Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования

«Южно-Уральский государственный университет»

(национальный исследовательский университет)

Институт «Естественных и точных наук» Кафедра «Экология и химическая технология» Направление 18.03.01 «Химическая технология»

КУРСОВАЯ РАБОТА

по дисциплине «Общая химическая технология» Производство этилбензола и диэтилбензола

Проверил, к.х.н., доцент кафедры

Т.В. Варламова

2024 г.

Автор работы,

студент группы ЕТ-333

И.И.Гайфуллин

2024 г.

Курсовая работа защищена с оценкой

Т.В. Варламова

К.А. Якунина

К.Р. Смолякова

2024 г.

Челябинск 2024

**АННОТАЦИЯ**

Гайфуллин И.И.. курсовая работа на тему «Производство этилбензола и диэтилбензола» по дисциплине «Общая химическая технология» Челябинск: ЮУрГУ, ЕТ-333, 35с., 7табл., 4рис., библиогр. Список 8 наим.

Цель работы – ознакомиться производством этилбензола и диэтилбензола, выявление потенциальных возможностей для модернизации установки алкилирования и ее отдельных узлов.

Рассмотрены физико-химические свойства этилбензола и диэтилбензола, основы процесса алкилирования бензола этиленом, технологическая схема производства

В ходе выполнения работы проведены расчёты материального и теплового балансов процесса алкилирования бензола.

**ОГЛАВЛЕНИЕ**

[ВВЕДЕНИЕ 4](#_Toc168375980)

[1 СВОЙСТВА ЭТИЛБЕНЗОЛА И ДИЭТИЛДЕНЗОЛА 5](#_Toc168375981)

[1.1 Физико-химические свойства этилбензола 5](#_Toc168375982)

[1.2 Физико-химические свойства диэтилбензола 6](#_Toc168375983)

[1.3 Применение этилбензола и диэтилбензола в промышленности 8](#_Toc168375984)

[2 ТЕХНИЧЕСКИЕ ТРЕБОВАНИЯ 9](#_Toc168375985)

[3 СЫРЬЕ 11](#_Toc168375986)

[3.1 Сырьевая база производства алкилированных бензолов 11](#_Toc168375987)

[3.2 Требования к сырью 11](#_Toc168375988)

[4 ТЕХНОЛОГИЯ И АППАРАТУРНОЕ ОФОРМЛЕНИЕ АЛКИЛБЕНЗОЛОВ 14](#_Toc168375989)

[5 ВОПРОСЫ ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ 21](#_Toc168375990)

[5.1 Нефтеперерабатывающие заводы как источник загрязнения среды 21](#_Toc168375991)

[5.2 Производственные сточные воды на 22](#_Toc168375992)

[6 РАСЧЕТНОЕ ЗАДАНИЕ 25](#_Toc168375993)

[ЗАКЛЮЧЕНИЕ 34](#_Toc168375994)

[БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК 35](#_Toc168375995)

# ВВЕДЕНИЕ

В России, динамично развивающиеся нефтехимические предприятия, получают этилбензол и диэтилбензол путем алкилирования бензола этиленом. Органическое вещества класса ароматических углеводородов являются необходимым сырьем в производстве стирола (используется более 99 % всего выпускаемого этилбензола для получения стирола).

В России насчитывается 4 предприятия по выпуску этилбензола:

1. ПАО «Нижнекамснефтехим», объём производства 348 тыс. тонн в год;

2. ОАО «Газпром нефтехим Салават», объём производства 175 тыс. тонн в год;

3. АО «Сибур – Химпром» город Пермь, объём производства 220 тыс. тонн в год; 4. ОАО «Ангарский завод полимеров», объём производства 33 тыс. тонн в год.

В связи с увеличением выпуска стирола в производстве этилбензола необходимы преобразования. Особое внимание надо уделить замене производственному оборудованию, вводить в эксплуатацию установки с высокими экологическими показателями и безопасностью в производстве.

Но, из-за больших затрат на реконструкцию предприятия, этот подход не всегда экономически выгоден. Для повышения эффективности действующих установок стадии алкилирования бензола этиленом в производстве этилбензола на нефтехимических предприятиях уделяется большое внимание их модернизации. Для оптимизации и повышения эффективности процесса разрабатываются способы получения этилбензола, способ контроля ведения процесса получения этилбензола, они защищены авторскими правами и некоторые из них являются одной из основных «коммерческих тайн» химических заводов.

# СВОЙСТВА ЭТИЛБЕНЗОЛА И ДИЭТИЛДЕНЗОЛА

**1.1 Физико-химические свойства этилбензола**

Этилбензол - бесцветная, прозрачная, горючая жидкость с запахом, напоминающим запах бензола. Смешивается с бензолом, толуолом, гексаном, хлороформом, четыреххлористым углеродом и многими другими органическими растворителями. Практически не растворим в воде (0.014% по массе при 15°C).

Обладает свойствами органических соединений. Взаимодействие с галогенами Cl2 и Br2 в газовой фазе при повышенных температурах или при освещении протекает по свободно-радикальному механизму с образованием 1-галогенэтил- и 2-галогенэтилбензолов. При реакции в жидкой фазе образуется набор орто- и пара-замещенных производных. Нитруется этилбензол аналогично толуолу, в результате взаимодействия получаются моно-, ди- и тринитрозамещенныеаддукты.

При окислении этилбензола в зависимости от природы окислителя образуются различные продукты: Так, при действии оксидом хрома(VI) или разбавленной азотной кислотой образуется ацетофенон и бензойная кислота; под действием дихромата натрия при повышенном давлении и температуре 250°C за этилбензол один час превращается в натриевую соль фенилуксусной кислоты с выходом 89%; жидкофа зное окисление кислородом в присутствии ацетата марганца приводит к α-фе нилэтиловому спирту; при окислении кислородом воздуха при 130°C получается гидроперекись. Этилбензол дегидрируется 580-650°C в вакууме в присутствии катализа тора (Fe2O3, промотированный CrO3, либо V2O5, либо KOH), превращаясь в стирол. C6H5CH2CH2 ⇄ C6H5CH=CH2 + H2 Этилбензол содержится в незначительных количествах в сырой нефти и продуктах каталитического риформинга нефтяных фракций, однако в промышленных масштабах его получают путем алкилирования бензола этиле ном.

Реакцию проводят при температуре 400-450°C в присутствии хлорида алюминия AlCl3 в качестве катализатора.

