

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

Институт химии и инженерной экологии

(наименование института полностью)

Кафедра «Химия, химические процессы и технологии»

(наименование кафедры)

18.03.01 Химическая технология

(код и наименование направления подготовки, специальности)

Химическая технология органических веществ

(направленность (профиль)/специализация)

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

на тему «Оптимизация установки дегидрирования этилбензола»

Студент

П.И. Козин

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

Ю.Н. Орлов

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Допустить к защите

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

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

(личная подпись)

« _____ » _____ 2018г.

Тольятти 2018

АННОТАЦИЯ

Выпускная квалификационная работа 69 с., 13 рисунков, 17 таблиц, использовано 20 источников, 6 л. графического материала.

Объектом исследования является технология получения стирола дегидрированием этилбензола с использованием двух последовательных адиабатических реакторов.

СТИРОЛ, ДВУСТАДИЙНОЕ ДЕГИДРИРОВАНИЕ, МОНОМЕР ДЛЯ СК, КАТАЛИЗАТОРЫ, ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ.

Цель работы – оптимизация процесса производства стирола двустадийным дегидрированием этилбензола с использованием двух последовательных адиабатических реакторов.

Графическая часть выполнена на 6 листах и включает технологическую схему процесса дегидрирования этилбензола, усовершенствованную схему процесса дегидрирования этилбензола, дополнительный межступенчатый теплообменник, основные и побочные реакции, таблицу материального баланса и таблицу сравнительных характеристик катализаторов.

В теоретической части рассмотрены физико-химические основы дегидрирования этилбензола до стирола, способы его получения и применяемые катализаторы. Проведена сравнительная характеристика существующих производств. Доказано, что предлагаемый межстадийный рекуператор-перегреватель повышает эффективность процесса, тем самым повышает выход целевого продукта.

Проведены расчеты материального и теплового баланса при работе на разных схемах.

Выпускная квалификационная работа выполнена в текстовом редакторе Microsoft Word 2016 и представлена на электронном носителе.

ABSTRACT

Final qualifying work 69 p., 13 figures, 17 tables, used 20 sources, 6 pages of graphic material.

The object of the researching is the technology of producing styrene by dehydrogenation of ethylbenzene using two serial adiabatic reactors.

STYRENE, TWO-STAGE DEHYDROGENATION, THE MONOMER FOR THE STYRENE RUBBER, CATALYSTS, PROCESS CALCULATIONS.

The aim of the work is to optimize the process of styrene production by two – stage ethylbenzene dehydrogenation using two serial adiabatic reactors.

The graphic part is made on 6 sheets and includes the technological scheme of the ethylbenzene dehydrogenation process, the improved scheme of the ethylbenzene dehydrogenation process, an additional interstage heat exchanger, the main and side reactions, the material and heat balance table and the table of the comparative characteristics of the catalysts.

In the theoretical part of the physical and chemical bases of ethylbenzene dehydrogenation to styrene, methods of its production and the catalysts used are considered. The comparative characteristic of existing productions is carried out. It is proved that the proposed interstage heat exchanger-superheater increases the efficiency of the process, thereby increasing the yield of the target product.

The calculations of material and thermal balance at work on different schemes are carried out.

The final qualifying work is made in a text editor Microsoft Word 2016 and presented on electronic media.

ВВЕДЕНИЕ	4
1 ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.....	6
1.1 Области применения стирола	6
1.2 Способы получения стирола	6
1.2.1 Термическое декарбоксилирование коричной кислоты	6
1.2.2 Дегидратация фенилэтилового спирта	7
1.2.3 Получение стирола из галогенэтилбензола	7
1.2.4 Производство стирола из этилбензола посредством гидропероксид этилбензола с одновременным получением пропиленоксида (халкон- процесс).....	8 15
1.2.5 Дегидрирование этилбензола в присутствии катализатора	17
1.3 Сравнение технологий производства стирола	22
1.4 Физико-химические основы процесса	23
1.4.1 Целевая реакция процесса.....	23
1.4.2 Теоретические основы процесса.....	24
1.4.2.1 Термодинамика процесса.....	24
1.4.2.2 Выбор условий процесса.....	24
1.4.2.3 Катализаторы процесса.....	25
1.4.2.4 Механизм реакции.....	27
1.4.3 Кинетика реакции.....	29
1.4.4 Селективность реакции.....	30
1.5 Побочные реакции процесса. Подбор оптимальных параметров.....	32
1.6 Патентная часть	34
1.7 Выбор типа реактора и исполнения технологической схемы.....	
2 ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.....	37
2.2 Описание технологической схемы процесса.....	39
2.3 Аналитический контроль производства стирола.....	40
3 РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ.....	45
3.1 Материальный баланс действующей установки.....	45

3.2	Теловой баланс действующей установки	49
3.3	Материальный баланс проектной установки.....	51
3.4	Тепловой баланс проектной установки.....	54
3.5	Технологический расчёт реактора.....	57
3.6	Технологический расчёт кожухотрубчатого теплообменника.....	57
4	БЕЗОПАСНОСТЬ И ЭКОЛОГИЧНОСТЬ ПРОИЗВОДСТВА.....	67
4.1	Классификация опасности производства.....	67
4.2	Экологичность производства.....	67
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	68
	СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	69

ВВЕДЕНИЕ

Основным методом получения стирола в мире является технология каталитического дегидрирования этилбензола, что обусловлено относительно небольшой стоимостью производства, простотой исполнения процесса и высоким и стабильным спросом на стирол в качестве промежуточного сырья для переработки его в полистирол и смолы АБС и другие виды полимеров. К минусам производства относятся: большое количество побочных реакций, обусловленных чистотой сырья и закоксованностью катализатора, сложность хранения и транспортировки мономера.

В виду недавнего, так называемого «каучукового кризиса», который случился из-за резкого роста объема производства натурального, более дешевого, каучука, спрос на синтетический стирол в период с 2012 по 2014 года значительно упал, что повлекло за собой закрытие некоторых крупных предприятий в Европе и России. К счастью, на сегодняшний день, искусственному мономеру удалось вновь закрепиться на мировом рынке. По данным последних исследований рынка крупнотоннажных полимеров, института «Центр развития» объемы потребления стирола в России неуклонно растут и в период с 2012 по 2015 год увеличились с 378 до 536 тысяч тонн в год, вместе с тем количество импортируемого стирола снизилось за тот же период с 238 до 120 тысяч тонн в год, что явно говорит о востребованности данного мономера на рынке и увеличении его производственных мощностей в России.

На сегодняшний день первое место по производительности стирола, методом каталитического дегидрирования этилбензола в России, занимает площадка дегидрирования на заводе ОАО «Нижекамскнефтехим» и составляет большую часть объема производимого стирола в России, порядка 70% от общего объема Российского рынка. На втором месте находится ОАО «Сибур-Химпром», который выпускает около 130 тысяч тонн стирола в год, а третье место по производству занимает ОАО «АНК», его доля на рынке составляет порядка 10%.

Основную долю мирового рынка занимают европейские предприятия и компании США. К примеру европейский концерн «Dow Chemical» производит более миллиона тонн стирола ежегодно, доля США от общего мирового рынка составляет порядка 4 миллионов тонн в год.

