирование бензола, катализатором которого является никель – хром. Гидрирование бензола до циклогексана протекает по следующей реакции, представленной на рисунке 1:



Рисунок 1 – взаимодействие бензола и водорода

Реакция при процессе гидрирования бензола проходит с большим выделением тепла и является обратимой. [22]

При гидрировании бензола происходит три последовательных присоединения водорода, уравнение данной реакции представлено на рисунке 2:

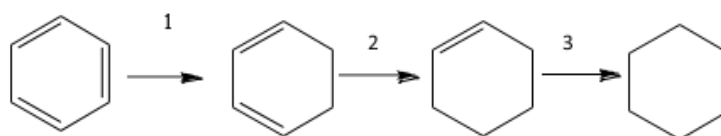


Рисунок 2 – Последовательное присоединение водорода к бензолу

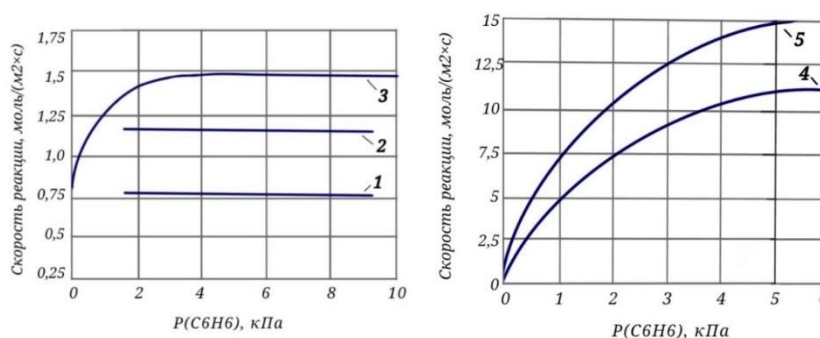
Наиболее медленной является первая стадия; она протекает с поглощением тепла (23,8 кДж/моль), в то время как последующие стадии идут с выделением тепла 119,5 кДж/моль.

Зависимость скорости гидрирования от парциального давления бензола при разных температурах представлена в рисунке 3.

«Из рисунка видно, что при атмосферном давлении и температуре ниже 200°C процесс идет почти нацело слева направо до циклогексана, а при температуре выше 350°C равновесие полностью сдвигается влево. Поэтому при использовании малоактивных катализаторов (например, сульфидных), когда температуру реакции необходимо повышать до 350-370°C, полного

превращения бензола удастся достичь только при давлении около 30 МПа. На рисунке 4 представлена зависимость скорости реакции в кинетической области от парциального давления бензола при разных температурах» [20].

Зависимость скорости гидрирования при температурах до 105°C (а) и до 185°C (б) от парциального давления бензола, представлена на рисунке 3:



1 - при 85°C; 2 – при 97°C; 3 – при 105°C; 4 – при 165°C; 5 – при 185°C

Рисунок 3– Зависимость скорости гидрирования.

«В температурном интервале до 100°C скорость реакции остается практически постоянной вплоть до степени конверсии бензола 80 %, что свидетельствует о нулевом порядке по бензолу в этой области. При степени конверсии выше 80 % скорость реакции падает с уменьшением парциального давления бензола, и порядок по бензолу становится больше нуля. При высоких температурах область отклонений от нулевого порядка по бензолу значительно расширяется, и при 185°C порядок реакции по бензолу составляет 0,5» [20].

«По водороду порядок реакции при температурах до 100°C равен 0,5. С ростом температуры он повышается до 1,2. Что связано с изменением адсорбционных характеристик катализатора. Продукт реакции, циклогексан, тормозит процесс лишь в небольшой степени» [10].

«При проведении промышленного процесса возможны трудности, связанные со съемом возникающего в процессе реакции тепла. Тепло

выделяющееся в трубном пространстве снимается водяным паром, образующимся в межтрубном пространстве. Также бензол должен быть очищен от соединений серы, являющихся контактными ядами для катализаторов из благородных металлов» [4].

1.3 Сущность технологического процесса гидрирования бензола

«Равновесие реакции сдвинуто практически полностью в сторону образования циклогексана. Гидрирование бензола осуществляется в паровой фазе на никельсодержащем катализаторе в двух реакторах трубчатого и колонного типа со съемом тепла кипящим конденсатом» [13].

«Давление в системе не более 1,0 МПа и мольное соотношение газ - бензол поддерживается за счет циркуляции водорода после гидрирования с помощью циркуляционного компрессора и подачи свежего водорода» [23].

«Так как процесс гидрирования протекает в паровой фазе, то для перевода бензола в паровую фазу при принятом давлении необходимо:

- поддерживать молярное соотношение газ-бензол равным 8, регулированием количества бензола, подаваемого на гидрирование, и количеством циркуляционного водорода;

- поддерживать определенную температуру парогазовой смеси на входе в реактор» [13].

«При работе агрегатов гидрирования для исключения проскока бензола концентрация водорода в циркуляционном газе поддерживается в пределах не менее 60% об. за счет сдувок части циркуляционного газа из системы» [29].

«Для полного превращения бензола в циклогексан необходимо иметь определенную объемную скорость по бензолу на катализаторе. Максимальная объемная скорость бензола, при работе с никельсодержащим катализатором, составляет около 1,5 л бензола на литр катализатора в час» [25].

«Однако, реакция гидрирования бензола по высоте слоя катализатора приходит неравномерно: не менее 90% бензола превращается в циклогексан на 30% от общего объема катализатора, т.е. при объемной скорости бензола 2 – 2,5 м³/ч. Поэтому гидрирование осуществляется в двух реакторах» [13].

«Так как реакция гидрирования – экзотермический процесс, то для поддержания температуры реакции в пределах 125 - 250 °С необходим съем тепла. Тепло реакции в реакторе трубчатого типа снимается испаряемым конденсатом. При повышении температуры в зоне реакции выше 250 °С происходит изомеризация циклогексана в метилциклопентан» [28].

«В процессе гидрирования бензола не образуется побочных продуктов. Качество циклогексана, в основном, зависит от качества бензола и содержания в нем примесей. Поэтому к качеству бензола предъявляются высокие требования. Прежде всего в бензоле ограничивается содержание н-гептана, метилциклогексана и толуола. При гидрировании бензола н-гептан, метилциклогексан не подвергаются изменениям, а толуол превращается в метилциклогексан. При окислении циклогексана н-гептан, метилциклогексан окисляются до гептанона-2. Гептанон-2 имеет точку кипения, близкую к точке кипения циклогексанона, поэтому его трудно отделить ректификацией. В соответствии с этим отделение гидрирования должно быть обеспечено бензолом высокого качества. Однако, нефтяной бензол содержит примеси н-гептана, метилциклогексана и другие» [26].

1.4 Обзор патентной информации

Патентный поиск для выбора оптимального технологического решения представлен в таблице 1.

Таблица 1 – Патентная документация

Предмет поиска (объект исследования)	Страна выдачи, вид и номер охранного документа. Классификационный индекс	Заявитель (патентообладатель), 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	Гидрирование ароматических соединений. «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 ² /г и объем пор от около 0,3 до около 0,8 см ³ /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» [15].

Продолжение таблицы 1

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>Способ гидрирования бензола «Цель - повышение производительности получения циклогексана высокой степени чистоты. 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» [16].</p>

В патенте № 2391326 изложена идея повышения производительности за счет контактирования бензола и водорода под действием температуры и давления в присутствии никелевого катализатора. Реакцию проводят в присутствии растворителя, который должен иметь температуру кипения выше (на $\sim 5,5^{\circ}\text{C}$), чем температура кипения бензола и циклогексана.

В патенте № 2400463 предлагается проводить гидрирование бензола в адиабатическом реакторе полочного типа. Подразумевается контактирование реакционной смеси с катализатором, который расположен на полках реактора. Данный метод так же, как и предыдущий, рекомендуется проводить под температурой и давлением, для выхода циклогексана высокой степени чистоты и максимального взаимодействия бензола с водородом.

Оба способа предполагают изменение температуры и давления, однако второй отличается тем, что изменяется площадь соприкосновения реакционного потока с поверхностью катализатора, что и обеспечивает высокий выход продукта.

Однако, для достижения максимальной степени конверсии, нужно учитывать свойства катализатора, который используется в ходе производства. Например, катализаторы, отличающиеся своей дешевизной, очень чувствительны к примесям серы. И несмотря на то, что после форконтантной колонной смесь выходит с минимальным содержанием сернистых примесей (менее 0,001%), этот может сыграть свою роль в ходе химического взаимодействия. А также, возрастает доля побочных реакций, которые влияют на качество конечного продукта.

1.5 Подбор катализаторов

«В процессе гидрировании бензола до циклогексана используют различные катализаторы: никель - хромовые, платиновые, сульфидные» [4].

«Никель-хромовый катализатор, используемый для гидрирования бензола, состоит из металлического никеля или никелевой черни, который

нанесен на окись хрома. Представляет собой катализатор черные блестящие таблетки, насыпная плотностью которого 1,1 – 1,3 г/мл» [4].

«При контакте с горючими газами в присутствии воздуха никель – хромовый-катализатор может вызывать воспламенения, поэтому его выпускают в пассивированном виде, т.е с частично окисленной поверхностью. В интервале давлений 2 – 6 Мпа при 120 - 250°C и объемной скорости по бензолу 0,5 – ч -1 при гидрировании бензола на никель – хромовом катализаторе содержание циклогексана равно 99,9 %» [27].

В целом известно, что никель-хромовые катализаторы обладают высокой активностью и селективностью в отношении гидрирования бензола. При температуре 240°C и давлении 2 МПа удается достичь высокой степени превращения бензола в циклогексан, составляющей от 95 до 100 % в зависимости от условий реакции и площади контакта катализатора с реакционной смесью.

В нескольких исследованиях сообщалось о гидрировании бензола с использованием никель-хромового катализатора при различных температурах и давлениях. Например, в одном исследовании сообщалось о степени превращения 95,6% при селективности 99,4% при температуре 240°C, давлении 2 МПа и времени реакции 2 часа.

В другом исследовании сообщается о степени превращения 99,5% с селективностью 99,8% при температуре 240°C, давлении 2 МПа и времени реакции 2 часа с использованием никель-хромового катализатора. Чистота реагентов и свойства катализатора играют решающую роль в определении скорости превращения и селективности реакции.

«При использовании катализатора на основе платины для гидрирования бензола, процесс протекает в тех же условиях, что и в присутствии никелевого катализатора, при этом достигается полная конверсия при селективности, близкой к 100 %» [4].

«К положительным сторонам платиновых катализаторов можно отнести меньшую чувствительность к сернистым соединениям, нежели у никелевых, и возможность регенерации катализатора» [4].

«К значительным недостаткам платиновых катализаторов относится их чувствительность к присутствию влаги в сырье, что вызывает необходимость тщательно осушать бензол. Отравление платиновых катализаторов соединениями серы обратимо, в отличие от никелевых катализаторов» [4].

