**实验报告**

专业： 化学工程与工艺

姓名： 虞

学号： 320

日期： 2023.3.24

地点： 化2

课程名称： 化工专业实验 实验名称： 乙苯脱氢制苯乙烯实验

同组学生姓名： 沈、张、梁

1. **实验背景**

苯乙烯发现于1839年，1930年美国道化学公司首创由乙苯热脱氢制苯乙烯技术，1937年美国陶氏化学公司和德国巴斯夫公司同时实现了乙苯脱氢制苯乙烯的工业化生产，为现代的苯乙烯大规模生产奠定了基础。长期以来乙苯脱氢法一直是苯乙烯的主要生产方法，而且延续至今。进入20世纪70年代后，以节省原料、降低能耗为目标，对老工艺进行了改革，又相继出现了苯乙烯联产环氧丙烷的Halcon乙苯共氧化法及UOP的styro—plus选择脱氢新工艺。

苯乙烯现世界上苯乙烯生产路线主要有3条。(a)乙苯催化脱氢，即以乙苯为原料，借助催化剂，采用多床绝热或管式等温反应器，在蒸汽存在下脱氢而成苯乙烯；(b)丙烯与乙苯过氧化制取环氧丙烷(PO)及苯乙烯；(c)从蒸汽裂解汽油中抽提蒸馏回收苯乙烯。现世界上 90％苯乙烯都是通过 乙烯和苯烷基化法生产乙苯，而乙苯再催化脱氢生产的；脱氢又包括乙苯催化脱氢及乙苯氧化脱氢两种工艺。目前国内生产企业主要采用第一条生产路线。

**二、实验目的**

1.了解固定床催化反应器装置的基本流程；

2.掌握以乙苯为原料，氧化铁系催化剂，在固定床单管反应器制备苯乙烯的过程。

3.学会实验操作流程与稳定工艺条件的方法；

4.掌握乙苯脱氢操作条件对产物收率的影响；

# 5.练习、掌握色谱分析方法。

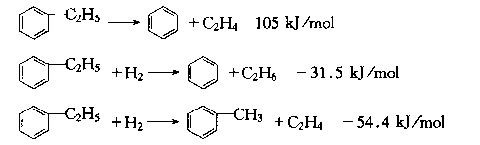
# 三、实验原理

## 1.本实验的主副反应

主反应：



副反应：



在水蒸气存在的条件下，还可能发生下列反应：



此外，还有部分芳烃脱氢缩合、聚合物以及焦油和碳生成。这些连串副反应的发生不仅使反应的选择性下降，而且极易使催化剂表面结焦进而导致活性下降。

## 2.影响本反应的因素

### （1）温度的影响

乙苯脱氢反应为吸热反应，△H0>0，从平衡常数与温度的关系式可知，提高温度可增大平衡常数，从而提高脱氢反应的平衡转化率。但是温度过高副反应增加，使苯乙烯选择性下降，能耗增大，设备材质要求增加，故应控制适应的反应温度。

### （2）压力的影响

乙苯脱氢为体积增加的反应，从平衡常数与压力的关系式可知，当△γ>0时，降低总压P总可使Kn增大，从而增加了反应的平衡转化率，故降低压力有利于平衡向脱氢方向移动。实验中加入惰性气体或减压条件下进行，通常均使用水蒸气作稀释剂，它可降低乙苯的分压，以提高平衡转化率。水蒸气的加入还可向脱氢反应提供部分热量，使反应温度比较稳定，能使反应产物迅速脱离催化剂表面，有利于反应向苯乙烯方向进行；同时有利于烧掉催化剂表面的积碳。但水蒸气增大到一定程度后，转化率提高并不显著，因此适宜的用量为：水/乙苯＝1.2～2.6：1（质量比）。

### （3）空速的影响

乙苯脱氢反应中的副反应和连串副反应，随着接触时间的增大而增大，产物苯乙烯的选择性会下降，催化剂的最佳活性与适宜的空速及反应温度有关，本实验乙苯的液空速以0.6～1h-1为宜。

### （4）催化剂

乙苯脱氢技术的关键是选择催化剂。此反应的催化剂种类颇多，其中铁系催化剂是应用最广的一种。以氧化铁为主，添加铬、钾助催化剂，可使乙苯的转化率达到40％，选择性90％。在应用中，催化剂的形状对反应收率有很大影响。小粒径、低表面积、星形、十字形截面等异形催化剂有利于提高选择性。本实验采用氧化铁系催化剂其组成为：Fe2O3-CuO-K2O3-CeO2。