1 ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

1.1 Области применения стирола

Стирол, один из важнейших продуктов нефтехимии, является сырьем для производства полистирольных пластмасс, термоэластопластов, бутадиен-стирольных каучуков, красок, лаков, клеев, пластиков АБС, растворителей смол полиэфирных и самого полиэфира, эластичной пены, высококачественной технической пластмассы. В основном, из стирола производят полистирол, обладающий низкой ценой. Конечной продукцией, получаемой из стирола, является: одноразовая посуда, упаковка для электронного оборудования, элементы салона автомобиля.

Основными марками стирола, производимыми в России, являются СДЭБ, СДМФК.

Производство стирола занимает важное место в современном мире, как в России, так и за рубежом. Так как стирол является основным мономером для производства полистирола, полимера, который имеет широкий спектр применения, в промышленности, для получения различных пластмасс на его основе и строительстве (например, пенополистирол активно используется в качестве утеплителя и теплоизоляции).

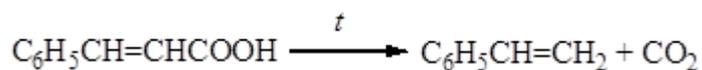
Впервые стирол был выделен из смолы растения Ликвидамбар в Берлине в результате ряда экспериментов Эдуарда Саймона с экстрактами растений. [1]

1.2 Способы получения стирола

В настоящее время существует несколько производственных и лабораторных процессов получения стирола:

1.2.1 Термическое декарбоксилирование коричной кислоты

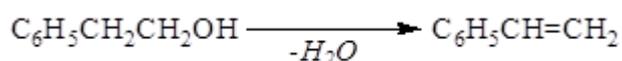
Данный метод проводится при атмосферном давлении и относительно не высоких температурах 120-130⁰С, исходные реагенты гидрохинон и коричная кислота берутся в соотношении 2:100 соответственно. Реагенты имеют высокий класс опасности, крайне огнеопасны и нестабильны.



Выход по стиролу не велик и составляет около 40%, данный метод является лабораторным и малоэффективным для применения в тяжелой промышленности.

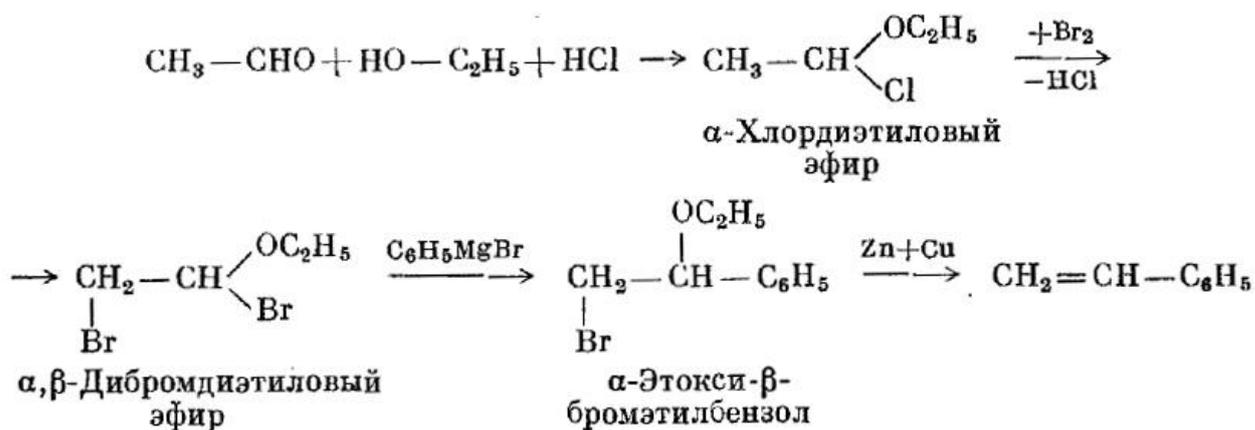
1.2.2 Дегидратация фенилэтилового спирта

Еще один способ получения стирола в лабораторных условиях. Реакция может быть проведена в газовой или жидкой фазе. Процесс жидкофазной дегидратации фенилэтилового спирта проводится в присутствии фосфорной кислоты или бисульфита калия. Дегидратация в газовой фазе выполняется над катализаторами окислов алюминия, вольфрама или тория. При использовании оксида алюминия выход стирола достаточно большой и составляет в теории до 90%.



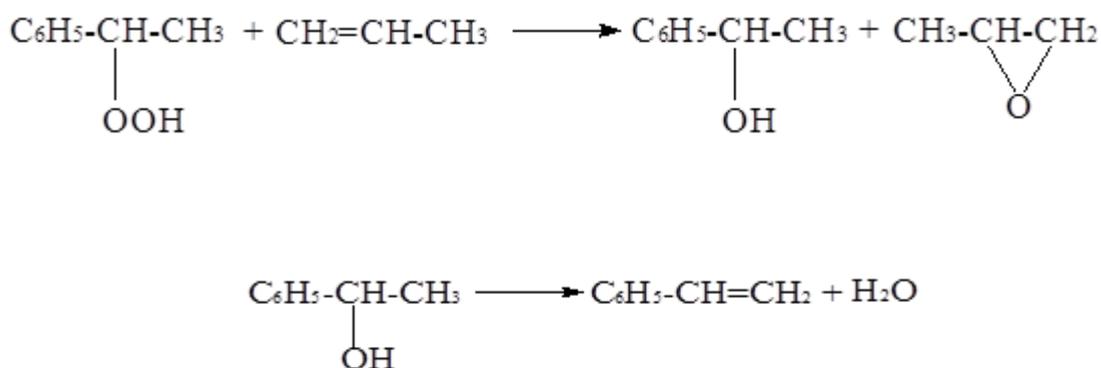
1.2.3 Получение стирола из галогенэтилбензола

В виду многостадийности данного метода он применяется в лабораториях. Из ди замещенного этилбензола в присутствии магния выход по стиролу достигает 70%. Реакция Экзотермична, как следствие она требует отвода излишнего тепла. Цинк в виде гранул или порошка не применим для данной реакции, так как в этих формах, цинк способствует полимеризации стирола, что ведет к снижению выхода стирола. Производное этилбензола получают по реакции бромирования при повышенной температуре, порядка 155 °С. Полученные продукты перегоняют под вакуумом с выходом до 90%. Аналогично, возможно получить стирол с высоким выходом, отщеплением брома и этоксильной группы от α-этокси-β-бромэтилбензола. Учитывая легкость получения последнего, способ получения стирола, приведенный ниже наиболее оптимален:



1.2.4 Производство стирола из этилбензола посредством гидропероксида этилбензола с одновременным получением пропиленоксида (халкон-процесс)

Данный метод мало востребован в промышленности, но в настоящее время ведутся исследования по его усовершенствованию. Выход стирола по данному процессу составляет порядка 90%, но в виду его многостадийности, сложности исполнения, высокой взрывоопасности продуктов и низкой экологичности он не нашел широкого применения:



Технология заключается в исполнении четырех последовательных стадий.

I) Окисление этилбензола до гидропероксида кислородом.

Данная стадия протекает при мягких условиях, 155 °С и давлении в 0,4 МПа с использованием катализатора - десятипроцентного едкого натра. Реакционная смесь проходит каскад из пяти последовательных реакторов барботажного типа. Щелочь реагирует с гидроперекисью этилбензола,

образуя хорошо растворимую в антиоксиданте соль, которая и является истинным катализатором. При данных условиях, процесс достигает селективности до 85% при глубине реакции в 12%.