«Сульфидные катализаторы обладают меньшей активностью по сравнению с платиновыми и никелевыми катализаторами, и требуют более жестких условий при гидрировании. Давление составляет около 30 МПа и температура 250 – 380 °С. Вследствие таких условий возрастает доля побочных реакций» [4].

Однако из плюсов можно выделить возможность использования низкосортного коксохимического бензола без последующей чистки от сернистых соединений.

Сравнительная характеристика самых распространенных катализаторов так же приведена в таблице 2.

Таблица 2 – Сравнительная характеристика гидрирования бензола на различных катализаторах

Катализатор	Носитель	Давление, МПа	Температура, °С	Срок службы, лет	Степень конверсии, %	Достоинства	Недостатки
Никелевый	Оксид алюминия	до 3	150- 250	2	до 99,9	Относительно низкая стоимость	Высокая чувствительность к примесям серы
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		
Платиновый	Оксид алюминия	до 3	150- 250	3	100	Меньшая чувствительность к соединениям серы, возможность регенерации	Дороговизна, а также чувствительность к влаге в бензоле
Сульфидные		30	250-380	2	до 95	Возможность использовать низкосортный коксохимический бензол без чистки его от сернистых соединений	Высокая стоимость (в 5 раз выше, чем у никельхромовых) Побочные реакции с образованием МЦП, необходимость очистки циклогексана от серы и побочных продуктов
Вольфрам-никель-сульфидные 2NiS.WS2	Глинозем	30	300	2	99,5		

После сравнения свойств всех катализаторов и условий протекания реакции, можно сделать вывод, что для процесса гидрирования бензола лучше всего подойдёт никель-хромовый катализатор (при температуре 120-250°C и давлении 2-6 МПа), либо платиновый катализатор на алюминиевом носителе.

Хоть платиновый катализатор и отличается своей дороговизной, но именно с ним можно достигнуть максимальной конверсии бензола в циклогексан. И при этом срок его службы в 1,5 раза больше, чем у конкурентов, за счёт возможности регенерации.

Вывод по первой главе: в ходе теоретического анализа процесса гидрирования бензола в циклогексан, сравнения патентной документации, исследования химизма реакции и катализаторов, было выявлено, что производительность процесса может стать выше при смене никель-хромового катализатора на никелевый. Таким образом выход циклогексана увеличится, что в свою очередь уменьшает потери производства.

2 Технологическая часть

2.1 Описание технологической схемы

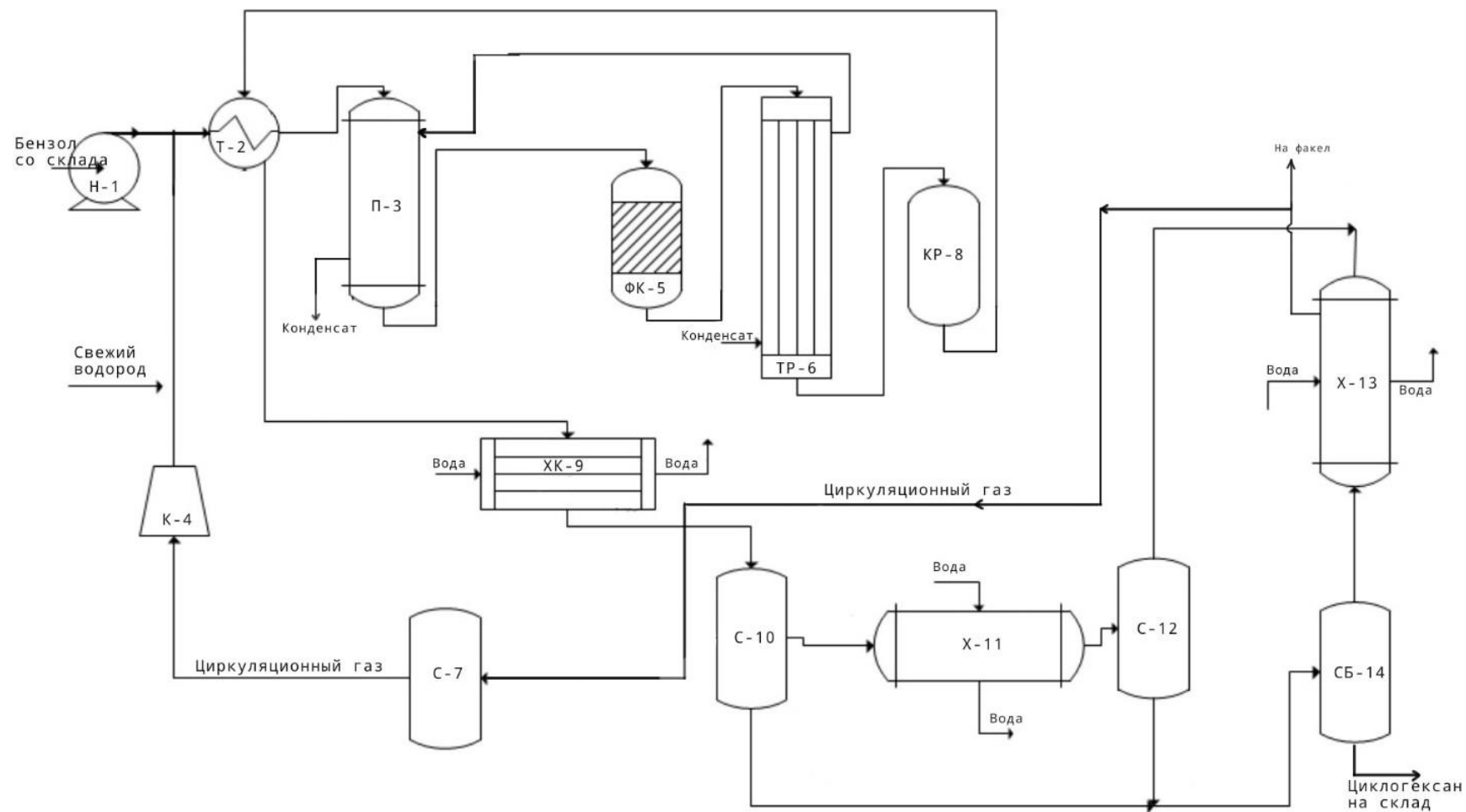
«В современной промышленности распространен в основном парофазный процесс, причем внедрено несколько схем, различающихся условиями процесса и аппаратным оформлением.

Рассмотрев различные способы гидрирования бензола, была выбрана наиболее оптимальная схема процесса, заключающаяся в гидрировании бензола с применением комбинирования двух реакторов на платиновом катализаторе в паровой фазе.

Парофазное гидрирование имеет более заметные энергетические преимущества перед жидкофазным, в особенности если парофазное гидрирование осуществлять в трубчатых реакторах при одновременном получении энергетического пара. Также при жидкофазном процессе возможно возникновение затруднений, связанных с использованием суспендированного катализатора. Комбинирование в технологической схеме реакторов разного типа позволяет достичь высокой степени превращения сырья и производительности. Реакция в основном протекает в первом (трубчатом) реакторе. Во втором (колонном) реакторе протекает только небольшая доля превращений, причем не требующая охлаждения» [9].

Принципиальная схема гидрирования бензола представлена на рисунке 4.

«Бензол со склада центробежным насосом 1 подается в трубное пространство теплообменника 2, где испаряется при температуре 80-90°C и смешивается с циркуляционным газом и свежим водородом. Смесь нагревается за счет тепла реакционной смеси, поступающей из реактора 8. Необходимое соотношение газа и бензола (8:1) достигается циркуляцией газа компрессором 4, чтобы поддерживать давление» [24].



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

Рисунок 4 – Принципиальная схема гидрирования бензола

Из теплообменника 2 исходная смесь поступает в паровой подогреватель 3, который поддерживает бензол в парообразном состоянии.

Далее смесь поступает в форконтактную колонну 5, для очистки от сернистых примесей на медно-магниево-кислотном катализаторе. Очищенная смесь (содержание серы менее 0,0001%) поступает в реактор гидрирования. Процесс гидрирования осуществляется в двух реакторах при температуре 125-250°C и повышенном давлении.

Загрузка катализатора в трубчатом реакторе 6 составляет 60% от общего количества и разбавлен инертным материалом. В реакторе 8 (колонного типа) загружен остаток чистого катализатора. Пар, образующийся в межтрубном пространстве трубчатого реактора используется как теплоноситель в подогревателе 3. «Реакционная смесь из реактора 8 охлаждается в межтрубном пространстве теплообменника 2, отдавая тепло на испарение бензола и нагрев исходной смеси.

Дальнейшее охлаждение смеси до 35°C происходит в холодильнике-конденсаторе 9, затем смесь поступает в сепаратор 10, где отделяется жидкий циклогексан (далее поступает в сборник 14), а газовая фаза отправляется на последующее охлаждение до 15°C в холодильник 11 для улавливания остатков циклогексана, которые через сепаратор 12 отправляются в сборник 14» [24]. В свою очередь, циркуляционный газ через сепаратор 7 поступает на всас компрессора 4. Для предотвращения накопления инертных компонентов в системе, часть циркуляционного газа выводится на факел. Так же на предприятии осуществляется аналитический контроль всех потоков производства (в том числе и идущие на факел), который представлен в таблице 3.

Аналитический контроль позволяет выявить проблемные места в технологическом процессе, которые можно оптимизировать и тем самым улучшить производство.

2.2 Аналитический контроль производства

Аналитический контроль производства представлен в таблице 3.

Таблица 3 – Аналитический контроль производства

№ п/п	Наименование стадии, процесса, место отбора проб.	Что контролируется	Нормы и технологические показатели	Частота контроля	Метод анализа	Кто контролирует
1	2	3	4	5	6	7
1	Трубопровод бензола, поступающего с базисного склада	Массовая доля: 1 Бензола 2 Тиофена	1 Не менее 99,7 % 2 Не более 0,0001 %	По требованию	1 ГОСТ 2706.2-74 2 Хроматографический или по ГОСТ 2706.2-74	Лаборант ОТК
2	Трубопровод свежего водорода на входе в отделение с Линды Азот Тольятти	Объемная доля: водорода	Не менее 70 %	По требованию	Хроматографический МИ 1338-01.2	Лаборант ОТК
3	Трубопровод водорода из отделения дегидрирования	Объемная доля: 1 Циклогексанона и циклогексанола 2 Кислорода	1 В сумме не более 0,2 % 2 Не более 0,03 % об.	По требованию	Хроматографический 1 МИ 1322-09.2 2 МИ 1111-03.2	Лаборант ОТК
4	Трубопровод циклогексана на выходе	Массовая доля: 1 Бензола 2 Нормального гептана 3 Метилциклогексана 4 Метилциклопентана 5 Циклогексана	1 Не более 0,01 % 2 Не более 0,05 % 3 Не более 0,1 % 4 Не более 0,04 % 5 Не менее 99,9%	По требованию	Хроматографический ГОСТ 14198-78	Лаборант ОТК