Также стоит отметить, что подавляющее количество всего производимого этилбензола подвергается дальнейшему дегидрированию с целью получения стирола; - как неполярный растворитель, в том числе для красок; - для синтеза α-фенилэтанола, применяемого в парфюмерной промышленности; - ранее использовался в качестве высокооктановой добавки к моторному топливу. В последнее время в этом качестве практически не используется.

Этилбензол содержится в нефти и продуктах коксования углей. Из нефтяных фракций, выкипающих до 360°С, получаются различные виды топлив (бензины, топлива для реактивных и дизельных двигателей), сырьё для нефтехимического синтеза (бензол, этилбензол, ксилолы, этилен, пропилен, бутадиен), растворители и др. В лабораторном органическом синтезе наиболее широко для получения жирноароматических углеводородов путём восстановления соответствующих кетонов применяется реакция Клемменсена.

Например, из ацетофенона с выходом 80% получается этилбензол.

## **1.2 Физико-химические свойства диэтилбензола**

Физические и химические свойства

Физическое состояние (агрегатное состояние), цвет, запах):

Прозрачная жидкость бесцветная или светло-желтого цвета. Запах выраженный, характерный запах ароматических веществ

Параметры, характеризующие основные свойства вещества (материала), в первую очередь опасные:

Температура начала кипения не ниже 181°С

Температура застывания - минус 83,9°С

Плотность при 20°С - 0,860 г/см3.

Растворимость в воде - практически не растворим.

Растворимость в этаноле, бензоле, дизтиловом эфире, ацетоне - хорошая. Растворим в жирах.

Температура вспышки в закрытом тигле - не ниже 56°С

Температура самовоспламенения - не ниже 395°С

Реакционная способность:

Сульфируется, хлорируется, окисляется, нитруется

Таблица 1 –характеристики диэтилбензола технического

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| № | Наименование показателя | Значение |
| 1. | Внешний вид | Прозрачная жидкость, бесцветная |
| 2. | Плотность про 15 С | 0,865 |
| 3. | Фракционный состав:  -начало кипения | 170 |
| -конец кипения | 197 |
| 4. | Массовая доля фактических смол,  мг/100см3 | 0-2,5 |
| 5. | Бензол | Нет |
| 6. | Массовая доля серы, % масс | 0,1 |
| 7. | Октановое число смещения по исследовательскому методу | 115 |

## **1.3 Применение этилбензола и диэтилбензола в промышленности**

Этилбензол применяется в химической и топливной промышленности.

При пропускании паров этилбензола над катализаторами образуется стирол, являющийся сырьём при производстве важных промышленных продуктов — некоторых видов пластмасс, например, полистирола, и синтетических каучуков.

Этилбензол используют также в органическом синтезе, например, для получения ацетофенона жидкофазным каталитическим окислением, как растворитель и компонент высокооктановых бензинов. Этилбензол используется в основном для получения мономера стирола с содержанием более 99%. При содержании менее 1% он используется в качестве растворителя в топливе или в качестве исходного материала для производства других химикатов.

Также стирол является сырьем для производства полимеров, которые широко используются в таких продуктах. как упаковка, кухонная утварь и корпуса электронного оборудования.

Диэтилбензола и ацетофенона (АВС 2000).

Этилбензол входит в состав (15-20%) коммерческого ксилола («смешанные ксилолы») и, следовательно, используется в качестве компонента растворителей, в качестве разбавителя в красках и лаках, а также в качестве растворителя в резиновой и химической промышленности.

Этилбензол используется в качестве промежуточного соединения в медицине для синтеза хлормицетина и хлоромицетина.

Диэтилбензол используется для получения дивинилбензола - сырья в производстве ионообменных смол. Также диэтилбензол повышает "общую ароматику" и октан в бензине [6,8]

# ТЕХНИЧЕСКИЕ ТРЕБОВАНИЯ

Технический этилбензол должен быть изготовлен в соответствии с требованиями настоящего стандарта по технологическому регламенту. По физико-химическим показателям технический этилбензол должен соответствовать требованиям и нормам

Таблица 2 –Требования и нормы, физико-химические показатели технического этилбензола

Начало таблицы 2

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Наименование показателя | Норма | | Метод анализа |
| Высший сорт | 1-й сорт |
| 1) Внешний вид | Бесцветная прозрачная жидкость | | ГОСТ 9385-2013(пункт 7.3) |
| 2) Реакция водной вытяжки | Нейтральная | | ГОСТ 9385-2013((пункт 7.4) |
| 3) Плотность при 20 С, г/см3 | 0,866-0,870 | | ГОСТ 18995 или ГОСТ 9385(пункт 1) |
| 4) массовая доля этилбензола, % , не менее | 99,8 | 99,50 | ГОСТ 9385-2013(пункт 7.5) |
| 5) массовая доля диэтилбензола, % , не более | 0,0005 | 0,0005 | ГОСТ 9385-2013(пункт 7.5 и 7.6) |
| 6) массовая доля изопропилбензола, % , не более | 0,01 | 0,03 | ГОСТ 9385-2013(пункт 7.5) |
| 7) массовая доля серы, % , не более | 0,003 | Не определяют | ГОСТ 13380 |
| 8) массовая доля железа, % , не более | 0,00001 | Не определяют | ГОСТ 9385-2013(пункт 7.7) |
| 9) массовая доля хлора, % , не более | 0,0005 | 0,0010 | ГОСТ 9385-2013(пункт 7.8 и 7.9) |

Окончание таблицы 2

Требования и нормы, физико-химические показатели технического диэтилбензола:

1) внешний вид: прозрачная жидкость, бесцветная или светло-желтого цвета;

2) плотность диэтилбензола технического при температуре 15 0C, г/см3: 0,865;

3) массовая доля фактических смол: 0-2,5 мг;

4) бензол: отсутствует;

5) октановое число смешения по исследовательскому методу: 115;

6) массовая доля общей серы: не более 0,1 %. [6,8]

# СЫРЬЕ

## **3.1 Сырьевая база производства алкилированных бензолов**

Основным сырьем является бензол.

Технический бензол или другой ароматический углеводород, применяемый для алкилирования, нужно предварительно осушать, для чего используют отгонку воды в виде азеотропной смеси с ароматическим углеводородом (бензол или толуол).