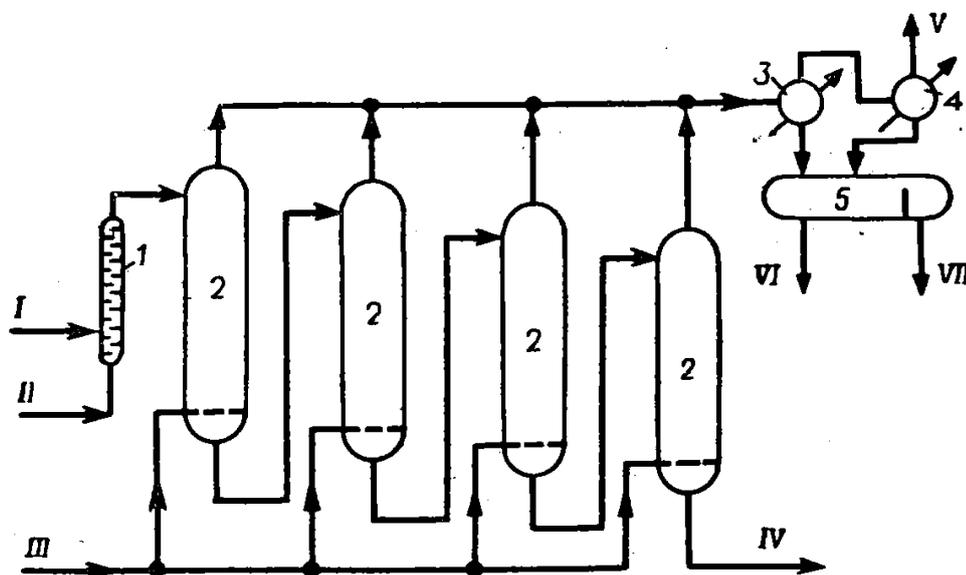


Рисунок 1.1 Технологическая схема жидкофазного окисления этилбензола до гидропероксида

Описание рисунка 1.1:

1 – диафрагменный смеситель; 2 – реакторы; 3, 4 – конденсаторы; 5 – отстойник; I – едкий натр; II, VII- этилбензол; III – воздух; IV- оксидат; V – отходящие газы; VI – вода.

Описание схемы рисунок 1.1 - смесь свежего и возвратного этилбензола подается в каскад реакторов через теплообменник где подогревается шихтой. Очищенный воздух, разогретый до 100 °С подается параллельно с сырьем. Реакция окисления экзотермична. Излишки теплоты снимаются при помощи уноса пара этилбензола с воздухом и испарения парового конденсата, проходящего через встроенные в реакторы змеевики.

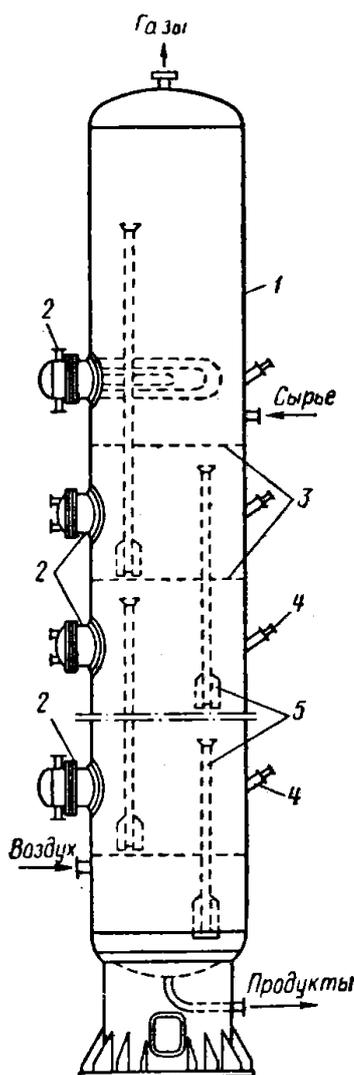


Рисунок 1.2 Реактор барботажного типа

Реактор барботажного типа рисунок 1.2 представляет собой колонну 1 со встроенными теплообменниками 2, расположенными по высоте тарелками 3 и встроенными в них переливными трубками 5, также реактор оборудован патрубками для установки термопар.

II) Эпоксидирование гидроперекиси этилбензола с пропиленом

Гидроперекись, после окисления концентрируют в вакууме примерно до 25% и подают на стадию эпоксидирования. Реакцию проводят в реакторах-мешалках при давлении 3 МПа, 115 °С и избытке пропилена. Катализаторами служат растворимые соединения молибдена. Селективность процесса по пропилену составляет порядка 97%, по гидроперекиси 85%.

Непрореагировавшая гидроперекись в большем числе переходит в ацетофенон.

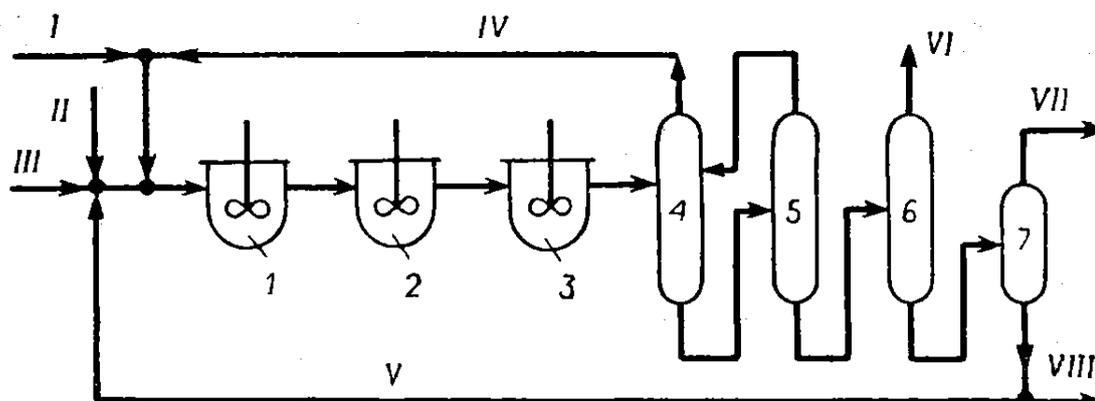


Рисунок 1.3 Технологическая схема эпексидирования гидроперекиси этилбензола с пропиленом

Описание рисунка 1.3:

1-3 – реакторы с мешалками; 4-7 ректификационные колонны; I – пропилен; II – гидроперекись; III – катализатор; IV – возврат пропилена; V – возврат катализатора; VI – окись пропилена; VII – кубовый остаток; VIII – шлам.

Описание технологической схемы стадии эпексидирования рисунок 1.3 - реакционная смесь подается последовательно в реакторы, оборудованные мешалками, после чего окись пропилена подается на ректификацию где последовательно отделяется от катализатора, тяжёлых углеводородов и шлама.

Кубовый остаток идет на дальнейшее разделение. В первую очередь тяжелая фракция нейтрализуется щелочью и отделяется от воды, после чего поступает на первую стадию ректификации, где отгоняются легкие примеси и излишки воды, на второй стадии, из смеси углеводородов отгоняется этилбензол, который возвращается на окисление, далее тяжелые углеводороды разделяются на третьей стадии на бензальдегид и фракцию метилфенилкарбинола.