## 四、实验装置与仪器

## 1.实验装置流程图



图1 乙苯脱氢实验装置工艺流程图

说明：1——过滤器；2——球阀；3——稳压阀；4——质量流量计；5——截止阀；6——蠕动泵；7——电子天平；8——单向阀；9——预热器；10——反应炉；11——冷凝器；12——气液分离器；13——湿式气体流量计。VA01——进气球阀；VA02——稳压阀；VA03——流量计前球阀；VA04——流量计后球阀；VA05——旁路截止阀；VA06——反应器进气阀；VA07——溶剂清洗阀；VA08——预留进气口阀门；VA09——耐高温出气截止阀；VA10——预留接口阀；VA11——放净球阀；PI01——进气压力（表）；PI02——反应压力（表）；PI03——反应压力（电脑远传）；TI01——预热炉温度显示；TI02～TI06——反应器温度显示；TIC01——预热炉温度控制；TIC02——反应炉上段温度控制；TIC03——反应炉中段温度控制；TIC04——反应炉下段温度控制。

该反应系统由两大部分组成：第一部分为工艺设备，包括质量流量计、蠕动泵、电子天平、预热器、反应器、冷凝器、气液分离器、湿式流量计、阀门管路等。第二部分为电控系统，包括工控主机、温度模块、电源模块等主要部件，实现温度显示、温度定值控制、温度程序控制、气体流量显示、气体流量控制等功能。

1. **实验所需药品及仪器**
2. **药品** 乙苯（分析纯）、纯净水、氮气（钢瓶）

（2）**实验器具** 电子天平、气相色谱仪、量筒、烧杯、分液漏斗、色谱取样管

# 五、实验步骤

## 1.反应阶段

开始升温，控制预热器温度在200℃，反应器升温至200℃，启动水加料泵，控制泵转速10转/分钟，反应器升温至500℃，启动乙苯加料泵，按水：乙苯＝2：1（体积比）调节流量，控制乙苯转速约5转/分钟。反应温度分别控制在500℃、540℃、580℃、620℃，考查不同温度下反应物的转化率与产品的收率。

## 2.取样

在每个反应条件下稳定30分钟（注意：每次开始计时前，先从气液分离器下部放净液相产品）后，从气液分离器下部取样品。取样时用分液漏斗分去水相，分别称量油相及水相重量，以便进行物料恒算。

## 3.检测分析

用注射器取烃层液样品，进样至气相色谱仪中测定产物组成。计算各组分的百分含量、原料的转化率、产物的收率。

## 4.实验结束

反应完毕后停止加乙苯原料，继续通水维持30～60分钟（清除催化剂上的焦状物，使之再生后待用），关闭反应加热炉，当反应器温度降至300℃以下后，关闭水蠕动泵，再关闭预热炉，最后关闭水、电，打扫卫生后报告装置负责人。

**六、实验数据与现象记录**

**现象记录：**

在反应过程中，可以看到装有水和乙苯的瓶下的电子天平的读数一直在变小，说明通过蠕动泵成功将液体打入反应器中。在分液漏斗中可以看到有液体滴入且有明显分层。在反应加热温度设置改变的时候，反应器温度变化从剧烈到缓慢，最后平稳达到设定温度。在色谱分析过程中，在大约4.2min与4.9min时均有较为明显的峰出现。

**实验数据：**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 反应时间（min） | 温度 | | 原料加入量，g | | | | 烃液层重量（g） | 烃液层体积（ml） |
| 汽化器温度（℃） | 反应器温度（℃） | 乙苯 | | 水 | |
| 始 | 终 | 始 | 终 |
| 30 | 200 | 500 | -0.85 | -41.58 | -49.41 | -115.91 | 39.360 | 45.0 |
| 30 | 200 | 540 | -41.58 | -84.05 | 7.96 | -53.13 | 40.235 | 46.7 |
| 30 | 200 | 580 | -82.37 | -125.79 | 168.39 | 107.52 | 39.323 | 45.8 |
| 30 | 200 | 620 | -125.75 | -167.24 | 90.85 | 28.14 | 41.347 | 47.9 |