При такой азеотропной осушке содержание влаги снижается до 0,002-0,005 %. Фракции низших олефинов поступают с газоразделительных установок пиролиза или крекинга достаточно сухими, но нередко содержат различные примеси, ведущие к повышенному расходу реагентов и катализатора, а также к образованию побочных веществ, от которых иногда трудно очистить целевой продукт (С2Н2 или его гомологи, бутадиен-1,3, другие олефины).

Нередко очистку фракций от этих веществ не проводят, допуская наличие 2-3 % (об.) указанных примесей. Более тонкая очистка фракций от ненасыщенных веществ для алкилирования не требуется, что в еще большей степени относится к примесям парафинов. Оптимальная степень очистки фракций должна определяться экономическими расчетами.

Хлорид алюминия поступает на реакцию в виде жидкого каталитического комплекса, который готовят в аппарате с мешалкой при небольшом нагревании из технического АlСl3, диэтилбензола или примерно равных количеств бензола и диалкилбензола (только из бензола комплекс не получается) с небольшой добавкой хлорпроизводного (например, C2H5Cl) или, иногда, воды.

При наличии на предприятии безводного НСl его тоже можно использовать для получения комплекса. Можно готовить комплекс из отходов металлического алюминия, ароматических углеводородов и безводного НСl. [1]

## **3.2** **Требования к сырью**

Технические требования:

Бензол должен быть изготовлен в соответствии с требованиями настоящего стандарта по

технологическому регламенту, утвержденному в установленном порядке.

По физико-химическим показателям бензол должен соответствовать требованиям и нормам, указанным в таблице 3.

Таблица 3- Требования и нормы технического бензола.

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Наименование показателя | Норма | | | Метод анализа |
| Высший сорт | | 1-й сорт |
| 1) Внешний вид | Прозрачная жидкость | | | ГОСТ 2706.1-74 |
| 2) Цвет | Не темнее водного раствора двухромовокислого калия массовой концентрации 0,003 г/дм3 | | | ГОСТ 2706.1-74 |
| 3) Плотность при 20 С, г/см3 | 0,878-0,880 | 0,877-0,880 | | ГОСТ 3900 |
| 4) Температура кристаллизации С, не ниже | 5,40 | | 5,30 | ГОСТ 2706.12 |
| 5) Массовая доля основного вещества, % , не менее | 99,9 | | 99,5 | ГОСТ 2706.2 |
| 6) Массовая доля неароматических углеводородов, % , не более | 0,07 | | 0,15 | ГОСТ 2706.2 |
| 7) Массовая доля толуола, % , не более | Не нормируется | | 0,03 | ГОСТ 2706.2 |

Немного о бензоле:

1)По согласованию с потребителем допускается выпуск бензола высшего сорта с массовой долей общей серы не более 0.00010 %.

По согласованию с потребителем определяют для бензола высшего и 1-го сортов также массовую долю азотсодержащих соединений и бромное число

2)Требования безопасности:

По степени воздействия на организм бензол относят к высоко опасным веществам (2-й класс опасности по ГОСТ 12.1.005).

Максимальная разовая предельно допустимая концентрация паров бензола в воздухе рабочей зоны —15 мг/м3, среднесменная — 5 мг/м3, класс опасности — 2

При превышении предельно допустимой концентрации пары бензола оказывают наркотическое воздействие, негативно влияют на нервную систему, оказывают раздражающее действие на кожу и слизистые оболочки глаз.

Бензол обладает резорбтивным действием, проникает в организм через неповрежденную кожу, аллергенными и кумулятивными свойствами не обладает. Меры первой помощи при отравлении: свежий воздух (можно дать кислород), тепло, покой, в случае необходимости — искусственное дыхание.

Для защиты кожи применяют резиновые перчатки, защитные мази, пасты и кремы.

После оказания первой помощи следует обратиться к врачу. [1,7]

# 4 ТЕХНОЛОГИЯ И АППАРАТУРНОЕ ОФОРМЛЕНИЕ АЛКИЛБЕНЗОЛОВ

На рисунке 1 изображена технологическая схема производства этил- или диэтилбензола алкилированием бензола газообразным олефином в присутствии АlСl3

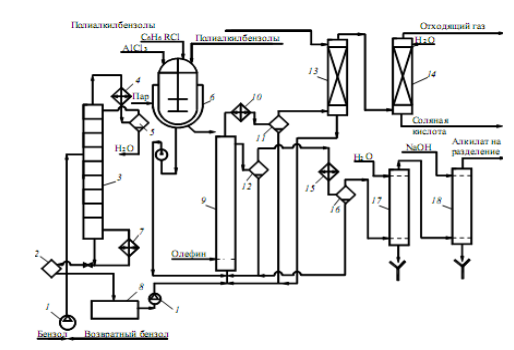


Рисунок 1- техническая схема производства этилбензола.

1-насос; 2 – теплообменник; 3 – колонна осушки бензола; 4, 10 – конденса торы; 5 – сепаратор; 6 – аппарат для получения каталитического комплекса; 7 – кипятильник; 8 – сборник; 9 – алкилатор; 11 – газоотделитель; 12, 16 – сепара торы; 13 – абсорбер; 14 – водяной скруббер; 15 – холодильник; 17, 18 – промывные колонны

Свежий бензол вместе с бензолом, возвращенным со стадии разделения, поступает в колонну 3, предназначенную для осушки бензола азеотропной ректификацией. Низкокипящая азеотропная смесь бензола с водой конденсируется в конденсаторе 4 и разделяется в сепараторе 5 на два слоя. Воду с растворенным в ней бензолом отводят, а бензольный слой стекает на верхнюю тарелку колонны 3, создавая орошение.

Осушенный бензол из куба колонны 3 в теплообменнике 2 подогревает бензол, идущий на осушку, и попадает в сборник 8, откуда насосом непрерывно закачивается в алкилатор 9.

Каталитический комплекс готовят в аппарате 6 с мешалкой и рубашкой для обогрева паром. В него загружают полиалкилбензолы или смесь бензола и диэтилбензола (примерно в отношении 1:1) и хлорид алюминия (1 моль на 2,5-3,0 моль ароматических углеводородов), после чего при нагревании и перемешивании подают хлорпроизводное. Приготовленный комплекс периодически вводят в алкилатор. Реакция проводится в колонне-алкилаторе 9 с горячим сепаратором 12 для отделения каталитического комплекса и обратным конденсатором 10 для возвращения испарившегося бензола и отвода тепла. Олефин поступает в низ колонны, предварительно проходя расходомер. Бензол из емкости 8 поступает в низ алкилатора, как и конденсат из конденсатора 10. 16 Газы, отходящие после конденсатора 10, содержат значительное количество паров легколетучего бензола (особенно при использовании разбавленных фракций олефинов).