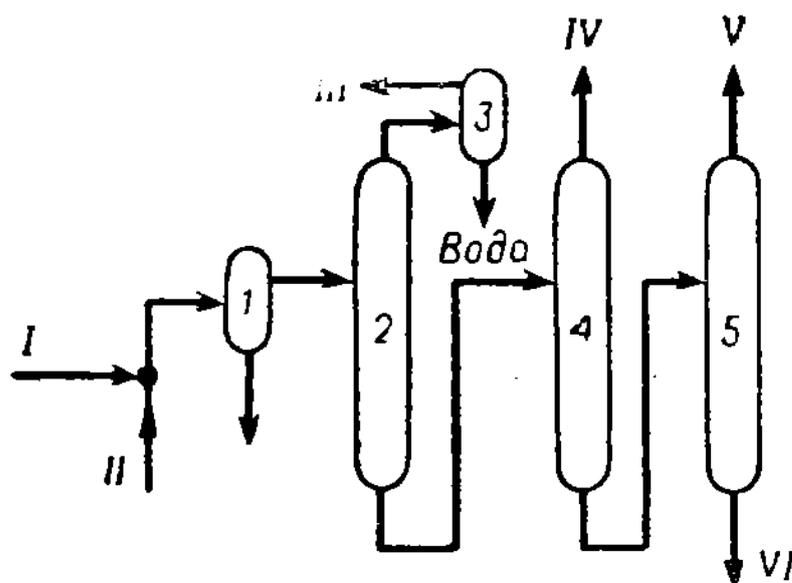


Рисунок 1.4 Технологическая схема разделения высококипящих углеводородов

Описание рисунка 1.4:

1,3 – отстойник; 2-5 – отстойник; I – щелочь; II – тяжелая фракция; III – легкие примеси; IV – этилбензол; V – бензальдегид; VI – фракция метилфенилкарбинола (МФК).

III) Парофазная каталитическая дегидратация метилфенилкарбинола до стирола

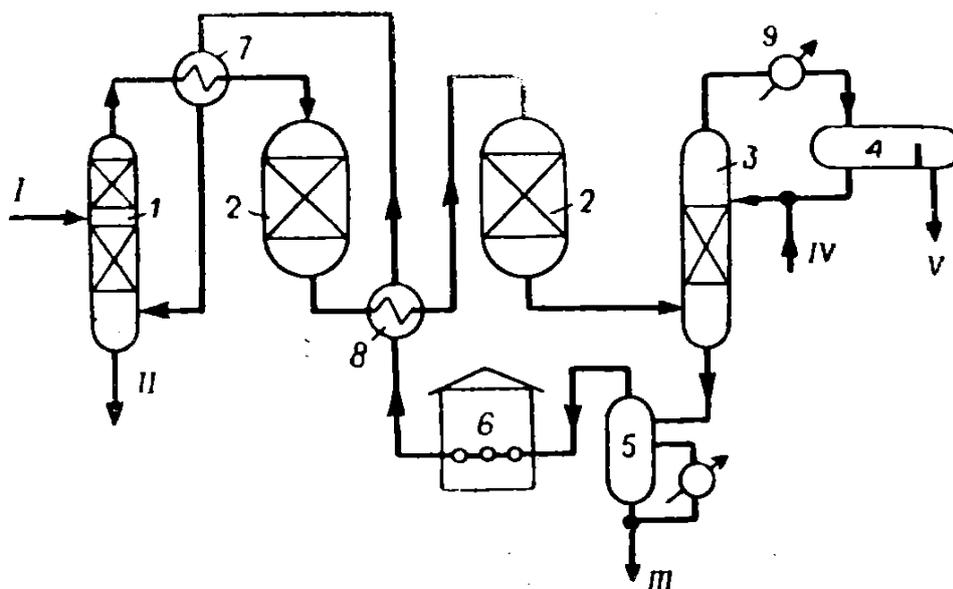


Рисунок 1.5 Технологическая схема дегидратации метилфенилкарбинола до стирола

Описание рисунка 1.5:

1 – испаритель; 2 – реакторы; 3 – промывная колонна; 4 – отстойники; 5 – ректификационная колонна; 6 – печь; 7 8 – теплообменники; 9 – конденсатор; I – фракция МФК; II – смолы; III – вода; IV – щелочь; V – «печное масло».

Описание технологической схемы дегидратации МФК рисунок 1.5 - после эпексидирования, фракция МФК испаряется в токе водяного пара, далее нагревается до 300 °С в теплообменнике и поступает в первый реактор. Конверсия в нем составляет порядка 45%. Реакция эндотермична, с ее течением смесь теряет до 35% своего тепла, после чего снова нагревается до 300 °С и поступает во второй реактор, где конверсия достигает 90%. Контактный газ после второго реактора отмывается от кислых примесей с одновременной отгонкой легкокипящих веществ, после чего конденсируется и отстаивается, разделяется на кубовый остаток – печное масло и воду. Кубовый остаток из испарителя идет на стоки, а вода из колонны 5 возвращается в процесс.

IV) Гидрирование ацетофенона до метилфенилкарбинола

Далее, из печного масла выделяется стирол. На первой стадии отгонки отводится кубовый продукт – фракция ацетофенона, которая отделяется от тяжелых примесей и поступает на гидрирование.