Продолжение таблицы 3

1	2	3	4	5	6	7
5	Трубопровод дистиллата колонны	Массовая доля: 1 Циклогексана 2 Бензола 3 Нормального гептана 4 Метилциклогексана 5 Метилциклопентана	1 Не менее 99,9 % 2 Не более 0,005 % 3 Не более 0,01 % 4 Не более 0,02 % 5 Не более 0,015 %	1 раз в сутки	Хроматографический МИ 1322-01.2	Лаборант ОТК
6	Трубопровод кубовой жидкости (гептановая фракция)	Массовая доля: Циклогексана	Не нормируется	1 раз в сутки	Хроматографический МИ 1322-03.2	Лаборант ОТК
7	Газовая смесь из трубопровода циркуляционного газа: 1 При восстановлении катализатора 2 При пассивации катализатора	Объемная доля: 1 Водорода 2 Кислорода	От 1 до 90 % согласно графику восстановления) От 0,2 до 10 % (согласно графику пассивации)	По требованию По требованию	Хроматографический 1 МИ 1322-18.2 2 МИ 1338-01.2 Хроматографический МИ 1322-18.2	Лаборант ОТК Лаборант ОТК
8	Трубопровод отдувочных газов после сепарационной колонны	Объемная доля: 1 Циклогексана 2 Водорода	1 Не более 0,4 %. 2 Не менее 95 %	По требованию	Хроматографический 1 МИ 1322-21.2 2 МИ 1338-01.2	Лаборант ОТК
9	Трубопровод газов дросселирования после холодильника	Объемная доля: Циклогексана	Не более 5 %	По требованию	Хроматографический МИ 1322-21.2	Лаборант ОТК

Продолжение таблицы 3

10	Содержание горючих газов в трубопроводах, аппаратах и в воздухе производственных помещений при проведении огневых работ	Объемная доля: 1 Общих горючих СО, СН ₄ , водорода 2 Кислорода Массовая доля: 3 Циклогексана 4 Бензола 5 Циклогексанона 6 Циклогексанола	1 Отсутствие 2 Не менее 20 % об. и не более 21 % об 3 Не более 80 мг/м ³ 4 Не более 15 мг/м ³ 5 Не более 30 мг/м ³ 6 не нормируется	По требованию	Хроматографический ПНД Ф 13.1:2.22-98 или Экспресс метод 3 МИ 1322-20.2 4 МИ 1322-20.2 5, 6 МИ 1322-08.2	Лаборант ОТК
11	Конденсат в сепаратор	1 Общая жёсткость 2 Общая щелочность 3 ХПК 4 Железо общее 5 pH 6. Удельная электропроводность (при 25°С)	1 Не более 5 мкг-экв/дм ³ 2 Не более 85 мкг-экв/дм ³ 3 Не нормируется 4 Не более 70 мкг/дм ³ 5 Не менее 8,5 6. Не более 8 мк См/см	По требованию	1 Визуально-колориметрический РД 34.37.523.8-88; МИ 2 Титриметрический РД 34.37.523.7-88; 3 Титриметрический ПНД Ф 14.1:2:3.100-97 4 Фотоколориметрический и МИ 6017-03.3 5 Электрометрический (инструкция к прибору) 6 Кондуктометрический (инструкция к прибору)	Лаборант ОТК
12	Трубопровод отработанной оборотной воды после конденсаторов	ХПК (химическое потребление кислорода)	Не нормируется	По требованию	Титриметрический ПНД Ф 14.1:2:3.100-97	Лаборант ОТК

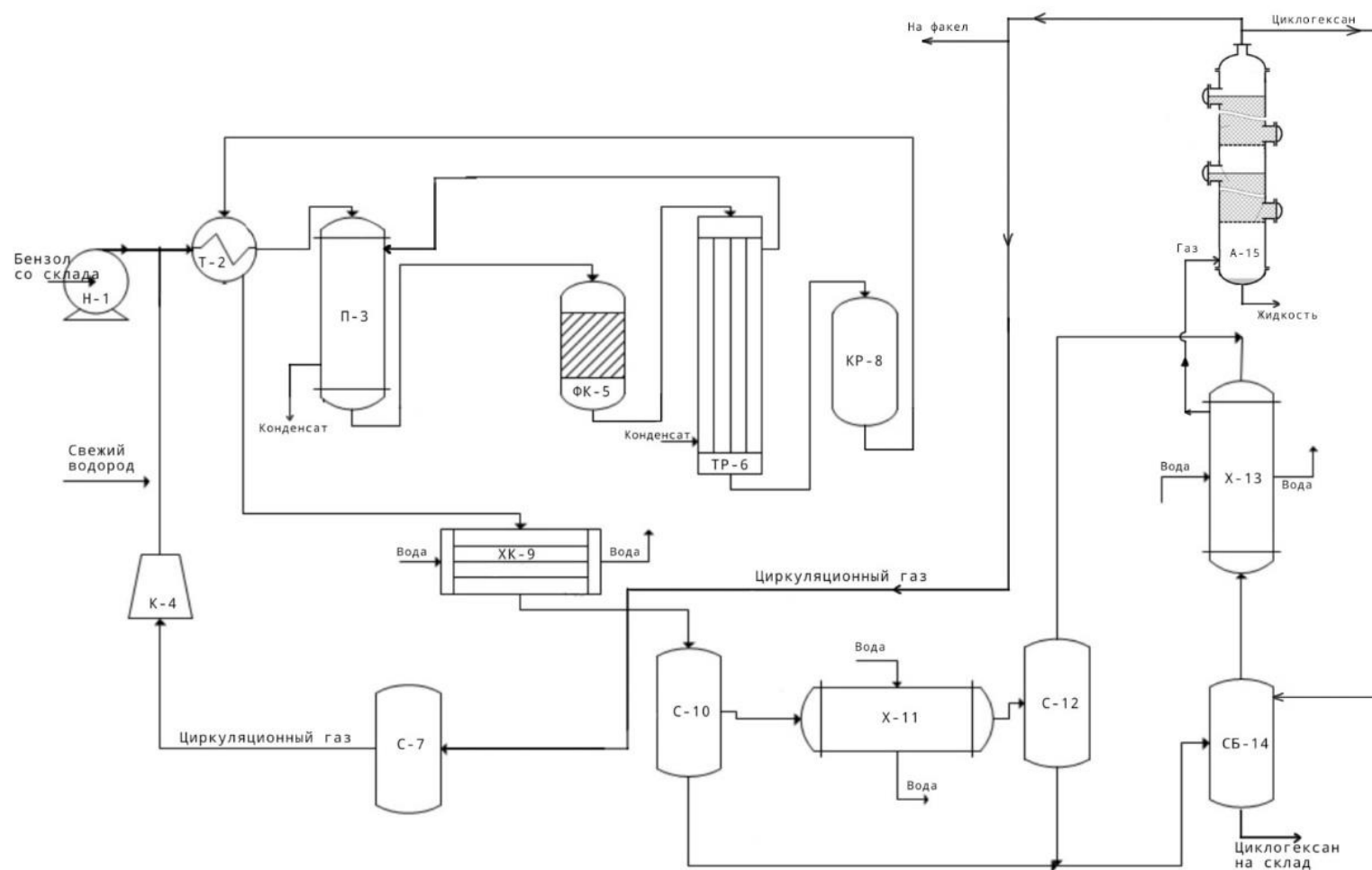
В ходе аналитического контроля было выявлено, что отдувочные газы содержат циклогексан, который в свою очередь уходит на сжигание вместе с газами (поток №10 – объемная доля циклогексана составляет около 80 мг/м³), что является потерями.

Потери в расчете года очень высокие, и они вкладывают свою лепту в себестоимость конечного продукта. Для этого предлагается оптимизировать технологический процесс. Задача оптимизации – снижение себестоимости продукта путём снижения потерь.

2.3 Техническое предложение по оптимизации процесса

Поскольку в отдувочных газах содержится циклогексан, его необходимо извлечь оттуда. Оптимальным решением данной проблемы является установка дополнительного агрегата – абсорбера, который будет собирать остатки циклогексана из отдувочных газов. Абсорбер будет установлен на потоке, который идёт на факел.

Предлагаемая технологическая схема гидрирования бензола представлена на рисунке 5.



1 - насос; 2 - теплообменник; 3 - подогреватель; 4 – компрессор; 5 – колонна форконтакта; 6 – реактор трубчатый; 7 – сепаратор; 8 – колонный реактор; 9 – холодильник-конденсатор; 10,12 – сепарационные колонны; 11,13 – холодильники; 14 – сборник; 15 – абсорбер

Рисунок 5 – Предлагаемая технологическая схема гидрирования бензола.

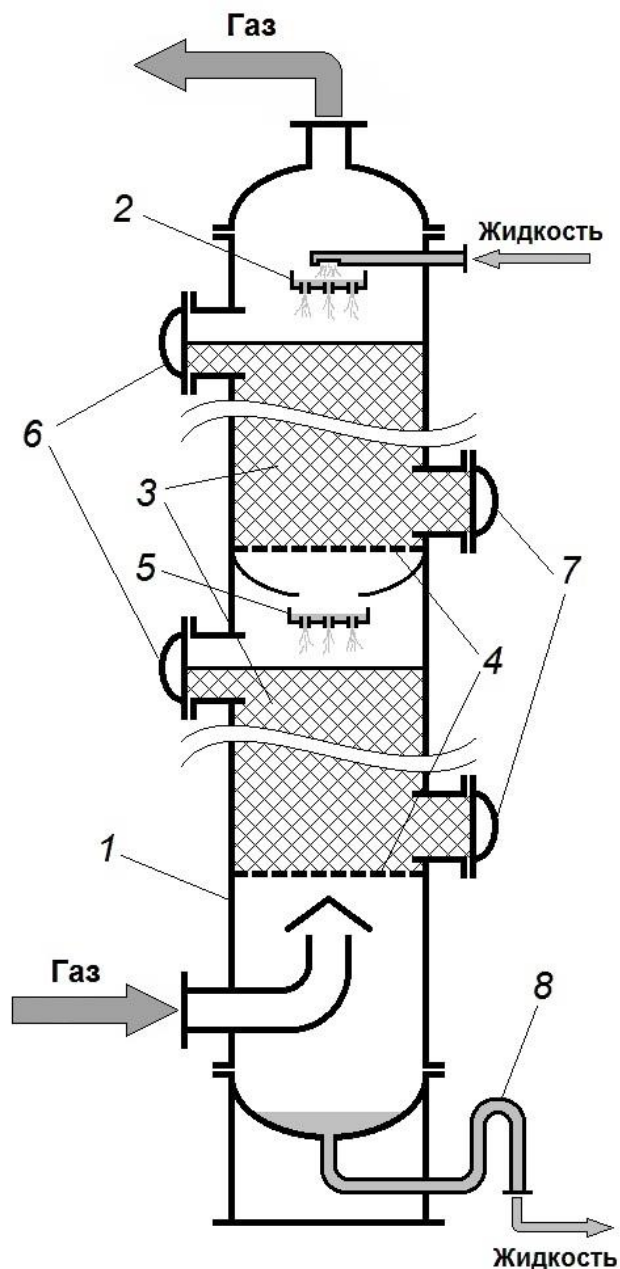
После прохождения смеси через агрегат, извлеченный циклогексан отправляется на склад готового продукта, а оставшаяся его малая часть, вместе с азотом и водородом, попадает на сжигание в другой цех.