**六、实验数据处理及问题回答**

查相关数据可知，水的沸点在常压下为100℃，甲苯为111℃，乙苯为136℃，苯乙烯为146℃。通过非极性柱进行色谱分析，沸点越大越后出峰。（色谱图表见附页）

1. **实验数据处理**

1、反应温度500℃，参考图表15-56-25 Sample-0001：较为明显的峰为保留时间4.27min，应为乙苯，保留时间为4.95min的峰应为苯乙烯。

其中，苯乙烯占0.61%，乙苯占99.32%，则生成产物苯乙烯

原料乙苯的加入量

原料乙苯的消耗量

乙苯的转化率：

苯乙烯的选择性：

苯乙烯的收率

2、反应温度540℃，参考图表16-49-33 Sample-0004：较为明显的峰为保留时间4.15min，应为乙苯，保留时间为4.85min的峰应为苯乙烯。

其中，苯乙烯占4.13%，乙苯占95.75%，则生成产物苯乙烯

原料乙苯的加入量

原料乙苯的消耗量

乙苯的转化率：

苯乙烯的选择性：

苯乙烯的收率

3、反应温度580℃，参考图表17-02-32 Sample-0005：较为明显的峰为保留时间4.25min，应为乙苯，保留时间为4.90min的峰应为苯乙烯。

其中，苯乙烯占7.52%，乙苯占92.24%，则生成产物苯乙烯

原料乙苯的加入量

原料乙苯的消耗量

乙苯的转化率：

苯乙烯的选择性：

苯乙烯的收率

4、反应温度620℃，参考图表17-42-37 Sample-0006：较为明显的峰为保留时间4.28min，应为乙苯，保留时间为4.96min的峰应为苯乙烯。

其中，苯乙烯占17.88%，乙苯占81.64%，则生成产物苯乙烯

原料乙苯的加入量

原料乙苯的消耗量

乙苯的转化率：

苯乙烯的选择性：

苯乙烯的收率

1. **实验结果分析与讨论**

在500℃条件下，乙苯转化率为0.6801%，苯乙烯选择性为88.32%，收率为0.6007%；在540℃条件下，乙苯转化率为4.250%，苯乙烯选择性为93.84%，收率为3.988%；在580℃条件下，乙苯转化率为7.759%，苯乙烯选择性为89.47%，收率为6.942%；在620℃条件下，乙苯转化率为18.36%，苯乙烯选择性为98.93%，收率为18.16%。

综合以上数据，可以看出，在500~620℃范围内，随着温度升高，乙苯转化率上升；苯乙烯选择性与温度的关系不明确，但总体来讲保持在88%～99%范围之内；两者相乘，可以得到苯乙烯的收率随着温度的升高上升。在这四个温度中，620℃是实验较为合适的温度，与实验原理中所给的适宜反应温度存在一定程度的偏差，但偏差不大。可能原因是实际生产与实验室的规模不一样，造成生产效果存在一定差别，最适温度也不一样。

实验数据存在误差的原因包括：（1）读取乙苯读数和取产品的时间不一样，也无法保证在收集产品的时候所有的样品都进入了烧杯，管壁与分液漏斗，以及催化剂会吸附了一部分的料液，产生误差；（2）读取乙苯加入量的始终点与反应开始停止的始终点存在不一致的情况，读取的数据并非加入反应体系中乙苯的量；（3）反应器温度并非严格在设定温度，而是从上一个温度梯度开始加热，到设定温度附近上下波动。（4）测量过程中烧杯中上一次液体的残留。

实验收率不高的原因：（1）冷却水可能温度太低造成结冰，影响制冷效率；（2）乙苯量较大，造成大量乙苯未能完全反应；（3）预热器温度太低，大量水与乙苯没完全汽化就进入了反应体系中，造成乙苯不易与催化剂发生反应，水的分压太小，不利于反应正向进行。

1. **思考题**
2. **该反应是吸热还是放热，如何判断？如果是吸热，则升高温度对反应是否有利？是不是越高越好？**

答：因为温度升高后乙苯的转化率和苯乙烯的收率均变大，由吸热反应转化率随温度升高而增大可知该反应吸热；从热力学角度上来看，温度越高，主反应正向进行，越有利于生成苯乙烯，但一方面，温度过大，在提升主反应反应速率的同时也会使得副反应加快，使得副产物增多，另外一方面，温度如果超过催化剂的适用温度，容易造成催化剂失活、结焦等问题，影响产率；同时反应温度越高，就需要消耗更多能源，导致费用增大。

1. **对本反应而言，体积增大还是减小？加压对反应有利吗﹖为什么要加入蒸馏水？可以用自来水吗？**

答：反应压力对于给定的反应温度和水与乙苯的比例，乙苯的转化率随着乙苯分压的降低而显著增加。体积增大后，乙苯分压减小，对反应有利。加压对反应不利，一方面，苯乙烯是容易聚合的物质。反应压力高，将有利于苯乙烯自聚，生成对装置正常运转十分不利的聚合物，它会造成管道、设备的堵塞。另外一方面，加压对于分子数增多的反应也不有利。

加入水蒸汽可以减少乙苯分压，促使反应正向进行；同时，水蒸汽可与催化剂上生成的碳发生反应，起到减少催化剂表面结焦，有利于延长催化剂寿命。

不能用自来水，一方面，自来水中含有微量金属离子和氯离子，容易与催化剂发生反应导致催化剂中毒失效，另外一方面，自来水有一定导电性，对于较细的流体管道来说容易造成电化学腐蚀，引起堵塞。

1. **在本实验中你认为哪几种产物常温下是液体？哪几种产物常温下是气体？如何分析？**

答：在本实验中，生成的苯乙烯、苯、甲苯等在常温下是液体；氢气、二氧化碳、乙烯、乙烷等在常温下是气体。常温下是液体的，会在冷凝器中冷却，通过分液漏斗收集上层（密度较低），通过气相色谱或者其他的方法诸如液相色谱、红外光谱等方法均可进行分析；气体产物可以收集产品的气体组分，通过降温测量露点、红外光谱等方式也可进行分析。