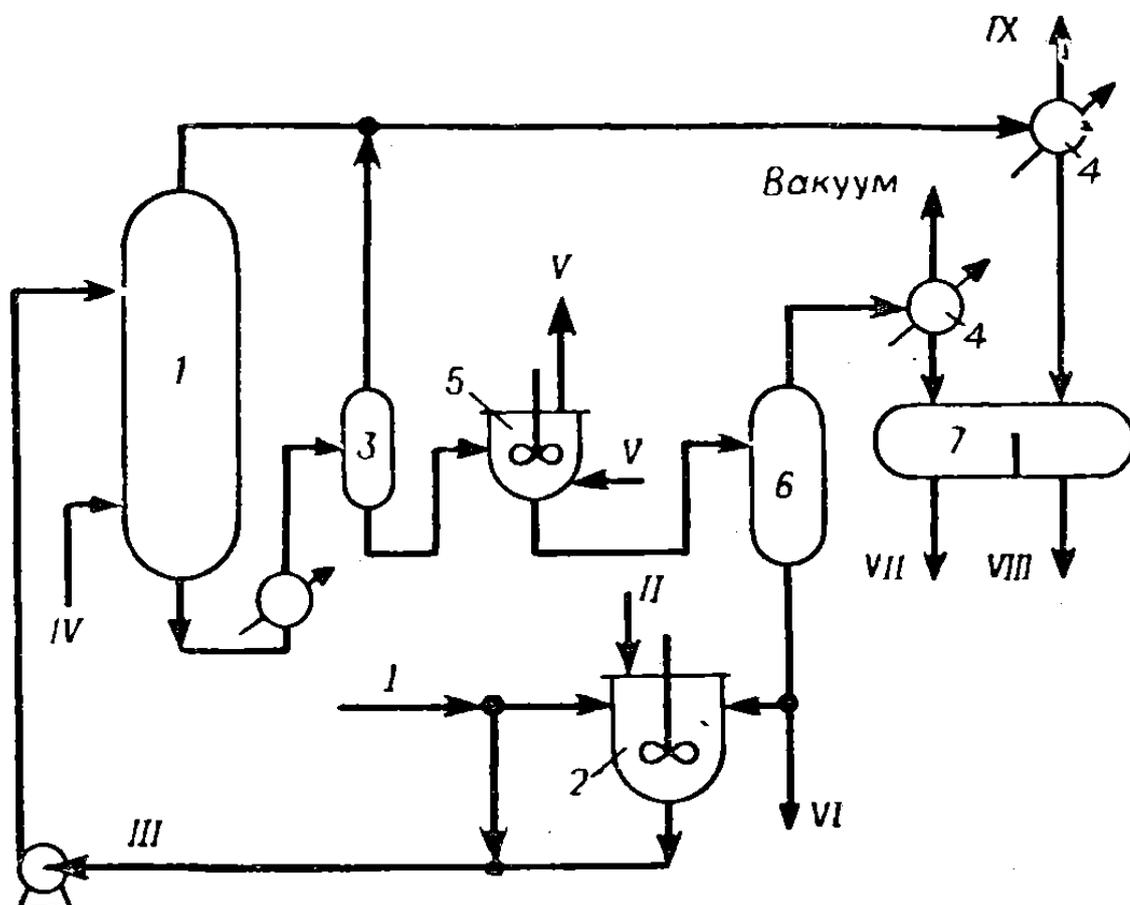


Рисунок 1.6 Технологическая схема гидрирования ацетофенона

Описание рисунка 1.6:

1 – барботажный реактор; 2 – смеситель для суспендирования катализатора; 3 – сепаратор; 4 – конденсатор; 5 – дегазатор; 6 – вакуумный испаритель; 7 – отстойник; I – ацетофенон; II – катализатор; III – суспензия; IV – водород; V – азот; VI – шлам; VII – МФК; VIII – вода; IX – сдувка водорода.

Описание технологической схемы гидрирования ацетофенона рисунок 1.6 - наиболее селективными катализаторами являются медно-хромовые типа Адкинса. На практике применяются суспендированные катализаторы.

Ацетофенон смешиваясь с катализатором в смесителе подается в барботажный реактор, где смешивается с водородом, прореагировав, шихта поступает в сепаратор и дегазатор, после чего вновь испаряется под вакуумом и конденсируется, после чего, конденсат отстаивается, разделяясь на МФК и воду.

Выход стирола в данном процессе составляет от 2,5 до 2,7 тонн на 1 тонну пропиленоксида. На практике на 100% оксипропилена образуется от 110 до 190% побочных продуктов, таких как ацетальдегид, метилформиат, муравьиная кислота, эфиры пропиленгликоля и сам пропиленгликоль.

Преимуществами данного процесса является высокая селективность и как следствие выход целевых продуктов, до 90%. Недостатками же являются многостадийность, сложность и высокая стоимость технологического оформления, большое количество побочных продуктов и большие затраты на утилизацию невостребованных продуктов. Отработанная вода содержит большое количество органических веществ, но современные методы удовлетворяют требованиям по ее очистке, поэтому на практике отходы утилизируют сжиганием, что ведет к большим экономическим затратам и как следствие они перекрывают всю выгоду от производительности процесса. [1]

1.2.5 Дегидрирование этилбензола в присутствии катализатора

Каталитическое дегидрирование этилбензола является основным методом промышленного производства стирола. Этим методом получают около 90% этилбензола по всему миру. [3]

“В качестве катализаторов в процессе дегидрирования применяются композиции оксидов цинка или железа. Ранее распространенным катализатором являлся стирол-контакт на основе ZnO. В последние годы, в основном, используют, катализаторы на основе оксида железа, с следующим составом 55-80% оксида железа (III); 2-28% оксида хрома (III); 15-35% карбоната калия и некоторые оксидные добавки. Также, часто применяется

катализатор «НИИМСК К-24» состоящий из оксида железа (III) – 66-70%; карбоната калия – 19-20%; оксида хрома (III) – 7-8%; оксида цинка – 2,4-3,0%; силиката калия – 2,0-2,6%. Высокое содержание карбоната калия способствует повышению саморегенеративной способности катализатора за счет конверсии углеродистых отложений водяным паром. Катализатор регенерируют с периодичностью в два месяца. Замена катализатора, требуется каждые два года.” [2]

Реакционный узел дегидрирования этилбензола возможно выполнить несколькими способами. Один из способов – трубчатый реактор, обогреваемый топочным газом. [3, 5]

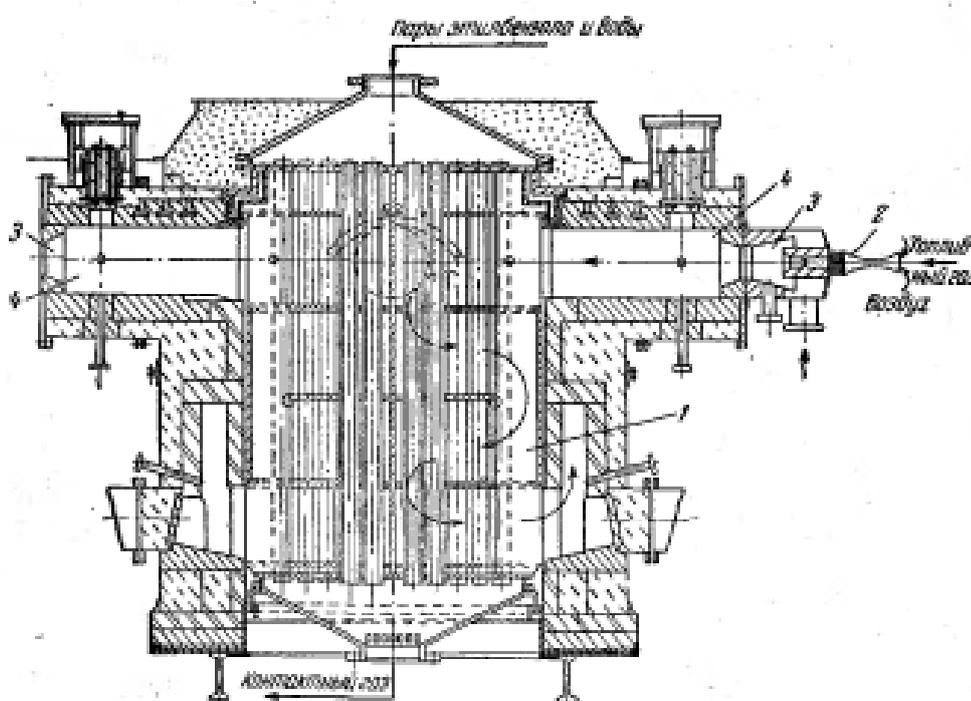


Рисунок 1.7 Трубчатый реактор

Трубчатый реактор на рисунке 1.7 состоит из металлического цилиндрического кожуха, огнеупорного кирпичного покрытия, трубчатки, в которой располагается катализатор, вертикальной перегородки, разделяющей пространство между трубами вертикально, что позволяет производить обогрев по межтрубному пространству с двух сторон, посредством дымовых

газов. Количество и размеры труб зависят от требуемой производительности, высота трубчатки порядка 3 м. Трубы покрыты медно-марганцевым сплавом изнутри для предотвращения контакта этилбензола с железом. [1]