Наибольшее распространение в промышленности получили насадочные абсорберы, работающие в плёночном режиме (рис. 5). Выбор данного типа абсорбера обусловлен его большой площадью поверхности контакта фаз и низким гидравлическим сопротивлением, что обеспечивает хорошее улавливание циклогексана из отдувочных газов. Ещё выбор можно обусловить хорошей стойкостью элементов к коррозии, что обеспечивает долговечность.

«Эти абсорберы представляют собой полые колонны, заполненные насадкой, которая уложена на опорные решётки. Для улучшения равномерности орошения насадки и предотвращения разрушения хрупких элементов насадки под её весом, насадку укладывают слоями. Каждый слой опирается на свою опорную решётку, а между слоями установлены перераспределительные тарелки» [11].

«Жидкость в насадочной колонне течёт по элементам насадки в виде тонкой плёнки, поэтому площадь поверхности контакта фаз примерно равна площади смоченной поверхности насадки. Газ подаётся в колонну снизу и движется вверх через свободный объём насадки, контактируя со стекающей плёнкой жидкости» [11].

Насадочный плёночный абсорбер представлен на рисунке 6.



1 – корпус, 2 – распределительная тарелка, 3 – сегменты насадки, 4 – опорные решётки, 5 – перераспределительные тарелки, 6 – люки для загрузки насадки, 7 – люки для выгрузки насадки, 8 – гидрозатвор.

Рисунок 6 – Насадочный плёночный абсорбер

«Достоинства насадочного плёночного абсорбера:

- относительно большая площадь поверхности контакта фаз, по сравнению с плёночными и трубчатыми абсорберами;
- низкое гидравлическое сопротивление, по сравнению с тарельчатыми абсорберами;

– высокая движущая сила за счет малого продольного перемешивания;

– более простая конструкция в сравнении с тарельчатыми аппаратами;

– высокая коррозионная стойкость контактных элементов» [11].

«Недостатки насадочного плёночного абсорбера:

– меньшая поверхность контакта фаз по сравнению с тарельчатыми барботажными колоннами, и, как следствие, большие объёмы аппаратов;

– сложность отвода теплоты при экзотермическом эффекте абсорбции;

– плохое смачивание насадки при малых расходах жидкой фазы» [11].

Вывод по второй главе:

Изучение технологической схемы и аналитического контроля позволило выявить в производстве циклогексана проблему в виде сжигания конечного продукта вместе с отходящими газами. Для оптимизации процесса и сокращения потерь предложено технологическое решение в виде установки дополнительного агрегата – насадочного плёночного абсорбера.

3 Расчётная часть

3.1 Материальный баланс реакционного узла

Базовый материальный баланс представлен в таблице 4.

Таблица 4 – Базовый материальный баланс

Приход			Расход			
Наименование	кг/час	% масс.	Наименование	кг/час	% масс.	
Бензол нефтяной очищенный:	4 546,0	99,81	Циклогексан технический:	4 890,6	99,8	
бензол			циклогексан			0,5
н-гептан			0,15	метилциклогексан	7,4	0,15
метилциклогексан			0,04	метилциклопентан	2,0	0,04
толуол	6,8		Отдувочные газы:			
метилциклопентан	1,8		водород	17,6		
Водород технический:	367,3	99,3	азот	2,6		
водород	2,6	0,7	циклогексан	3,8		
Итого	4 924,5		Итого	4 924,5		

На рисунке 7 представлена схема материального баланса.

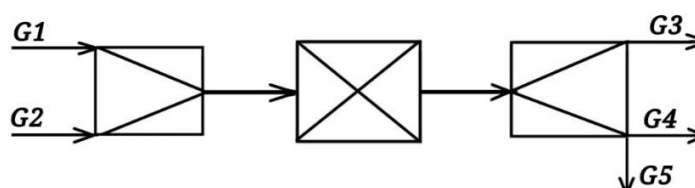


Рисунок 7 - Схема материальных потоков

Уравнение материального баланса:

$$G1 + G2 = G3 + G4 + G5, \quad (1)$$

где G1 – масса технического бензола;

G2 – масса технического водорода;

G3 – масса технического циклогексана

G4 – масса отдувочных газов;

G5 – масса потерь.

На рисунке 8 представлена схема взаимодействия бензола и водорода.

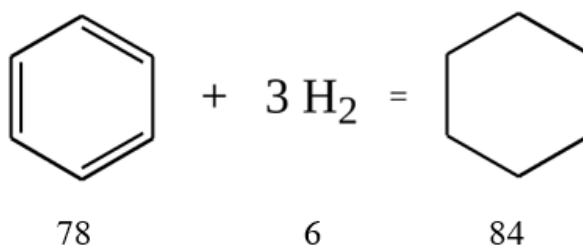


Рисунок 8 – Взаимодействие бензола и водорода

На рисунке 9 представлена схема взаимодействия толуола и водорода.

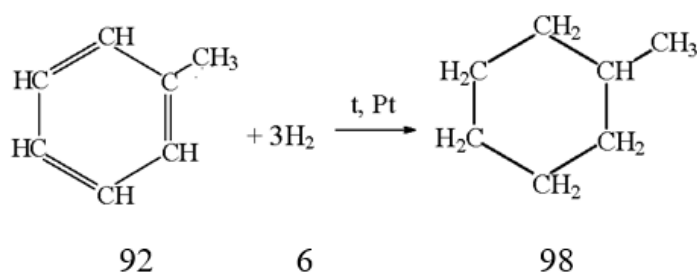


Рисунок 9 – Взаимодействие толуола и водорода

Исходные данные:

- производительность установки – 45000 т/год по бензолу;
- число дней на капитальный ремонт – 15.

Состав технического бензола:

- бензол (99,94% масс.);
- толуол (0,05% масс.);
- н-гептан + метилциклопентан (0,01 % масс.).

Состав технического водорода:

- водород (99,7% масс.);
- азот (0,3% масс.).

Состав получаемого технического циклогексана:

- циклогексан (99,93%_{масс.});
- азот;
- метилциклогексан;
- н-гептан + метилциклопентан.

Состав отдувочных газов:

- циклогексан;
- водород;
- азот.

Конверсия бензола и толуола – 100%

Коэффициент массового избытка водорода $k = 1,24$

Рассчитаем производительность по бензолу по формуле (1):

$$P_6 = (365 - h) \cdot 24 \quad (1)$$

где P_6 – производительность по бензолу;

h – число дней на капитальный ремонт.

Результаты расчета по формуле (1):

$$(365 - 15) \cdot 24 = 8400 \text{ часов}$$

Часовая производительность установки по формуле (2):

$$P_ч = \frac{P_з \cdot 1000}{P_6} \quad (2)$$

где $P_ч$ – часовая производительность;

$P_з$ – заданная производительность;

P_6 – производительность по бензолу.

Результаты расчета по формуле (2):

$$\frac{45000 \cdot 1000}{8400} = 5357,1423 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} (\text{бензола})$$

Подача исходного технического бензола считаем по формуле (3):

$$B_{\text{тех}} = \frac{P_{\text{ч}} \cdot 100}{W_{\text{б}}} \quad (3)$$

где $B_{\text{тех}}$ – количество технического бензола;

$W_{\text{б}}$ – процентное содержание чистого бензола в смеси.

Результаты расчета по формуле (3):

$$B_{\text{тех}} = \frac{5357,1423 \cdot 100}{99,942} = 5360,2518 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$$

Количество толуола в исходной технической смеси находится по формуле (4):

$$m_{\text{т}} = \frac{B_{\text{тех}} \cdot W_{\text{т}}}{100} \quad (4)$$

где $m_{\text{т}}$ – количество толуола;

$W_{\text{т}}$ – массовое содержание толуола в исходной смеси.

Результаты расчета по формуле (4):

$$m_{\text{т}} = \frac{5360,2518 \cdot 0,046}{100} = 2,4657 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$$

Количество Н-гептана в исходной технической смеси находится по формуле (5):

$$m_{\text{н-г}} = \frac{B_{\text{тех}} \cdot W_{\text{н-г}}}{100} \quad (5)$$

где $m_{\text{н-г}}$ – количество н-гептана;

$W_{\text{н-г}}$ – массовое содержание н-гептана в исходной смеси.

Результаты расчета по формуле (5):

$$m_{\text{н-г}} = \frac{5360,2518 \cdot 0,011}{100} = 0,5896 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$$

Рассчитаем подачу водорода по формуле (6):

$$m_{\text{H}_2} = \frac{\Pi_{\text{ч}} \cdot M_{\text{H}_2}}{M_{\text{Б}}} \quad (6)$$

где M_{H_2} – молекулярная масса водорода с учетом стехиометрических коэффициентов;

$M_{\text{Б}}$ – молекулярная масса бензола.

Результаты расчета по формуле (6):

$$m_{\text{H}_2} = \frac{5357,1423 \cdot 6}{78} = 412,3271 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$$

Водород берут в избытке. Коэффициент массового избытка $k = 1,24$

Тогда подача водорода пересчитывается по формуле (7):

$$m_{\text{подH}_2} = m_{\text{H}_2} \cdot k; \quad (7)$$

где $m_{\text{подH}_2}$ – подача водорода.

Результаты расчета по формуле (7):

$$412,3271 \cdot 1,24 = 511,2856 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$$

Подача технического водорода считается по формуле (8):

$$m_{\text{техH}_2} = \frac{m_{\text{подH}_2} \cdot 100}{W_{\text{H}_2}} \quad (8)$$

где W_{H_2} – массовое содержание водорода в исходной технической смеси.

Результаты расчета по формуле (8):

$$m_{\text{техH}_2} = \frac{511,2856 \cdot 100}{99,7} = 512,8240 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$$

Из него азота по формуле (9) составит:

$$m_{\text{N}_2} = \frac{m_{\text{техH}_2} \cdot W_{\text{N}_2}}{100} \quad (9)$$

где m_{N_2} – масса азота;

W_{N_2} – массовое содержание азота в исходной газовой смеси.

Результаты расчета по формуле (9):

$$m_{\text{N}_2} = \frac{512,8240 \cdot 0,3}{100} = 2,7335 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$$

Выход циклогексана по уравнению реакции (рисунок 8) вычисляем по формуле (10):

$$m_{\text{выхЦГ}} = \frac{P_{\text{ч}} \cdot M_{\text{ЦГ}}}{M_{\text{Б}}}, \quad (10)$$

где $M_{\text{ЦГ}}$ – молекулярная масса циклогексана.

Результаты расчета по формуле (10):

$$m_{\text{выхЦГ}} = \frac{5357,1429 \cdot 84}{78} = 5769,2308 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$$

Из него 0,49% входит в состав отдувочных газов.

Количество цоклогексана в отдувочных газах считаем по формуле (11):

$$m_{\text{ЦГотд}} = m_{\text{выхЦГ}} \cdot 0,0049 \quad (11)$$

где $m_{\text{ЦГотд}}$ – количество циклогексана в отдувочны газах.