Для улавливания бензола эти газы направляют в абсорбер 13, который орошается полиалкилбензолами, выделенными из реакционной массы на стадии разделения. Собирающийся в нижней части абсорбера раствор бензола в полиалкилбензолах поступает в реакционный аппарат 9 для переалкилирования. Газы после абсорбера 13 промывают водой в скруббере 14 для удаления НСl и выводят в атмосферу или используют в качестве топочного газа. Углеводородный слой, отбираемый после сепаратора 12, состоит из бензола, моно- и полиалкилбензолов. В нем присутствуют также в небольшом количестве другие гомологи бензола, получившиеся за счет примесей олефинов в исходной фракции или путем частичной деструкции алкильной группы под действием АlСl3.

При синтезе этил- и изопропилбензолов реакционная масса содержит 45-55 % бензола, 35-40 % моноалкилбензола, 8-12 % диалкилбензола и до 3 % более высокоалкилированных соединений, побочных продуктов и смол. Вся эта смесь проходит водяной холодильник 15 и дополнительно отста ивается в холодном сепараторе 16, откуда каталитический комплекс пе риодически возвращают в алкилатор. Алкилат направляют после этого на очистку от растворенного хлорида водорода и хлорида алюминия. С этой целью смесь промывают в системе противоточных колонн 17 и 18 вначале водой, а затем – водной щелочью. Нейтрализованная смесь углеводородов (алкилат) поступает на ректификацию. Продукты реакции разделяют в нескольких непрерывно действующих ректификационных колоннах (на рисунке не показаны). В первой отгоняют бензол и воду, растворившуюся в углеводородах на стадии промывки. В следующей колонне в вакууме отгоняют фракцию, содержащую главным образом целевой продукт, но с примесью ближайших гомологов бензола. Ее подвергают затем дополнительной ректификации с выделением технического этил- или изопропилбензолов. Кубовая жидкость второй колонны содержит полиалкилбензолы с примесью продуктов осмоления, которые образуются под действием АlСl3. Полиалкилбензолы отгоняют в вакууме от смол и используют для абсорбции бензола из отходящих газов и приготовления каталитического комплекса. Через эти промежуточные операции полиалкилбензолы снова возвращают в аппарат 9, где их подвергают деалкилированию. Выход целевого продукта с учетом всех потерь достигает 94-95 % при расходе 5-10 кг АlСl3 на 1 тонн моноалкилбензола.

Описание основного оборудования Периодический процесс проводят в реакторе с мешалкой и охлаждающей рубашкой, а иногда – со змеевиком. В реактор загружают бензол и АlСl3 или ка талитический комплекс (10-20 % от объема реакционной массы), после чего 17 при перемешивании добавляют жидкий олефин или хлорпроизводное, поддерживая заданную температуру. Переход к непрерывному процессу в случае жидких алкилирующих агентов осуществляется двумя основными способами.

При первом из них используют трубчатый реактор, в нижней части которого имеется мощная мешалка, эмульгирующая реакционную массу. Исходные реагенты и отстоявшийся в сепараторе каталитический комплекс поступают в нижнюю часть реактора, а образующаяся эмульсия поднимается вверх по трубам и охлаждается водой, проходящей в межтрубном пространстве. В сепараторе углеводородный слой отделяют от каталитического комплекса и затем направляют на переработку. Время пребывания смеси в аппарате должно обеспечивать завершение реакции. Другой способ непрерывного проведения процесса для жидких алкилирующих агентов состоит в применении каскада из двух – четырех реакторов с мешалками. В первый аппарат подают исходные реагенты, а реакционная масса через боковой перелив перетекает в следующий реактор, проходя предварительно сепаратор; в нем каталитический комплекс отделяется и возвращается обратно в реактор. Устройство каскада обусловлено тем, что в единичном реакторе смешения трудно избежать потерь алкилирующего агента с готовым продуктом. Время пребывания реакционной массы в каскаде при температуре реакции 40-60 °С составляет ≈ 50 мин, причем оно определяется условиями отвода тепла и стремлением приблизиться к равновесию, благоприятному для получения моноалкилированных соединений. Алкилирование ароматических углеводородов газообразными олефинами проводят в барботажных колоннах (рисунок 2, в), внутренняя поверхность которых защищена от коррозии кислотостойкими плитками. Жидкая реакционная масса, заполняющая колонну до бокового перелива, состоит из ката литического комплекса АlСl3 (20-40 % (об.)) и нерастворимой в нем смеси ароматических углеводородов. В нижнюю часть колонны подают сухой бензол и олефиновую фракцию, которая барботирует через жидкость, интенсивно ее перемешивая. Жидкая реакционная масса стекает через боковой перелив в сепаратор, где отстаивается более тяжелый каталитический комплекс, возвращаемый в низ алкилатора, а алкилат поступает на дальнейшую переработку.

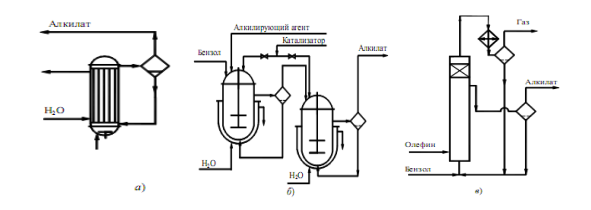


Рисунок 2 – Реакционные узлы для алкилирования ароматических углеводородов в присутствии хлорида алюминия. а-трубчатый реактор, б-каскад реакторов с мешалками, в-реактор колонного типа

Тепло реакции отводится практически только за счет нагревания реагентов и испарения бензола. Пары бензола вместе с отходящими газами попадают в обратный холодильник, где бензол конденсируется и возвращается в алкилатор, а отходящие газы поступают на дальнейшую переработку.

Следовательно, в алкилаторе устанавливается автотермический режим, и температура в нем за висит от применяемого давления и количества отходящих газов (или от концентрации исходной олефиновой фракции). При работе на разбавленных фракциях олефинов нередко применяют давление до 0,5-0,6 МПа, чтобы облегчить последующее улавливание бензола из отходящих газов.