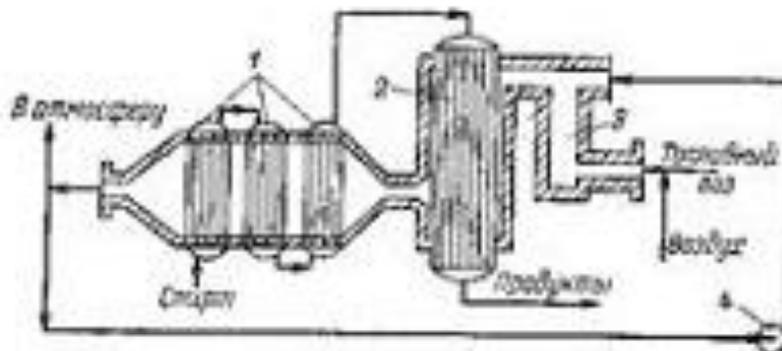


Рисунок 1.8 Реакционный узел трубчатого реактора

Достоинством узла изображенном на рисунке 1.8 является близкий к изотермическому профиль температуры, это позволяет достичь высокого выхода целевого продукта. Большая металлоемкость и чрезмерные затраты на производство данного реактора послужили для создания новых аппаратов со сплошным слоем катализатора, не имеющих поверхностей теплообмена. [3, 5]

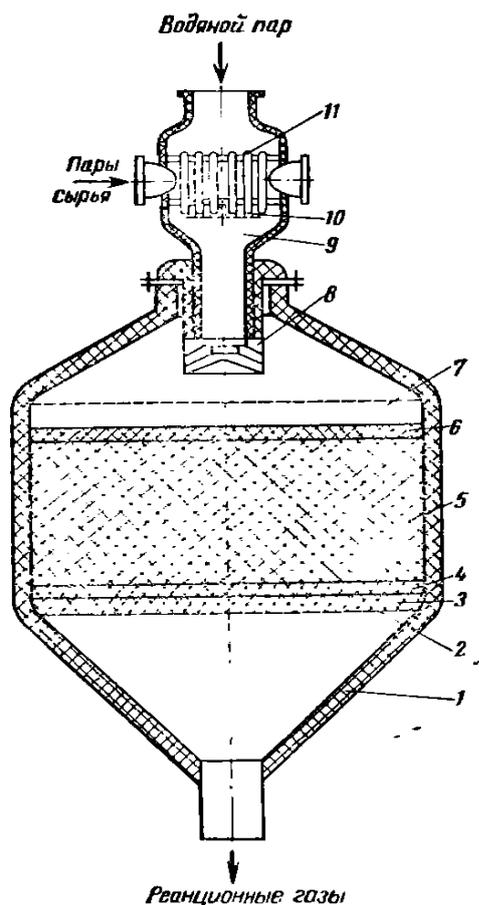


Рисунок 1.9 Реактор адиабатического типа

Аппарат представленный на рисунке 1.9 имеет форму цилиндра с крышкой и нижней частью в виде цилиндра. Катализатор насыпается на нижней решетке высотой 1,5 – 1,8 м. Диаметр реактора варьируется от 3 до 4 м, высота рабочей части порядка 2,5м, общая 7,5 м. [1, 4]

Они работают в условиях близких к адиабатическим, водяной пар препятствует чрезмерному охлаждению реакционной смеси. При получении стирола в одном адиабатическом реакторе обычная степень конверсии этилбензола составляет около 40%. Основным недостатком такого исполнения – высокие потери тепла, смещение равновесия в сторону образования побочных продуктов и понижение скорости реакции с потерей селективности. Степень конверсии нельзя довести до приемлемой величины, потому, что это повышает удельный расход пара. [3]

По информации изложенной в учебнике Лебедева Н.Н. 1988. – 438 с., “установка, приведенная на рисунке 1.10 с реакторами адиабатического типа, приближает процесс к изотермическому и лучше учитывает особенности равновесия реакции. В такой установке имеются 2 реактора (или два слоя катализатора). Охладившуюся в первом реакторе смесь до подачи во второй реактор нагревают перегретым паром. Реактор на рисунке имеет два-три кольцевых слоя катализатора, причем в первый слой поступает весь этилбензол, но лишь часть водяного пара. В пространство между слоями катализатора подают дополнительное количество перегретого пара. С его помощью повышается температура смеси и происходит ступенчатое разбавление смеси с удалением ее от равновесного состояния, что способствует росту скорости и селективности реакции.” [3]

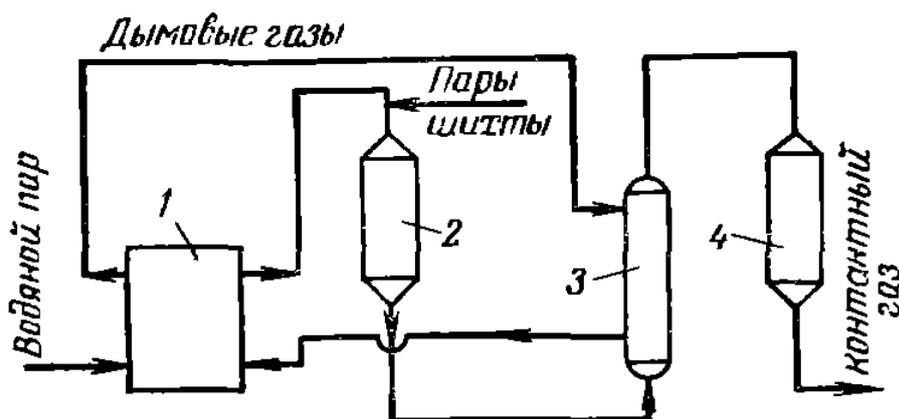


Рисунок 1.10 Схема двухступенчатого дегидрирования этил бензола

Описание рисунка 1.10:

1 - Перегреватель; 2 – Первый реакционный узел; 3 – Теплообменник; 4 – Второй реакционный узел.

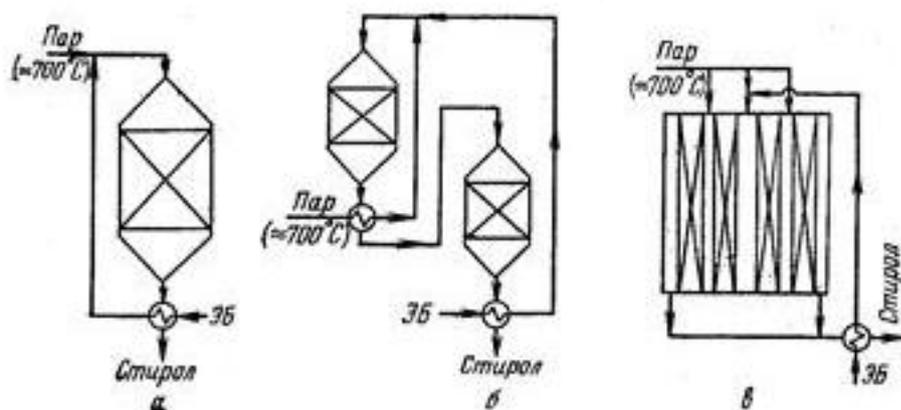


Рисунок 1.11 Первый узел – единственный реактор адиабатического типа; второй узел – узел из двух реакторов с промежуточным подогревом смеси, третий узел реактор с несколькими слоями катализатора и секционированной подачей перегретого пара. [3, 5]

Промышленное получение стирола каталитическим дегидрированием этилбензола относится к взрыво-огнеопасным производственным процессам, 1 по классу опасности производства.

В штатном режиме установка не производит выбросов углеводородов в окружающую среду, сточные воды производства подвергаются очистке.