Результаты расчета по формуле (11):

$$m_{\text{ЦГотд}} = 5769,2308 \cdot 0,0049 = 28,2692 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$$

Оставшийся циклогексан вычисляется по формуле (12):

$$m_{\text{ЦГост}} = m_{\text{выхЦГ}} - m_{\text{ЦГотд}}, \quad (12)$$

Результаты расчета по формуле (12):

$$m_{\text{ЦГост}} = 5769,2308 - 28,2692 = 5740,44 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$$

По реакции с толуолом (рисунок 9) выход метилциклогексана по формуле (13) составит:

$$m_{\text{выхМЦГ}} = \frac{m_{\text{Т}} \cdot M_{\text{МЦГ}}}{M_{\text{Т}}} \quad (13)$$

где $m_{\text{выхМЦГ}}$ – выход метилциклогексана;

$M_{\text{МЦГ}}$ – молекулярная масса метилцикоргексана;

M_{T} – молекулярная масса толуола.

Результаты расчета по формуле (13):

$$m_{\text{H}_2} = \frac{2,4657 \cdot 98}{92} = 2,6265 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$$

Выход технического циклогексана считаем по формуле 14:

$$m_{\text{ВыхТехЦГ}} = \frac{m_{\text{ЦГост}} \cdot 100}{W_{\text{ЦГ}}} \quad (14)$$

где $m_{\text{ВыхТехЦГ}}$ – выход технического циклогексана.

Результаты расчета по формуле (14):

$$m_{\text{ВыхТехЦГ}} = \frac{5740,9744 \cdot 100}{99,93} = 5744,9959 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$$

Из него азот по формуле (15) составит:

$$m_{\text{N}_2} = m_{\text{ВыхТехЦГ}} - (m_{\text{ЦГост}} + m_{\text{H}_2} + m_{\text{H-Г}}) \quad (15)$$

Результаты расчета по формуле (15):

$$m_{\text{N}_2} = 5744,9959 - (5740,9744 + 2,6265 + 0,5856) = 0,8054 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$$

Состав отдувочных газов.

Расход водорода на реакцию с бензолом рассчитывается по формуле (16):

$$m_{H_2} = \frac{\Pi_q \cdot W_{H_2}}{W_{ЦГ}} \quad (16)$$

Результаты расчета по формуле (16):

$$m_{1(H_2)} = \frac{5357,1429 \cdot 6}{78} = 412,0879 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$$

Расход водорода на реакцию с толуолом считаем по формуле (17):

$$m_{H_2} = \frac{m_T \cdot W_{H_2}}{W_T} \quad (17)$$

Результаты расчета по формуле (17):

$$m_{(H_2)} = \frac{2,4657 \cdot 6}{92} = 0,1608 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$$

Непрореагировавший водород с отдувочными газами по формуле (18) составит:

$$m_{H_2\text{непрореаг}} = m_{\text{под}H_2} - (m_{1(H_2)} + m_{2(H_2)}) \quad (18)$$

Результаты расчета по формуле (18):

$$m_{H_2\text{непрореаг}} = 511,2856 - (412,0879 + 0,1608) = 99,0369 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$$

Потери производства выводят как разницу прихода и расхода:

$$5873,03 - 5873,02 = 0,01 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$$

Данные расчётов сводятся в таблицу материального баланса 5.

Таблица 5 – Предлагаемый материальный баланс

Приход			Расход		
Наименование	Кг/ч	% масс.	Наименование	Кг/ч	% масс.
Бензол технический:	5360,25	100	Циклогексан технический:	5745,00	99,93
- бензол	5357,14	99,94	- циклогексан	5740,98	
- толуол	2,47	0,05	- азот	0,81	
- н-гептан + МЦП	0,59	0,01	- метилциклогексан	2,62	
			- н-гептан + МЦП	0,59	
Водород технический:		100	Отдувочные газы:	128,03	
- водород	512,82	99,7	- циклогексан	28,27	
- азот	511,29	0,3	- водород	99,04	
	1,53		- азот	0,72	
			Потери	0,01	
Итого	5873,02		Итого	5873,03	

3.2 Тепловой и энергетический баланс реактора

Расчет произведен с использованием источников [21-22]

Температура на входе в реактор: 363 К

Температура на выходе из реактора: 468 К

Уравнение теплового баланса (уравнение 19):

$$Q_1 + Q_2 = Q_3 + Q_4 + Q_5, \quad (19)$$

где Q_1 – Тепло приходящее с потоком исходных веществ, [кДж].

Q_2 – Тепло реакций, [кДж].

Q_3 – Тепло отводимое хладагентом, [кДж].

Q_4 – Тепло с уходящим продуктами, [кДж].

Q_5 – Теплопотери в окружающую среду, [кДж].

Справочные данные для расчётов приведены в таблице 6.

Таблица 6 – Справочные значения теплоёмкости компонентов

Компонент	c_p , кДж/К·кмоль
Бензол	106,3
Толуол	166,0
Н-гептан	224,7
Водород	28,8
Азот	29,1
Циклогексан	136,1
Метилциклогексан	158,7

Расчет теплоты реагентов:

Физическая теплота сырья определяется по формуле (20):

$$Q_1 = c_{cp} \cdot G \cdot t, \quad (20)$$

где c_p –теплоемкость при температуре, Дж/К·кг;

G –количество вещества, кг/ч;

t –температура, К.

Перевод мольной удельной теплоёмкости в массовую осуществляется по формуле (21):

$$C_p = \frac{c_p}{M}, \quad (21)$$

где M –молярная масса, кг/кмоль;

c_p – теплоемкость, кДж/К·кмоль;

$$c_p (\text{Бензол}) = \frac{106,3}{78} = 1,36 \text{ кДж}/(\text{кг} \cdot \text{К}).$$

Результат расчета по формуле (21):

$$c_p (\text{Толуол}) = \frac{166,0}{92} = 1,80 \text{ кДж}/\text{кг} \cdot \text{К};$$

$$c_p (\text{Н-гептан}) = \frac{224,7}{100} = 2,25 \text{ кДж}/\text{кг} \cdot \text{К};$$

$$c_p (\text{Водород}) = \frac{28,8}{2} = 14,42 \text{ кДж}/\text{кг} \cdot \text{К};$$

$$c_p(\text{Азот}) = \frac{29,1}{28} = 1,04 \text{ кДж/кг} \cdot \text{К}.$$

Расчет физического тепла сырья при температуре 363 К по формуле (20):

$$Q_{\text{бензол}} = 1,36 \cdot 5357,14 \cdot 363 = 2644712,88 \frac{\text{кДж}}{\text{ч}};$$

$$Q_{\text{толуол}} = 1,80 \cdot 2,47 \cdot 363 = 1613,90 \frac{\text{кДж}}{\text{ч}};$$

$$Q_{\text{н-гептан}} = 2,25 \cdot 0,59 \cdot 363 = 481,88 \frac{\text{кДж}}{\text{ч}};$$

$$Q_{\text{водород}} = 14,42 \cdot 511,29 \cdot 363 = 2676327,05 \frac{\text{кДж}}{\text{ч}};$$

$$Q_{\text{азот}} = 1,04 \cdot 1,53 \cdot 363 = 577,61 \frac{\text{кДж}}{\text{ч}}.$$

Итого, тепло, приходящее с потоком исходных веществ равно сумме физического тепла компонентов:

$$\begin{aligned} Q_1 &= 2644712,88 + 1613,90 + 481,88 + 2676327,05 + 577,61 = \\ &= 5323135,71 \text{ кДж/ч} \end{aligned}$$

Тепловой эффект реакций Q_2 :

Теплота образования циклогексана ($q_{\text{цг}}$) = 123,1 ккал/кг·С;

Теплота образования метилциклогексана ($q_{\text{мцг}}$) = 33,1 ккал/кг·С.

Теплота образования ЦГ и МЦГ в кДж (1 ккал= 4,19 кДж):

Тепловой эффект рассчитывается по формуле (22):

$$Q = 4,19 \cdot q; \tag{22}$$

Результаты расчета по формуле (22):

$$Q_{\text{ЦГ}} = 4,19 \cdot 123,1 = 515,79 \text{ кДж/кг} \cdot \text{С};$$

$$Q_{\text{МЦГ}} = 4,19 \cdot 33,1 = 138,69 \text{ кДж/кг} \cdot \text{С}.$$

Коэффициент, учитывающий образование побочного продукта: $K = 1,4$.

В реакторе в результате образования циклогексана и побочных продуктов происходит выделение тепла по формуле (23) в количестве:

$$Q_2 = K \cdot (m_{\text{ЦГ}} \cdot Q_{\text{ЦГ}} + m_{\text{МЦГ}} \cdot Q_{\text{МЦГ}}) \quad (23)$$

Результаты расчета по формуле (23):

$$Q_2 = 1,4 \cdot (5740,98 \cdot 515,79 + 2,62 \cdot 138,69) = 4146104,82 \text{ кДж/ч}$$

Расчет теплоты продуктов реакции:

Расчет ведется аналогично расчету теплоты реагентов при $T = 468 \text{ К}$ по формуле (21):

$$c_p(\text{ЦГ}) = 136,1 \text{ кДж/кмоль} \cdot \text{К};$$

$$c_p(\text{МЦГ}) = 158,7 \text{ кДж/кмоль} \cdot \text{К};$$

$$c_p(\text{ЦГ}) = \frac{136,1}{84} = 1,62 \text{ кДж/кмоль} \cdot \text{К};$$

$$c_p(\text{МЦГ}) = \frac{158,7}{98} = 1,62 \text{ кДж/кмоль} \cdot \text{К}.$$

Расчет физического тепла продуктов реакции при температуре 468 К по формуле (20):

$$Q_{\text{ЦГ}} = 1,62 \cdot 5740,98 \cdot 468 = 3422542,64 \frac{\text{кДж}}{\text{ч}};$$

$$Q_{\text{азот}} = 1,04 \cdot 1,53 \cdot 468 = 585,56 \frac{\text{кДж}}{\text{ч}};$$

$$Q_{\text{МЦГ}} = 1,04 \cdot 1,53 \cdot 468 = 585,56 \frac{\text{кДж}}{\text{ч}};$$

$$Q_{\text{н-гептан}} = 2,25 \cdot 0,59 \cdot 468 = 488,52 \frac{\text{кДж}}{\text{ч}};$$

$$Q_{\text{водород}} = 14,42 \cdot 99,04 \cdot 468 = 525561,70 \frac{\text{кДж}}{\text{ч}}.$$

Итого, тепло, уходящее с потоком продуктов реакций равно сумме физического тепла продуктов Q_4 :

$$\begin{aligned} Q_4 &= 3422542,64 + 585,56 + 1561,94 + 488,52 + 525561,70 = \\ &= 3950740,36 \text{ кДж/ч} \end{aligned}$$

Потери тепла в окружающую среду Q_5 находят по формуле (24):

Потери в окружающую среду принимаются в размере 5%.

$$Q_5 = (Q_1 + Q_2) \cdot 0,05 \quad (24)$$

Результаты расчета по формуле (24):

$$Q_5 = (5323135,71 + 4146104,82) \cdot 0,05 = 47346,03 \frac{\text{кДж}}{\text{ч}}$$

Расчет отводимого тепла хладагентом Q_3 осуществляю по формуле (25):

$$Q_3 = Q_1 + Q_2 - Q_4 - Q_5 \quad (25)$$

Результаты расчета по формуле (25):

$$Q_3 = 5323135,71 + 4146104,82 - 3950740,36 - 473462,03$$

$$= 5045038,14 \frac{\text{кДж}}{\text{ч}}$$

$$1 \text{кДж/ч} = 0,000278 \text{ кВт/ч}$$

Расчет теплового и энергетического баланса сводится в таблицу 7 и 8.