Температура в алкилаторе достигает 130-140 °С, что ведет к повышенному смолообразованию и дезактивированию катализатора. Целесообразно поэтому снижать давление до 0,15-0,20 МПа при наличии умеренного количества отходящих газов, когда температура сохраняется на оптимальном уровне – примерно 100 °С.

Рассмотренная технология алкилирования имеет ряд недостатков и не прерывно совершенствуется. Так, образование большого объема сточных вод можно устранить, разлагая кислотный алкилат небольшим количеством воды; при этом получается концентрированный раствор гексагидрата АlСl3, на ходящий разнообразное применение. Предлагалось проводить неодинаковые по скорости процессы алкилирования бензола и переалкилирования полиалкилбензолов в разных аппаратах, что снижает количество рециркулята и энергетические затраты и позволяет работать при меньшем избытке бензола по отношению к олефину. Один из вариантов усовершенствованного процесса алкилирования состоит в применении небольшого количества каталитического комплекса, растворяющегося в алкилате (гомогенное алкилирование). В этом случае, ввиду отсутствия больших масс катализатора, проводят реакцию при 160-200 °С и соответствующем давлении, необходимом для поддержания смеси в жидком 19 состоянии. В алкилатор 1 (рисунок 3) подают этилен, бензол и небольшое количество каталитического комплекса, снимая выделяющееся тепло кипящим водным конденсатом и генерируя технологический пар (при обычной технологии это тепло не утилизируется).

Полученный алкилат поступает в переалкилатор 2, куда подают полиалкилбензол со стадии разделения; они дают с бензолом дополнительное количество целевого продукта. Алкилат из аппарата 2 дросселируют до атмосферного давления, причем выделяющуюся энергию полезно утилизируют для испарения части бе нзола, который конденсируют и возвращают на алкилирование. Жидкий а лкилат из сепаратора охлаждают и направляют на нейтрализацию и после дующее разделение

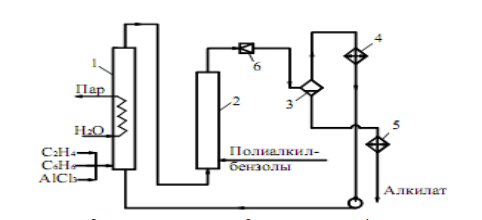


Рисунок3 – Схема гомогенного алкилирования бензола

1 – алкилатор; 2 – переалкилатор; 3 – сепаратор; 4 – конденсатор; 5 – холодильник; 6 – дроссельный вентиль

Назначение, устройство и основные размеры и определение числа алкилаторов В качестве основного аппарата-алкилатора - принят вертикальный цилиндрический полый аппарат со сферическими днищами, выполненный из углеродистой стали. Внутренняя поверхность аппарата футерована кислотоупорной плиткой. Сферические днища крепятся к обечайке при помощи плоских приварных фланцев с уплотнительной поверхностью типа «выступ — впадина» [15]. Реактор заполнен смесью бензола с продуктами реакции и жидким алюминиевым комплексом (ЖАК).

Исходное сырье (свежий и возвратный бензол, этиленовая фракция, возвратный диэтилбензол) подают в нижнюю часть алкилатора через распределительный коллектор. Жидкие продукты (алкилат) отводят через один из боковых штуцеров. Парогазовая смесь выводится через штуцер в верхнем днище аппарата. Избыточное тепло отводится за счет испарения части бензола при температуре 90 °С, т. е. процесс ведут при кипении реакционной массы.

Техническая характеристика алкилатора: Диаметр стальной обечайки внутренний, мм - 2400 Толщина стенки обечайки, мм - 14 Толщина футеровки, мм - 80 Высота цилиндрической части, мм - 11800 Высота общая, мм - 15000 Вместимость аппарата, м3 : - полная - 50 - полезная - 38 Производительность по этилбензолу в расчете на 1 м3 - 180-200 алкила тора, кг/ч Число аппаратов для обеспечения заданной производительности (при минимальной вместимости алкилатора): n=19 312/)180(38,0—2,0)] =2,98. Таким образом, необходимо установить три аппарата, соединенные параллельно. [2,3]

# 5 ВОПРОСЫ ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

**5.1 Нефтеперерабатывающие заводы как источник загрязнения среды** Нефтеперерабатывающие заводы относятся к промышленным предприятиям с высоким уровнем потребления воды как свежей, так и оборотной. Они обычно размещаются у водоемов, используемых для разных целей, в том числе и для нужд населения. Это делает проблему охраны водных ресурсов от загрязнения отходами нефтеперерабатывающей промышленности особенно актуальной.

Кроме того, нефтеперерабатывающие заводы являются источником загрязнения атмосферного воздуха. Даже на современных крупных предприятиях в год в атмосферу выделяются десятки тысяч тонн углеводородов, оксидов углерода и диоксида серы, тысячи тонн сероводорода, которые распространяются на большие расстояния от заводов.

Современные нефтеперерабатывающие заводы делятся на топливные и топливно-масляные или топливные и топливно-масляные с нефтехимическим производством. Технология переработки нефти и имеющиеся в ней различия в зависимости от профиля производства, глубина переработки нефти и ассортимент конечных продуктов вместе определяют и состав отходов завода. Основные технологические процессы переработки нефти включают подготовку нефти, ее обезвоживание и обессоливание, атмосферную и вакуумную перегонку, деструктивную переработку (крекинг, гидрогенизацию, изомеризацию), равно как и очистку светлых продуктов, получение и очистку масел. Расход воды для производственных целей и объем сточных вод возраста ют с глубиной переработки нефти. Содержание же различных загрязняющих веществ в сточных водах определяется качеством перерабатываемой нефти, технологии ее переработки и качеством конечных продуктов производства. Наибольший расход воды отмечается на стадии подготовки нефти, в процессе ее обезвоживания и обессоливания. Объем и качество потребляемой в технологическом процессе воды и состав отводимых в открытые водоемы сточных вод зависят не только от технологии производства и вида выпускаемой продукции, но и от уровня технического оснащения предприятия, внутри- и вне заводских очистных сооружений и установок.