1.3 Сравнение технологий производства стирола

Выбор процесса будет проводится на основе вышеизложенных данных по четырем критериям:

Таблица 1.1 Сравнение технологий производства стирола

П/П	Каталитическое дегидрирование этилбензола	Производство стирола из этилбензола посредством гидропероксид этилбензола с одновременным получением пропиленоксида
Безопасность	-	-

Экологичность	+	-
Производительность	+	+
Простота исполнения	+	-

Оба производства имеют высокий класс взрыво-пожаро опасности, т.к. используют для производства углеводороды, ЛВЖ, аппараты, работающие под давлением и повышенной температуре. Каталитическое дегидрирование этилбензола является более экологичным так как не производит в больших количествах веществ неподлежащих безопасной утилизации. Производительность обеих установок достаточна высока и удовлетворяет требуемой мощности. Совместное производство стирола с оксипропиленом имеет много стадий, требует более крупных затрат в исполнении и требует дополнительных ресурсов для утилизации побочных продуктов сжиганием.

Проанализировав все данные для данной бакалаврской работы был выбран процесс каталитического дегидрирования этилбензола, как более экологичный, простой в исполнении и требующий меньше затрат, лишь немного уступающий в производительности альтернативному процессу.

1.4 Физико-химические основы процесса

1.4.1 Целевая реакция процесса

Дегидрирование этилбензола – обратимый, каталитический, эндотермический, гетерогенный процесс, который описывается уравнением:



Равновесие данной реакции описывается уравнением изменения свободной энергии:

$$\Delta G = 29720 - 31,1T$$

Процессы дегидрирования – это химические процессы, которые связаны с отделением атомов водорода от органического соединения.

1.4.2 Теоретические основы процесса

Реакции дегидрирования и гидрирования имеют много общего в своих физикохимических закономерностях в виду того, что они являются системой обратимых превращений. В следствии этого, основы процесса дегидрирования, лучше всего изложить в сравнении с процессами гидрирования. [6]

1.4.2.1 Термодинамика процесса

Реакция	$-\Delta H_{298}^{\circ}$, кДж/моль
1) $RCH=CH_2 \xrightarrow{+H_2} RCH_2-CH_3$	113—134
2) $CH\equiv CH \xrightarrow{+2H_2} CH_3-CH_3$	311
3) $C_6H_6 \xrightarrow{+3H_2} C_6H_{12}$	206
4) $RCHO \xrightarrow{+H_2} RCH_2OH$	67—83
5) $R_2CO \xrightarrow{+H_2} R_2CHOH$	≈ 58
6) $RCN \xrightarrow{+2H_2} RCH_2NH_2$	134—159
7) $RCOOH \xrightarrow[+H_2O]{+2H_2} RCH_2OH$	38—42
8) $RNO_2 \xrightarrow[-2H_2O]{+3H_2} RNH_2$	439—472
9) $-CH_2-CH_2- \xrightarrow{+H_2} -CH_3 + -CH_3$	42—63

Из того что процессы дегидрирования и гидрирования являются обратимыми можно сделать вывод, что тепловые эффекты для реакций гидрирования представленных выше будут приблизительно равны для реакций дегидрирования с противоположным знаком, из чего следует что процесс дегидрирования является эндотермическим.

Зависимость поглощаемого тепла в реакциях дегидрирования для различных классов веществ представлена в следующем ряду:



Проанализировав данный ряд закономерностей, мы можем сделать вывод, что реакция дегидрирования этилбензола требует достаточно высоких энергетических затрат, что существенно отражается на оформлении технологического процесса. [6, 7]

Важной особенностью процесса дегидрирования является его обратимость. Очевидно, что из-за эндотермичности процесса дегидрирования равновесие будет смещаться в его сторону при повышенных температурах.

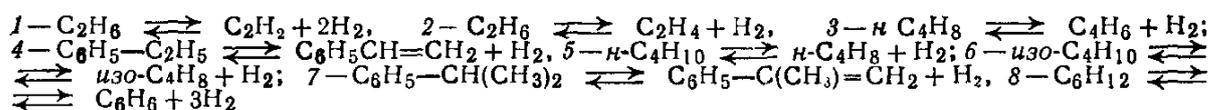
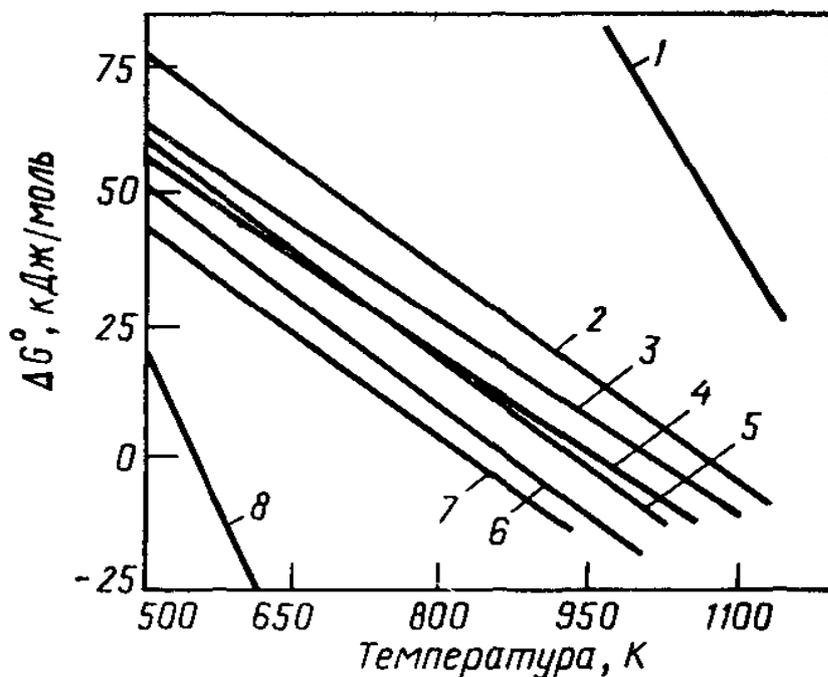


Рисунок 1.12

Температурная зависимость энергии Гиббса в зависимости от температуры для процесса дегидрирования этил бензола представлена на рисунке 1.12 для прямой под номером 4. При этом значении энергии Гиббса, близкие к нулю или отрицательные температуры, говорят о возможности практического осуществления реакции и смещении равновесия по следующему уравнению:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p.$$

Если провести сравнение для температуры, при которой $K_p = 0$ и $\Delta G^0 = 0$, получим следующий ряд способности к дегидрированию, который учитывает только термодинамические факторы:



1.4.2.2 Выбор условий процесса

Для получения высокой фактической степени конверсии реагентов при обратимых процессах дегидрирования-гидрирования необходимо выбрать условия, при которых равновесие будет наиболее благоприятным, которое зависит от термодинамических факторов. [3]

Из вышесказанного ясно, что процессы дегидрирования необходимо проводить при повышенной температуре, которая зависит от типа исходного вещества и во многом определяется термодинамическими особенностями реакции. Это определяет проведения процесса в газовой фазе. При дегидрировании отщепляется водород, что ведет к увеличению объема газов и, следовательно, низкое давление будет способствовать повышению степени конверсии. По данной причине процесс дегидрирования проводится при давлении, приближенном к атмосферному. Так, при 595 °С равновесная степень конверсии этилбензола в стирол при 0,1 МПа составляет 68%, а при 620 °С возрастает до 80%.