Таблица 7 –Тепловой баланс реактора

Приход	кДж/ч	Расход	кДж/ч
Тепло, подаваемое с реагентами, Q ₁	5323135,71	Тепло, уходящее с продуктами, Q ₄	3950740,36
Тепловой эффект реакций, Q ₂	4146104,82	Тепло, отводимое хладагентом, Q ₃	5045038,14
		Теплопотери в окружающую среду Q ₅	473462,03
Σ	9469240,53	Σ	9469240,53

Таблица 8 – Энергетический баланс

Приход	кВт/ч	Расход	кВт/ч
Энергия, подаваемая с реагентами, Q ₁	1479,84	Энергия, уходящая с продуктами, Q ₄	1098,31
Энергетический эффект реакций, Q ₂	1152,62	Энергия, отводимая хладагентом, Q ₃	1402,53
		Энергопотери в окружающую среду Q ₅	131,62
Σ	2632,46	Σ	2632,46

3.3 Расчёт реактора гидрирования

Поскольку установка работает на повышенной производительности и максимальной степени конверсии произведем расчет реактора гидрирования.

Реактор предназначен для гидрирования бензола и представляет собой вертикальный цилиндрический кожухотрубчатый теплообменный аппарат из углеродистой стали со стационарным слоем катализатора. В трубное пространство послойно загружен никелевый катализатор с разным соотношением керамического разбавителя. В трубное пространство подается смесь бензола с водородом. В качестве теплосъемного агента используется кипящий конденсат.

Средний температурный напор: 27,5

Рассчитаем площадь поверхности теплопередачи по формуле (26):

$$F = \frac{Q}{K \cdot \Delta t_{cp}}, \quad (26)$$

где F – площадь поверхности теплообмена, m^2 ;

Q – количество теплоты, передаваемое в ходе теплообмена, Вт;

Δt_{cp} – средняя разность температур;

K – коэффициент теплопередачи, $Вт/(m^2 \cdot K)$.

«Практика обследования большого числа теплообменных аппаратов позволила собрать сведения о фактических значениях коэффициентов теплопередачи для различных случаев теплообмена. При передаче теплоты от конденсирующегося водяного пара к органическим жидкостям рекомендуется диапазон значений коэффициента теплопередачи $120 \div 340 \text{ Вт}/(m^2 \cdot K)$ » [30].

Принимаем ориентировочное значение коэффициента теплопередачи, исходя из условий теплообмена, $K_{op} = 250 \text{ Вт}/(m^2 \cdot K)$.

Результаты расчета по формуле (26):

$$F_{op} = \frac{1402530}{250 \cdot 27,5}$$

Принимаем к рассмотрению кожухотрубчатый теплообменник.

Таблица 9 – Характеристика принятого на производстве в качестве реактора кожухотрубчатого теплообменника

Поверхность теплообмена, м ²	710
Диаметр кожуха, мм	1800
Диаметр трубок, мм	38·3
Число трубок, штук	1080
Длина трубок, мм	6500

Выполним уточняющий расчет коэффициента теплопередачи, который находится по формуле (27):

$$K = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_1} + \sum r_{cm} + \frac{1}{\alpha_2}} \quad (27)$$

где α_1, α_2 – коэффициенты теплопередачи от газовой смеси к стенке трубы от стенки трубы к кипящему конденсату, Вт/(м²·К);

$\sum r_{cm}$ – сумма термических сопротивлений всех слоев, из которых состоит стенка, включая слои загрязнений, м²·К/Вт.

Произведём расчёт коэффициента теплопередачи для трубного пространства. Для этого найдём плотность газовой смеси на выходе из реактора.

Реакционную газовую смесь составляют циклогексан, бензол и водород (н-гептаном и метилциклопентаном пренебрегаем ввиду их малого количества).

Зная свойства чистых компонентов при заданной температуре и давлении, объемный расход составит 9122 м³/ч.

Расчет плотности смеси исходя из данных материального баланса по формуле (28):

$$\rho_{см} = \frac{m_{смеси}}{V_{смеси}} \quad (28)$$

Результаты расчета по формуле (28):

$$\rho_{см} = \frac{5360,25}{9122} = 0,59 \text{ кг/м}^3$$

Рассчитаем среднюю объемную теплоемкость газовой смеси при средней температуре в реакторе равной 415°K. Для этого найдем значения средней удельной теплоемкости для каждого вещества.

Таблица 10 – Теплоемкость газовой смеси

Компонент	Мольная доля, %	$C_{p,431,i}$, Дж/(моль·K)	C_i , кДж/(м ³ ·K)
Циклогексан	16,1	172,33	1,23093
Бензол	0,3	125,3	0,02238
Водород	83,6	29,0	1,08232
			2,33563

Средняя теплоемкость смеси рассчитывается по формуле (29):

Результаты расчета по формуле (29):

$$C_{смеси} = \frac{2335,63}{0,69} = 3401,65 \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{K}}$$

Таблица 11 – Динамическая вязкость компонентов

Компонент	Мольная доля, %	M, кг/кмоль	%об·M/100	$\mu \cdot 10^{-7}$, Па·с
Циклогексан	16,1	84,16	13,5	105
Бензол	0,3	78,11	0,28	116
Водород	83,6	2,02	1,69	117
Итого:			15,47	

Рассчитаем динамическую вязкость реакционной смеси по формуле (30):

$$\frac{M_{\text{смеси}}}{\mu_{\text{смеси}}} = \sum x_i \cdot \frac{M_i}{\mu_i} \quad (30)$$

где x_i – мольная доля i – ого компонента, %;

M_i – молярная масса i – ого компонента, кг/моль;

μ_i – динамическая вязкость i – ого компонента, Па·с.

Результаты расчета по формуле (30):

$$\frac{M_{\text{смеси}}}{\mu_{\text{смеси}}} = \frac{0,161 \cdot 84,16}{105 \cdot 10^{-7}} + \frac{0,03 \cdot 78,11}{116 \cdot 10^{-7}} + \frac{0,836 \cdot 1,69}{117 \cdot 10^{-7}} = 0,14 \cdot 10^7$$

$$\mu_{\text{смеси}} = \frac{15,47}{0,14 \cdot 10^7} = 106,4 \cdot 10^{-7} \text{ Па} \cdot \text{с}$$

Рассчитаем теплоемкость по формуле (31):

$$\lambda_{\text{смеси}} = \frac{C_{\text{смеси}} \cdot \mu_{\text{смеси}}}{Pr} \quad (31)$$

где Pr – критерий Прандтля (для двухатомных газов равен 0,72).

Результаты расчета по формуле (31):

$$\lambda_{\text{смеси}} = \frac{3401,65 \cdot 106,4 \cdot 10^{-7}}{0,72} = 5,03 \cdot 10^{-2} \frac{\text{Вт}}{\text{м} \cdot \text{К}}$$

Рассчитаем количество трубок по формуле (32):

$$\frac{n}{z} = \frac{4 \cdot G}{\pi \cdot d_{\text{вн}} \cdot \mu_{\text{смеси}} \cdot Re_{\text{ор}}} \quad (32)$$

где n – число трубок;

z – число ходов по трубкам, $z = 1$;

G – расход смеси, поступающей в трубки, кг/с;

$d_{\text{вн}}$ – внутренний диаметр трубок, м. Принимаем (по заводским данным) трубки 38х3, т.е.

$$d_{\text{вн}} = 38 - 3 \cdot 2 = 32 \text{ мм} = 0,032 \text{ м}$$

μ - вязкость газовой смеси,

$Re_{\text{оп}}$ -ориентировочное значение критерия Рейнольдса, $Re_{\text{оп}} = 10000$.

Результаты расчета по формуле (32):

$$\frac{n}{1} = \frac{4 \cdot 5873,02}{3600 \cdot 3,14 \cdot 106,4 \cdot 10^{-7} \cdot 0,032 \cdot 10000} = 610 \text{ штук}$$

Рассчитаем площадь сечения трубного пространства по формуле (33):

$$S_{\text{тр}} = 0,785 \cdot d_{\text{вн}}^2 \cdot n$$

Результаты расчета по формуле (33):

$$S_{\text{тр}} = 0,785 \cdot 0,032^2 \cdot 610 = 0,49 \text{ м}^2$$

Рассчитаем линейную скорость газовой смеси в сечении трубного пространства по формуле (34):

$$\omega = \frac{V_{\text{см}}}{S_{\text{тр}}} \quad (34)$$

Результаты расчета по формуле (34):

$$\omega = \frac{2,52}{0,49} = 5,14 \text{ м/с}$$

Критерий Рейнольдса рассчитывается с помощью формулы (35):

$$Re = \frac{\omega \cdot d_{\text{вн}} \cdot \rho_{\text{смеси}}}{\mu_{\text{смеси}}} \quad (35)$$

Результаты расчета по формуле (35):

$$Re = \frac{5,14 \cdot 0,032 \cdot 0,69}{106,4 \cdot 10^{-7}} = 10666,57$$

Так как $Re > 10000$, следовательно, движение турбулентное.

Найдем критерий Нуссельта с помощью формулы (36):

$$Nu = 0,2 \cdot Re^{0,8} \cdot Pr^{0,43} \quad (36)$$

Результаты расчета по формуле (36):

$$Nu = 0,2 \cdot 10666,47^{0,8} \cdot 0,72^{0,43} = 290$$

Коэффициент теплопередачи для трубного пространства считаем по формуле (37):

$$\alpha_1 = \frac{Nu \cdot \lambda}{d_{\text{вн}}} \quad (37)$$

Результаты расчета по формуле (37):

$$\alpha_1 = \frac{290 \cdot 5,03 \cdot 10^{-2}}{0,035} = 416 \frac{\text{Вт}}{\text{м}^2 \cdot \text{К}}$$

Расчет коэффициента теплопередачи для межтрубного пространства.

Рассчитаем эквивалентный диаметр межтрубного пространства по формуле (38):

$$d_{\text{экв}} = \frac{D^2 - n \cdot d^2}{D + n \cdot d} \quad (38)$$

где D – диаметр кожуха, м;

d – наружный диаметр труб, м.

Результаты расчета по формуле (38):

$$d_{\text{экв}} = \frac{1,8^2 - 610 \cdot 0,038^2}{1,8 + 610 \cdot 0,038} = 0,068 \text{ м}$$

В межтрубное пространство подается конденсат с $T = 158^\circ\text{C}$

Теплофизические свойства конденсата представлены в таблице 12.