Особенностью предприятий нефтеперерабатывающей промышленности является то, что сточные воды образуются, как правило, не от изолированных производственных процессов или агрегатов, а являются совокупностью потоков, собираемых от предприятия в целом. В связи с этим эффективными являются технологические мероприятия, существенно изменяющие не только качественный состав сточных вод, но и их объем. Так, заменяя при обезвоживании нефти анионоактивные нефтеперерабатывающие заводы на неионогенные, в несколько десятков раз снижают концентрацию нефти в сточных 33 водах после установок электрообессоливания. В результате повторного использования воды II ступени обессоливания нефти на I ступени сокращается на 4-6% объем сточных вод второй системы промышленной канализации. За счет организации раздельных канализационных систем удается возвращать в систему оборотного водоснабжения до 97-98% воды. Из перспективных технологических мероприятий, внедряемых на НПЗ в настоящее время и закладываемых в проекты строительства новых и ре конструкции старых предприятий, в первую очередь называют освоение агрегатов большой мощности и использование в оборотных системах биохимически очищенных сточных вод.

Внедрение новых технологических решений сопровождается высоким экономическим эффектом за счет лучшего применения сырьевых ресурсов, большего выхода продукции, расширения ее ассортимента. Во многих случаях это одновременно решает и проблему охраны окружающей среды.

**5.2 Производственные сточные воды на нефтеперерабатывающие заводы**

Они образуются практически на всех технологических установках. В зависимости от источников образования их подразделяют на следующие виды: - нейтральные нефтесодержащие сточные воды составляют основную часть воды первой системы промышленно-ливневой канализации.

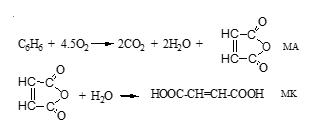
К ним относятся сточные воды, получающиеся при конденсации, охлаждении и водной промывке нефтепродуктов, после очистки аппаратуры, смыва полов в производственных помещениях, от охлаждения втулок сальников насосов, дренажные воды из лотков технологических аппаратов, а также ливневые воды с площадок технологических установок. В этих водах нефть присутствует пре имущественно в виде эмульсии. Ее концентрация достигает 5-8 г/л, а общее содержание солей – 700-1500мг/л. Сравнительно невысокое количество солей позволяет использовать сточные воды (после действующей очистки) для пополнения систем оборотного водоснабжения; - солесодержащие сточные воды с высокой концентрацией эмульсированной нефти и большим количеством растворенных солей, в основном NaCI, поступают от электрообессоливающих установок и сырьевых парков. К ним также относятся дождевые воды с территории указанных объектов. Предельно допустимое содержание нефтепродуктов в них не должно превышать 10 г/л. Исследования таких стоков показывают, что содержание нефти в отдельных пробах может доходить до 30г/л, что связано с герметичностью технологического оборудовании и дефектами в эксплуатации. Содержание солей в водах этой группы зависит главным образом от качества нефтей, поступающих на за вод; - сернисто-щелочные сточные воды получаются от защелачивания светлых нефтепродуктов и сжиженных газов. В процессе щелочной очистки нефтепродуктов удаляются главным образом сероводород, меркаптаны, фенолы и нафтеновые кислоты. Состав сернисто-щелочных сточных вод этой категории должен соответствовать определенным технологическим требованиям, однако он отличается от установленных нормативов. Периодичность сброса отработанных щелочей в сернисто-щелочную канализацию на различных заводах колеблется от нескольких до 45 дней в зависимости от типа технологических установок и их мощности, принятого режима переработки нефти, качества получаемого исходного сырья, схемы защелачивания, гидравлической нагрузки на щелочные отстойники и ряда других факторов. Среднесуточный сброс этих вод колеблется от 0,0009 до 0,0019 м3 на 1т перерабатываемой нефти; - кислые сточные воды от цеха регенерации серной кислоты образуются в результате не плотностей соединений в аппаратуре, а также потерь кислоты из-за коррозии аппаратуры. Они содержат в своем составе до 1г/л серной кислоты. - сероводородсодержащие сточные воды поступают в основном от барометрических конденсаторов смешения, а при их замене на поверхностные объем этих вод сокращается в 40-50 раз. Кроме указанных вод сероводород содержится и в так называемых технологических конденсатах установок каталитического крекинга, замедленного коксования, гидроочистки и гидрокрекинга, но в этих сточных водах помимо сероводорода присутствуют фенол и аммиак. При объединении нефтеперерабатывающих заводов и нефтехимических производств появляются еще и сточные воды, загрязненные продуктами нефтехимического синтеза.

Их состав обусловлен видом получаемой продукции. Из других источников образования сточных вод следует отметить сточные воды от смесительных установок и эстакад по наливу «этилированных» бензинов, в которых содержится до 10 мг/л нефтепродуктов и тетраэтилсвинец.

Таким образом, в сточные воды нефтеперерабатывающих заводов попадает большое количество органических веществ, из которых наиболее значимы конечные и промежуточные продукты перегонки нефти, сама нефть, нафтеновые кислоты и их соли, де эмульгаторы, смолы, фенолы, бензол, толуол. В сточных водах содержатся также песок, частицы глины, кислоты и их соли, щелочи. Приведенные данные показывают, что содержание отдельных соединений в сточных водах колеблется в широких пределах, например, для фенолов и нефти в сернисто-щелочных сточных водах. Наиболее опасным для биологических очистных сооружений и водоемов являются сульфиды и сульфогидраты, присутствие которых в воде водоемов хозяйственно-питьевого, рыбохозяйственного и культурно-бытового водопользования не допускается вовсе. Нефть и нефтепродукты в производственных сточных водах содержатся в растворенном, коллоидном или эмульгированном состоянии. Большинство растворенных в воде органических веществ, как правило, определяются суммарно через биохимическое потребление кислорода пробой воды. Общее количество сточных вод, образующихся на НПЗ, зависит от ряда факторов, важнейшим из которых является продувка систем оборотного водоснабжения. [4]

# 6 РАСЧЕТНОЕ ЗАДАНИЕ

Составить материальный баланс производства малеинового ангидрида воздушным окислением бензола. В реакторе окисления протекает реакция:



Установка перерабатывает 2500 кг бензола в час при степени его превращения 0,98. Выход малеиновой кислоты на превращенный бензол составляет 4%. Мольное соотношение бензола и кислорода в паровоздушной смеси равно 1:6.

**6.1 Материальный баланс производства**

Пропускная способность по бензолу:.