Таблица 12 – Теплофизические свойства конденсата

ρ , кг/м ³	907
C , Дж/(м ³ ·К)	4339,4
λ , Вт/(м·К)	0,6832
$\mu \cdot 10^{-6}$, Па·с	176,2

Найдём объёмную подачу конденсата по формуле (39):

$$V_{\text{кон}} = \frac{G_k}{\rho_k} \quad (39)$$

где $G_k=1,2$ кг/с - массовый расход конденсата.

Результаты расчета по формуле (39):

$$V_{\text{кон}} = \frac{1,2}{907} = 0,0013 \text{ м}^3/\text{с}$$

Скорость конденсата считаем по формуле (40):

$$\omega_k = \frac{4 \cdot V_k}{\pi \cdot d_3^2} \quad (40)$$

Результаты расчета по формуле (40):

$$\omega_k = \frac{4 \cdot 0,0013}{3,14 \cdot 0,068^2} = 0,36 \text{ м/с}$$

Критерий Рейнольдса для межтрубного пространства считаем по формуле (41):

$$Re = \frac{\omega \cdot d_3 \cdot \rho_{\text{кон}}}{\mu_{\text{кон}}} \quad (41)$$

Результаты расчета по формуле (41):

$$Re = \frac{0,36 \cdot 0,068 \cdot 907}{176,16 \cdot 10^{-6}} = 126040,87$$

Т.е. движение турбулентное.

Критерий Прандтля для межтрубного пространства находим по формуле (42):

$$Pr = \frac{c_{\text{кон}} \cdot \lambda_{\text{кон}}}{\mu_{\text{кон}}} \quad (42)$$

Результаты расчета по формуле (42):

$$Pr = \frac{4339,4 \cdot 0,6832}{176,2 \cdot 10^{-6}} = 1,12$$

Критерий Нуссельта находим с помощью формуле (43):

$$Nu = 0,02 \cdot Re^{0,8} \cdot Pr^{0,43} \quad (43)$$

Результаты расчета по формуле (43):

$$Nu = 0,02 \cdot 126040,87^{0,8} \cdot 1,12^{0,43} = 253,04$$

Коэффициент теплопередачи для межтрубного пространства рассчитывается с помощью формулы (44):

$$a_2 = \frac{Nu \cdot \lambda_{\text{кон}}}{d_3} \quad (44)$$

Результаты расчета по формуле (44):

$$a_2 = \frac{253,04 \cdot 0,6832}{0,068} = 2542,61 \frac{\text{Вт}}{\text{м}^2 \cdot \text{К}}$$

В процессе эксплуатации реактора на его теплопередающей поверхности будут откладываться загрязнения, которые ухудшают процесс передачи теплоты.

Сумма термических сопротивлений стенки с учетом слоев загрязнений с обеих сторон рассчитывается по формуле (45):

$$\sum r_{\text{ст}} = r_1 + r_2 + r_3 \quad (45)$$

Результаты расчета по формуле (45):

$$\sum r_{\text{ст}} = \frac{1}{11600} + \frac{0,003}{17,5} + \frac{1}{5800} = 0,00043 \frac{\text{К} \cdot \text{м}^2}{\text{Вт}}$$

где 11600 и 5800 – теплопроводность загрязнений стенок со стороны органических паров и водяного пара соответственно, $\text{м}^2 \cdot \text{К} / \text{Вт}$;

0,003 – толщина трубки, м;

17,5 – теплопроводность нержавеющей стали, $\text{Вт} / (\text{м}^2 \cdot \text{К})$.

Коэффициент теплопередачи для реактора находим по формуле (46):

$$K = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_1} + \sum r_{\text{ст}} + \frac{1}{\alpha_2}} \quad (46)$$

Результаты расчета по формуле (46):

$$K = \frac{1}{\frac{1}{416,0} + 0,00043 + \frac{1}{2542,61}} = 309,87 \frac{\text{Вт}}{\text{К} \cdot \text{м}^2}$$

Произведём расчёт штуцеров для реактора гидрирования.

Штуцер входа сырья и выхода реакционной смеси.

Рассчитаем диаметр штуцера по формуле (47):

$$D_{\text{сырья}} = \sqrt{\frac{4 \cdot V_{\text{см}}}{\pi \cdot \omega}} \quad (47)$$

Задаем скорость $\omega = 25 \text{ м/с}$.

Результаты расчета по формуле (47):

$$D_{\text{сырья}} = \sqrt{\frac{4 \cdot 1,72}{3,14 \cdot 25}} = 0,29 \text{ м}$$

Принимаем стандартный диаметр штуцера для трубного пространства
 $D_{\text{сырья}} = 300$ мм.

Штуцер подачи конденсата.

Задаем скорость $\omega = 0,5$ м/с.

Дополнительный расчет по формуле (47):

$$D_{\text{кон}} = \sqrt{\frac{4 \cdot 0,011}{3,14 \cdot 0,5}} = 0,18 \text{ м}$$

Принимаем к установке стандартный диаметр штуцера $D_{\text{кон}} = 200$ мм.

Штуцер выхода реакционного пара

Задаем скорость $\omega = 10$ м/с.

Дополнительный расчет по формуле (47):

$$D_{\text{пара}} = \sqrt{\frac{4 \cdot 0,32}{3,14 \cdot 10}} = 0,168 \text{ м}$$

Принимаем к установке стандартный диаметр штуцера выхода пара

$D_{\text{пара}} = 200$ мм.

Рассчитаем необходимый объём загружаемого катализатора.

Рассчитаем объём трубного пространства по формуле (48):

$$V_{\text{труб}} = S_{\text{труб}} \cdot L_{\text{труб}}$$

где $L=6$ м – стандартная длина трубок, м;

$S_{\text{тр}}$ – площадь поперечного сечения трубного пространства, м².

Площадь поперечного сечения трубного пространства рассчитывается по формуле (49):

$$S_{\text{труб}} = 0,785 \cdot d_{\text{вн}}^2 \cdot n \quad (49)$$

Результаты расчета по формуле (49):

$$S_{\text{труб}} = 0,785 \cdot 0,0032^2 \cdot 1080 = 0,868 \text{ м}^2$$

Результаты расчета по формуле (48):

$$V_{\text{труб}} = 0,868 \cdot 6 = 5,64 \text{ м}^3$$

Принимаем степень разбавления катализатора керамическим разбавителем 1:1,5, следовательно, 2,25 м³ составляет никелевый катализатор, и 3,375 м³ составляет керамический разбавитель, что соответствует рекомендациям по загрузке катализатора.

Принимаем объемную скорость в расчете на жидкий бензол $w_{об} = 0,8 \text{ ч}^{-1}$, тогда объем катализатора, обеспечивающий должную производительность, по формуле (50):

$$V_{kat} = \frac{G(\text{Бл})}{\rho_{бен}} \cdot \omega \quad (50)$$

Результаты расчета по формуле (50):

$$V_{kat} = \frac{5215,3}{880} \cdot 0,8 = 4,74 \text{ м}^3$$

где 880 кг/м³ – плотность бензола.

На основании расчёта принимаем к установке реактор гидрирования, представляющий собой вертикальный цилиндрический трубчатый аппарат. Диаметр 1800 мм, высота 9030 мм, поверхность теплообмена 710 м².

3.4 Технологический расчёт абсорбера

Выполним расчёт основных параметров насадочного плёночного абсорбера (расход абсорбента, содержание ЦГ в абсорбенте на выходе, диаметр и высоту колонны)

Расчёт выполнен с использованием источника [11]

Исходные данные для расчёта представлены в таблицах 13 и 14.

Таблица 13 – Данные из предлагаемого материального баланса

	Кг/ч	Моль/ч	м ³ /ч
Циклогексан	28,27	0,34	7,54
Водород	99,04	16,51	369,75
Азот	0,72	0,05	1,15
Итого	128,03	16,9	378,44

Таблица 14 – Данные для расчёта абсорбера

Начальная концентрация ЦГ в абсорбенте \bar{x}_H , масс.%	0
Начальная концентрация ЦГ в смеси \bar{y}_H , масс.%	22,08
Конечная концентрация ЦГ в смеси, \bar{y}_K , масс.%	2,00
Количество перерабатываемой смеси V , м ³ /с	0,11
Давление абсорбции P , кПа	150
Температура абсорбции t , °С	30
Избыток абсорбента ε	1,3

Определение количества поглощаемого циклогексана.

Объём перерабатываемой смеси в м³/ч переведём в м³/с:

$$V = \frac{378,44}{3600} = 0,11 \text{ м}^3/\text{с}$$

Начальную концентрацию ЦГ в газовой смеси определим по формуле (51):

$$y_H = \frac{\frac{\bar{y}_H}{M_{\text{ЦГ}}}}{\frac{\bar{y}_H}{M_{\text{ЦГ}}} + \frac{100 - \bar{y}_H}{M_{\text{смеси}}}} \quad (51)$$

где \bar{y}_H – начальная концентрация ЦГ в смеси, масс.%;

$M_{\text{смеси}}$ – молекулярная масса смеси, кг/моль.

Результаты расчета по формуле (51):

$$y_H = \frac{\frac{22,08}{84}}{\frac{22,08}{84} + \frac{100 - 22,08}{7,58}} = 0,025 \frac{\text{кмольЦГ}}{\text{кмоль смеси}}$$

Коэффициент извлечения ЦГ рассчитывается по формуле (52):

$$\alpha = \frac{\bar{y}_H - \bar{y}_K}{\bar{y}_H} \quad (52)$$

где \bar{y}_K – конечная концентрация ЦГ в смеси масс.%;

Результаты расчета по формуле (52):

$$\alpha = \frac{22,08 - 2}{22,08} = 0,91$$

Тогда количество поглощаемого ЦГ по формуле равно:

$$G_{\text{ЦГ}} = \frac{0,11 \cdot 0,025 \cdot 84 \cdot 0,91}{22,4} = 0,034, \frac{\text{кг}}{\text{с}}$$

Определение расхода абсорбента

Расход абсорбента определяется по формуле (53):

$$L = \frac{G_{\text{ЦГ}} \cdot \varepsilon}{\overline{X_K^*} - \overline{X_H}} \quad (53)$$

«где ε – избыток абсорбента;

$\overline{X_H}$ – начальная концентрация ЦГ в абсорбенте;

$\overline{X_K^*}$ – конечная концентрация ЦГ в абсорбенте» [11].

Конечную концентрацию ЦГ в абсорбенте определим выражением (54):

$$\overline{X_K^*} = \frac{M_{\text{ЦГ}} \cdot x_K^*}{M_{\text{абс}} \cdot (1 - x_K^*)} \quad (54)$$

где x_K^* – мольная доля ЦГ в абсорбенте, равновесная с начальной концентрацией ЦГ в газовой фазе, кмоль ЦГ/кмоль (ЦГ + ЦГ-ол+ ЦГ-он).

Мольная доля ЦГ в абсорбенте определяется по формуле (55):

$$x_K^* = \frac{y_H \cdot P}{K} \quad (55)$$

где K – коэффициент Генри, кПа;

P – давление абсорбции, кПа.