Определим количество превращенного бензола:



Количество непревращенного бензола:



Количество количество полученной малеиновой кислоты:



По реакции №2 определим массы остальных компонентов:

Составим пропорцию для нахождения превращенной воды в реакции №2

116–малеин.к-та- 145,74

18 – вода – х 

х =- масса превращенной воды в реакции №2

Составим пропорцию для нахождения превращенного малеинового ангидрида в реакции №2

116–малеин.к-та- 145,74

98 –малеиновый ангидрид. – х 

х = - масса превращенного малеинового ангидрида в реакции №2.

По реакции №1 определим массы остальных компонентов:

Составим пропорцию для нахождения массы превращенного кислорода в реакции №1

78– бензол – 2450 

144– кислород – х 

х = - масса превращенного кислорода в реакции №1

Составим пропорцию для нахождения массы превращенного бензола в реакции №1

98–малеин.анг.- 6535,95

78– бензол – 2450 

х = - масса превращенного бензола в реакции №1

Составим пропорцию для нахождения диоксида углерода в реакции №1

78– бензол – 2450 

88– Диоксид углерода – х 

х = - масса диоксида углерода в реакции №1

Составим пропорцию для нахождения полученной воды в реакции №1

78– бензол – 2450 

36 – вода – х 

х = - масса полученного воды в реакции №1

Количество полученного малеинового ангидрида:



8. Потери бензола:



9. Количество поданного кислорода:



Количество поданного азота в составе воздуха:



Количество воздуха: 6153,85+20256,41=26410,26кг/ч.

Количество непревращенного кислорода:



Таблица 5- материальный баланс

Начало таблицы 5

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Приход | | | Расход | | | |
|  | Компоненты | Кг/ч |  | Компоненты | Кг/ч | %масс. |
| 1 | Бензол | 2500,00 | 1 | Малеиновый ангидрид | 2955,08 | 10,22 |
| 2. | Воздух | 26410,26 | 2 | Малеиновая кислота | 145,74 | 0,50 |
| 2.1. | Кислород | 6153,85 | 3 | Диоксид углерода | 2764,10 | 9,56 |
| 2.2. | Азот | 20256,41 | 4 | Вода | 1108,15 | 3,83 |
|  |  |  | 5 | Бензол непревр. | 50,00 | 0,17 |
|  |  |  | 6 | Кислород непревр | 1630,77 | 5,64 |
|  |  |  | 7 | Азот | 20256,41 | 70,07 |
|  | Итого | 28910,26 |  | Итого | 28910,25 | 100,00 |

Продолжение таблицы 5

**6.1 Тепловой баланс производства**

Пример 31.

Составить тепловой баланс реактора окисления метанола в формальдегид во взвешенном слое катализатора и определить поверхности охлаждения:

а) змеевикового холодильника, отводящего теплоту из слоя катализатора; б) холодильника для «закалки» газов продуктов реакции.

Расчеты вести по данным материального баланса примера 20 гл. 1

Таблица 6- материальный баланс примера 20 гл.1

Начало таблицы 6

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Приход | кг | Расход | кг |
| СH3OH | 1860 | CH2O | 1220 |
| O2 | 586 | СH3OH | 372 |
| N2 | 1920 | H20 | 572 |
| - | - | HCOOH | 126,5 |
| - | - | CO2 | 108 |
| - | - | СО | 4,3 |
| - | - | CH4 | 7,3 |
| - | - | H2 | 34,08 |
| - | - | N2 | 1920 |
| Итого | 4366 | Итого | 4364.18 |

Продолжение таблицы 6

и следующим дополнительным данным. Температура (°С): в реакторе (кипящем слое) 600; спирто-воздушной смеси на входе в реактор 70; газов после закалки 200; воды в холодильниках на входе 20, на выходе 50.

Коэффициент теплопередачи [Вт/(м2 X°С)]: от охлаждающей воды к кипящему слою 380; между взвешенным слоем инертного материала и поверхностью холодильника 290. Теплопотери реактора 5% от суммы прихода теплоты.

Решение. Количество поступившей в реактор теплоты складывается из: 1) теплоты реакций окисления спирта – Q1:

2) теплоты спирто-воздушной смеси - Q2 расход - из: 1) теплоты продукционных газов на выходе из реактора - Q3; 2) теплопотерь реактора - Q4; 3) теплоты, отводимой из реактора змеевиковым холодильником, Q5 определяется уравнением теплового баланса: Q5 = Q1 + Q2 - (Q3 + Q4).

Для определения количества теплоты реакций окисления метанола (Q1) составляем на основе материального баланса стехиометрическое уравнение каталитического окисления метанола.

Вступило в реакции окисления (основные и побочные): 58,1 - 11,6 = 46,5 кмоль СН2ОН и 18,26 кмоль О2. Количества (кмоль) продуктов реакции (получены в соответствии с данными примера 20 гл. 1):

СН2О - 40,7;

H2O - 31,78;

НСООН - 2,75;

СО2 - 2,45;

СО - 0,15;

СН4 - 0,46;

H2 - 16,85.

Теплоты образования реагентов и продуктов реакции принимаем по табличным данным. Количество теплоты (кДж) на образование продуктов реакции:

CH2O – 40,7×115 90-0=4 716 000;

H2O - 31,78×241 840 = 7 685 700;

HCOOH- 2,75×376 700= 1 035 900;

CO2- 2,45×393 510= 964 100;

СО - 0,15×110 500=16 900;

CH4- 0,46×74850=34 440

Итого: 14 453 000 кДж.

Количество теплоты на образование исходных веществ:

СН3ОН- 46,5×201200= 9 355 800 кДж.

Отсюда количество теплоты, выделяющееся по реакциям каталитического окисления 46,5 кмоль метанола при 298 К:

Q1 (298) =14 453 000 – 9 355 800=5 097 200 кДж

Количество теплоты этих реакций при фактической температуре процесса, т. е. при 600°С (873 К):

Q1 = Q298 +

Здесь - соответственно суммы истинных мольных теплоемкостей веществ, вступивших в реакцию и продуктов реакции; N - число молей каждого компонента, участвующего в реакции.