«Определить коэффициент Генри можно по данным этого пособия» [11].

Для ЦГ при температуре равной 30°C коэффициент Генри $K = 290000$ мм рт. ст. и 39000 кПа.

Первоначально определяем равновесную мольную долю ЦГ в абсорбенте по формуле (55):

$$x_K^* = \frac{0,025 \cdot 150}{39000} = 9,62 \cdot 10^{-3} \frac{\text{кмоль ЦГ}}{\text{кмоль (ЦГ + ЦГол + ЦГон)}}$$

Далее определяем конечную равновесную концентрацию ЦГ в абсорбенте по выражению (54):

$$\overline{X_K}^* = \frac{84 \cdot 9,62 \cdot 10^{-3}}{99 \cdot (1 - 9,62 \cdot 10^{-3})} = 0,0082, \frac{\text{кг ЦГ}}{\text{кг абс.}}$$

Затем определяем расход абсорбента по формуле (56):

$$L = \frac{G_{\text{ЦГ}} \cdot \varepsilon}{\overline{X_K}^* - \overline{X_H}} \quad (56)$$

где L – расход абсорбента, кг/с.

Результаты расчета по формуле (56):

$$L = \frac{0,034 \cdot 1,3}{0,82} = 0,05 \frac{\text{кг}}{\text{с}}$$

Действительная концентрация ЦГ в абсорбенте по формуле 57:

$$\overline{X_K} = \frac{G_{\text{CO}_2}}{L} \quad (57)$$

где $\overline{X_K}$ – действительная концентрация ЦГ в абсорбенте на выходе.

Результаты расчета по формуле (57):

$$\overline{X_K} = \frac{0,09}{30} = 0,003 \frac{\text{кг ЦГ}}{\text{кг абс.}}$$

Диаметр абсорбера можно вычислить по формуле (58):

$$D'_k = \sqrt{\frac{4 \cdot V'}{\pi \cdot w}} \quad (58)$$

где D'_k – диаметр абсорбера, м;

w – рабочая скорость газа, равна 0,3 м/с;

V' - расход смеси при рабочих условиях.

Расход смеси при рабочих условиях рассчитывали по формуле (59):

$$V' = V \cdot \frac{P_0 \cdot T}{P \cdot T_0} \quad (59)$$

Результаты расчет по формуле (59):

$$V' = 0,11 \cdot \frac{101300 \cdot 308}{15000 \cdot 273} = 0,84 \frac{\text{м}^3}{\text{с}}$$

Результаты расчет по формуле (58):

$$D'_k = \sqrt{\frac{4 \cdot 0,84}{3,14 \cdot 0,3}} = 1,86, \text{ м.}$$

«По каталогу данному в пособии принимаем стандартную колонну диаметром подходящей к посчитанной» [11].

$$D'_k = 2000 \text{ мм.}$$

Определение высоты насадки и высоты всего абсорбера

Подставляем значения в формулу (60) и определяем высоту насадки:

$$H_H = \frac{G_{CO_2}}{M_{CO_2} \cdot S_K \cdot \sigma \cdot K_{\Delta P} \cdot \Delta P_{cp}} \quad (60)$$

где $S_K = 0,095 \text{ м}^2$, площадь сечения;

$\sigma = 350 \text{ м}^{-1}$, удельная поверхность;

$K_{\Delta P} = 5 \cdot 10^{-8}$, коэффициент массопередачи;

$\Delta P_{cp} = 45,5 \text{ кПа}$, средняя движущая сила абсорбции.

Результаты расчета по формуле (60):

$$H_H = \frac{0,034}{84 \cdot 0,095 \cdot 350 \cdot 5 \cdot 10^{-8} \cdot 45,5} = 5,4 \text{ м}$$

Высоту абсорбера в целом вычисляем по формуле (61):

$$H_K = H_H + h_H + h_B + \left(\frac{H_H}{3 \cdot D_K} - 1 \right) \cdot h_p \quad (61)$$

«где h_H – высота нижней части абсорбера равная 2 м;

h_B – высота верхней части абсорбера равная 1 м;

h_p – высота разрыва равная 0,4, м» [11].

Результаты расчета по формуле (61):

$$H_K = 5,4 + 2 + 1 + \left(\frac{5,4}{3 \cdot 2} - 1 \right) \cdot 0,4 = 8,4 \text{ м.}$$

Материальный баланс абсорбера

Расход абсорбента составляет 0,05 кг/с, переведем его в кг/ч:

$$0,05 \cdot 3600 = 180,00 \text{ кг/ч}$$

Начальная масса циклогексана в отдувочных газах составляет 28,27 кг/ч.

Масса ЦГ в отдувочных газах после абсорбции составит 2,1 кг/ч.

Отсюда масса извлеченного абсорбентом циклогексана:

$$28,27 - 2,1 = 26,17 \text{ кг/ч}$$

Все данные сводятся в таблицу 15.

Таблица 15 – Материальный баланс абсорбера.

Приход			Расход		
Наименование	Кг/ч	%масс.	Наименование	Кг/ч	%масс.
Отдувочные газы:	128,03	100	Отдувочные газы:	101,86	100
Циклогексан	28,27	22,08	Циклогексан	2,1	2,00
Водород	99,04	77,36	Водород	99,04	97,23
Азот	0,72	0,56	Азот	0,72	0,77
Ненасыщенный абсорбент:	180,00	100	Насыщенный абсорбент:	206,17	100
Циклогексанол + циклогексанон			Циклогексанол + циклогексанон	180,00	87,31
			Циклогексан	26,17	12,69
Итого	308,03		Итого	308,03	

Вывод по третьей главе: произведены расчеты материального и теплового баланса, расчет реактора на повышенную производительность и конверсию. Так же рассчитан насадочный пленочный абсорбер, как дополнительный агрегат для улавливания остатков циклогексана из отдувочных газов, что уменьшает потери производства.

Заключение

В выпускной квалификационной работе был изучен процесс получения циклогексана методом гидрирования бензола.

Проанализированы физико-химические свойства протекания реакции, основы процесса гидрирования; анализ сырья и основного продукта.

Выполнена сравнительная характеристика патентной документации. И катализаторов, обоснован выбор оптимального катализатора для максимального выхода продукта в реакции.

Представлены данные по аналитическому контролю и разработано технологическое предложение по оптимизации процесса при помощи добавления насадочного абсорбера, в целях улавливания остатков циклогексана из отдувочных газов.

В выпускной квалификационной работе был изучен процесс получения циклогексана методом гидрирования бензола.

Представлена технологическая схема процесса получения циклогексана, модернизированная при помощи добавления насадочного абсорбера, в целях улавливания остатков циклогексана из отдувочных газов.

Были рассчитаны материальный и тепловой балансы и реактор гидрирования, на повышенную производительность, которая достигалась за счёт платинового катализатора. Определено количество циклогексана в отдувочных газах, которые уходят на факел.

Произведён расчёт насадочного плёночного абсорбера для извлечения циклогексана из газов. Рассчитано количество поглощаемого циклогексана, расход абсорбента, диаметр и высота колонны.

Список используемой литературы и используемых источников

1. 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.
2. Багатуров С.А. Основы теории и расчёта перегонки и ректификации. Л.:Химия. 1974. – 440 с.
3. ГОСТ 14198-78. Циклогексан технический. Технические условия.
4. ГОСТ 8448-78. Бензол каменноугольный и сланцевый. Технические условия.
5. ГОСТ 9572-93. Бензол нефтяной. Технические условия.
6. Гутник С.П., Сосонко В.Е., Гутман В.Д. Расчеты по технологии органического синтеза. - М.: Химия, 1988. – 292 с.
7. Евзарихин Е.И., Любарский Г.Д. Кинетика и катализ №6, 1966. с.1085-1088.
8. Евразийский патент № 020737.А. Хасан, И. Боргхерзадех, Р.Г. Энтони, Г Босинге. Система и способ получения циклогексана. Публ. 10.01.2015.
9. Киприанов, А. И. Расчет абсорбционных установок: методические указания по курсовому проектированию для студентов химико-технологического факультета (специальности 0903, 0904) / А. И. Киприанов, Б. Н. Лебедев. – Л.: ЛТА, 2018. – 42 с.
10. Крылов В.О., Навалихина Д.М. Гетерогенные катализаторы гидрирования /В.О. Крылов [и др.] // Журнал «Успехи химии», - М.: 1998. - 67 (7). - С. 587 - 616.
11. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза: учеб. / Н.Н Лебедев. – 3-е изд. Перераб. – М.: Химия, 1988. – 589 с.

12. Лебедев Н.Н., Манаков М.Н., Швец В.Ф. Теория химических процессов основного органического и нефтехимического синтеза. М.: Химия, 1984. – 375 с.
13. Орочко Д.И., Сулимов А.Д., Осипов Л.Н. Гидрогенизационные процессы внефтепереработке. - М.: Химия, 1971 г., с.321.
14. Основные процессы и аппараты химической технологии. Пособие по курсовому проектированию/Г.С. Борисов, В.П. Брыков, Ю.И. Дытнерский и др. Под ред Ю.И. Дытнерского, 2-е изд., перераб. и дополн. М.: Химия, 1991. -496 с.
15. Основы проектирования оборудования предприятий органического синтеза: Учебное пособие/ И.Л. Глазко, О.П. Гурьянова, Ю.А.Дружинина, С.В.Леванова; Самар. гос. техн. ун-т. Самара, 2007. 138 с.
16. 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.
17. Патент РФ № 2391326. Рю Дж. Юн. Гидрирование ароматических соединений. Публ. 10.06.2010.
18. Патент РФ № 2400463. Капустин В. М., Шуверов В. М., Забелинская Е. Н.и др. Способ гидрирования бензола. Публ. 27.09.2010
19. Постоянный технологический регламент ТР-22А получения циклогексанона цеха № 22 (отделение гидрирования бензола и фенола) производства капролактама ОАО «КуйбышевАзот», 2007. - 273 с.
20. Производство капролактама. Под ред. В.И. Овчинникова и В.Р. Ручинского – М.: Химия, 1977. – 264 с.
21. Производство капролактама. Под ред. В.И.Овчинникова и В.Р.Ручинского– М.: Химия, 1977. – 264 с.
22. Справочник нефтехимика. / С.К. Огородников. В 2-х т. - Л.: Химия, 1978. -1 т. 496 с., 2 т. 592 с.
23. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей// Н. Б.Варгафтик – М.: «Наука», 1972, 301 с.

24. Филиппов В.В. Теплообмен в химической технологии. Теория. Основы проектирования: учебн. пособие – Самара, СамГТУ, 2014, 197 с. ISBN 978-5-7964-1750-8. 4
25. Черный И.Р. Производство сырья для нефтехимических синтезов. - М.:Химия, 1983, с.229. Н. 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.
26. Н.Л. 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.
27. 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.
28. US Patent № 4731496. Hui et al. Process for the hydrogenation of benzene to cyclohexane. Chinese Petroleum Corporation. Publ.15.03.1988.
29. US Patent № 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.