Преобразовываем это уравнение, подставляя вместо суммы теплоемкостей алгебраическую сумму коэффициентов уравнений для теплоемкостей реагентов и продуктов реакций, умноженных на их число молей. Интегрирование полученных уравнений дает выражение, пригодное для практического использования:

Q1= Q298 +α(T - 298) + β(T2 - 2982) + γ(Т3 - 2983)

В этом уравнении α =: β = (смотри уравнение (ІІІ. 5))

Найдем коэффициенты, α, β, γ. Для этого запишем уравнения температурной зависимости теплоемкостей [кДж/(кмоль °С)] компонентов реакции:

CCH3OH = 20,45 + 0,1037Т – 0,0247 × 10-3 Т2

ССН2О = 20,94 + 0,0586Т – 0,0156 × 10-3 Т2

СH20 = 28,8 + 0,01357 – 1,435× 10-6 Т2

CHCOOH = 30,7 + 0,0895T - 0,0346× 10-3 Т2

CCO2 = 32,2 + 0,0222T- 3,48× 10-6 Т2

CCO = 26,2 +0,00875T-1,92× 10-6 Т2

CCH4= 14,15 + 0,075T – 17,54× 10-6 Т2

CO2 = 26,2 +0,0115T – 3,22× 10-6 Т2

CH2 = 28,8 + 0,000276 T + 1,17 × 10-6 Т2

Тогда:

α=

β=

= 1/3[(- 46,524,7 - 18,753,22) - (-40,715,8 - 31,781,435 + 16,851,17-2,7534,6-2,453,48-0,15 1,92-0,4617,54) 10-6)] = -144,2 10-6

Количество теплоты, выделяющееся при окислении метанола при 600°С:

Q1=5 097 200 -999,5575+0,942 (8732-2982)-144,210-6 (8733-2983)= 5 064 466 кДж

Расхождение между количеством теплоты, выделяющимся при 25 и 600°С, составляет 5 097 200 - 5 064 460=32740 кДж или всего 0,64%. Таким образом, для технических расчетов можно пренебречь этим незначительным расхождением и пользоваться значением Q1 при 25°С.

Определим теперь количество теплоты Q2 спирто-воздушной смеси при 70°C (343 К) — физическую теплоту спирто-воздушной смеси. По приведенным выше формулам для теплоемкостей [кДж/(кмоль °С)] компонентов реакции имеем:

CCH3OH = 20,45 + 0,1037343 – 0,0247 × 10-3 3432 = 53,2;

CO2 = 26,2 +0,0115343 – 3,22× 10-6 343 2 = 29,76;

CN2 = 26,4 +0,0076343 – 1,445× 10-6 343 2 = 27,83;

Количество теплоты (кДж) компонентов смеси:

QCH3OH 58,153,270 =216 000;

QO2=18,2629,7670= 38 000;

QN2=68,7328,8370 = 139 000;

Итого Q2 = 393000 кДж. Общий приход теплоты:

Qпр= Q1+ Q2 = 5 4574 66 кДж

Количество теплоты Q3 (кДж) контактных газов (теплота, уносимая продуктами реакции) при 600°С (рассчитываем с помощью табличных данных):

Q’СН2О = 40,7 47,3 600 = 1 166 800;

Q’HCOOH = 2,75 ;

Q’H20 = 31,78 ;

Q’CH4= 0,46 ;

Q’CH3OH = 11,6 ;

Q’CO2 = 2,45 ;

Q’CO = 0,15

Q’H2 = 16,85 ;

Q’N2 = 68,73 ;

Итого: Q=4119700 кДж. Теплопотери реактора в окружающую среду:

Q’4 = 5 457 4660,05 = 272 873 кДж

По уравнению теплового баланса из слоя требуется отвести следующее количество теплоты:

Q’5=Q1+Q2-(Q’3+Q’4) = 1 064 893 кДж

Таблица 7- тепловой баланс окисления метанола:

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Приход | кДж | Расход | кДж |
| Q1 | 5 064 466 | Q’3 | 4 119 700 |
| Q2 | 393 000 | Q’4 | 272 873 |
| - | - | Q’5 | 1 064 893 |
| Итого | 5 457 466 | Итого | 5 457 466 |

Для определения площади F1 поверхности теплообмена находим среднюю разность температур Δt1, считая условия слоя изотермическими (полное смешение):

Δt1 =°С

F1 =

Определим площадь F2 поверхности теплообмена, которая необходима для «закалки» продуктов реакции. Для этого подсчитываем количество (кДж) теплоты контактных газов после закалки Q’6 т. е. при 200°С*:*

Q’СН2О = 40,7 39,6 200 = 322 260;

Q’HCOOH = 2,75 ;

Q’H20 = 31,78 ;

Q’CH4= 0,46 ;

Q’CH3OH = 11,6 ;

Q’CO2 = 2,45 ;

Q’CO = 0,15

Q’H2 = 16,85 ;

Q’N2 = 68,73 ;

Итого: Q’6 = 1 172 161 кДж. Общее количество теплоты, которое Q1 необходимо отвести из зоны «закалки»:

Q’7=Q’3 – Q’6 = 2 947 539 кДж

Находим среднюю разность температур закалки и необходимую площадь поверхности охлаждения:

Δt2 =°С

F1 =

Поверхность охлаждения располагается в верхней части реактора в виде охлаждающей рубашки и змеевиков.

# ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе представлена оптимизированная технологическая схема алкилирования бензола этиленом с получением этилбензола в присутствии безводного хлористого алюминия в качестве катализатора.

В работе подробно рассмотрен узел конденсации паров бензола и возврат конденсата в алкилатор. Таким образом достигается полнота использования исходного сырья.

Представлены сравнительные характеристики применяемых конденсаторов, теплообменного аппарата для реактора алкилирования.

Приведён полный расчёт материального и теплового баланса процесса алкилирования бензола этиленом.

Даны характеристики исходного сырья, выхода продукции, а также вспомогательного оборудования процесса..

# БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Острожинская Г.И. Производство бензола. – Л.:Госхимиздат.– 1962.– 273 с.
2. Далин М.А. Алкилирование бензола олефинами. – М.: Госхимиздат. – 1957. – 118 с
3. Коляндр Л.Я. Новые способы переработки бензола. – М.: Металлургия. – 1976. – 192 с.
4. Линецкий В.А., Пряников В.И. Охрана труда, техника безопасности и пожарная профилактика на предприятиях химической промышленности. – М.: Химия. -1976.-285с.
5. Козлов Б.И. Процессы алкилирования изомеризации и полимеризации в нефтепереработке. – М.: Химия. – 1990. – 64 с.
6. ГОСТ 9385-2013 – этилбензол технический, технические условия
7. ГОСТ 2706 - бензол технический, технические условия
8. <https://sngp-spb.ru/katalog/ooo-gazprom-neftehim-salavat/dietilbenzol-tehnicheskij-deb>