1.4.2.3 Катализаторы процесса

Использование катализаторов позволяет достичь высокой скорости реакции при относительно низких температурах, когда нежелательные побочные реакции, ухудшающие процесс, еще не получили развития. “В виду обратимости реакций дегидрирования и способности любых катализаторов одинаково ускорять как прямой, так и обратный процесс, обе эти реакции в принципе катализируются одними и теми же веществами. Их можно разделить на три основные группы:

Металлы VII группы железо, кобальд, никель, палладий, платина и IБ подгруппы периодической системы, медь и серебро, а также смеси этих металлов или иначе сплавы. Оксиды металлов марганца, цинка, меди (III), железа (III) и так далее. Отечественный катализатор К-22 имеет состав, % (масс): оксид железа - 69-73; карбонат калия - 19-20; оксид хрома (III) - 7.5-8.5; силикат калия - 2.0-2.6. Под воздействием данного катализатора, пошедший на разбавление водяной пар, газифицирует угольные соединения

на поверхности катализатора, что способствует увеличению длины пробега катализатора до 1,5 - 2 года.

Другой усовершенствованный катализатор на основе железа К-24 обладает повышенной активностью и стабильностью. Еще один катализатор “Стирол - контакт”, его состав, % (масс): ZnO - 79.5; MgO - 5; Al₂O₃ - 5.5; CuO - 5; K₂SO₄ - 2.5; K₂CrO₄ - 2.5, и катализатор на основе железа: 87% Fe₂O₃; 5% Cr₂O₃; 8% K₂O. Катализаторы на основе оксида железа применяются для дегидрирования этилбензола в реакторах адиабатического типа.

Сложные оксидные и сульфидные катализаторы, медьхромоксидные и цинкхромоксидные, кобальтмолибденоксидные, никель – и кобальтвольфрамкисидные. Общее для всех катализаторов дегидрирования является содержание небольших количеств солей калия, присутствие которых в катализаторе ускоряет взаимодействие воды и углерода с образованием двуокиси углерода, за счет которой возможна их самостоятельная регенерация. На сегодняшний день основными промышленными катализаторами являются BASF S6-32E, К-28.” [8]

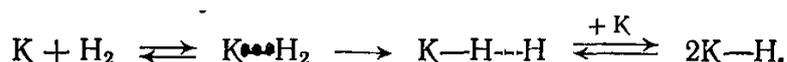
Таблица 1.2 Сравнение катализаторов дегидрирования

Параметр	Железный катализатор	Цинковый катализатор
Насыпная масса катализатора, г/л	1000	1200
Срок жизни катализатора, ч	3240	8000
Соотношение этилбензол: пар, моль/л	1 : 18	1 : 8
Температура реакции, °С	590	620
Степень конверсии этилбензола, %	40	40

1	2	3
Выход стирола, мол. %	90	90
Производительность катализатора, кг продукта на кг катализатора	583	624
Доля стоимости катализатора в стоимости продукта, %	0,42	0,73

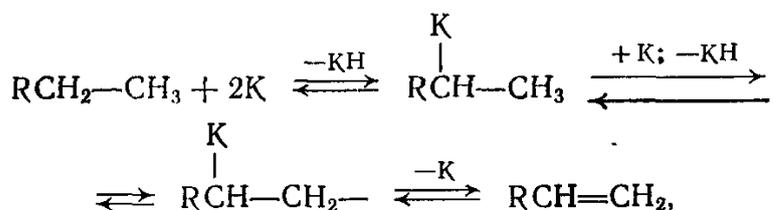
1.4.2.4 Механизм реакции

Процесс относится к типу гомолитических превращений, очень близких к гетерогенно-каталитическим реакциям окисления. Большую роль играет хемосорбция реагентов на активных центрах катализатора, при которой за счет электронных переходов с участием катализатора ослабевают или разрываются совсем, связи в адсорбированной молекуле. При сорбции водорода металлами, после физической адсорбции идет частичное ослабление связей и диссоциация:



Катализаторы на основе оксидов ведут себя подобно металлам, но они менее способны к хемосорбции водорода и углеводорода.

Взаимодействие протекает между двумя хемосорбированными частицами, которые находятся на соседних активных центрах поверхности, или же между хемосорбированной частицей и физически адсорбированной или приходящей из объема молекулой. Необходимо заметить, что в равновесных процессах дегидрирования-гидрирования, каждая стадия обратима:



1.4.3 Кинетика реакции

Скорость реакции, как и в иных гетерогенно-каталитических процессах, способна зависеть от диффузионных и кинетических факторов. Влияние первых снижается с ростом интенсивности перемешивания и турбулентности потоков и уменьшении температуры. Чаще всего кинетику процессов дегидрирования описывает уравнение Лэнгмюра-Хиншельвуда, которое используется в случае, когда лимитирующей стадией процесса является химическая реакция на поверхности катализатора. Ниже представлено уравнение мономолекулярного расщепление сорбированного вещества:

$$r = k \frac{p_{\text{АН}_2} - p_{\text{А}}p_{\text{Н}_2}/K_{\text{р}}}{1 + b_{\text{АН}_2}p_{\text{АН}_2} + b_{\text{А}}p_{\text{А}} + b_{\text{Н}_2}p_{\text{Н}_2}}$$

Где b и p адсорбционный коэффициент и парциальные давления реагентов соответственно.

Уравнение хемосорбированного вещества с другими активными центрами поверхности:

$$r' = k' \frac{p_{\text{АН}_2} - p_{\text{А}}p_{\text{Н}_2}/K_{\text{р}}}{(1 + b_{\text{АН}_2}p_{\text{АН}_2} + b_{\text{А}}p_{\text{А}} + b_{\text{Н}_2}p_{\text{Н}_2})^2}.$$

Важно, что хемосорбция продукта дегидрирования А зачастую намного больше, чем у насыщенного соединения АН₂ и Н₂, поэтому, единицей и, не редко, другими слагаемыми в знаменателе уравнений можно пренебречь, кроме $b_{\text{а}}.$

Кажущаяся энергия активация процессов дегидрирования высока, для превращения этилбензола в стирол она составляет 152 кДж / моль. Это

накладывает сильную зависимость на скорость реакции от температуры, при этом способность к реакции дегидрирования на оксидных катализаторах уменьшается в ряду: спирт>амин>алкилбензол>парафин и увеличивается при росте и разветвлении углеродной цепи.[6, 9]

1.4.4 Селективность реакции

Селективность реакции дегидрирования важна для предотвращения дальнейших превращений, которые ведут к уменьшению выхода целевого продукта и для направленного взаимодействия определенной функциональной группы исходного вещества. Из этого можно сделать вывод что селективность зависит от течения параллельных и последовательных реакций.

В процессах дегидрирования существуют побочные реакции аналогичные процессу гидрирования (глубокое дегидрирование с последующей деструкцией) и превращения, вызванные высокими температурами процесса. Например, могут возникать реакции крекинга сырья, гидрогенолиза под действием образованного водорода, реакции полимеризации, дегидроконденсации и полимеризации, которые ведут к образованию тяжелых веществ и кокса, в свою очередь дезактивирующих катализатор.

На одном катализаторе, селективность зависит от множества факторов, в частности от относительной реакционной способности соединения или его функциональной группы и от адсорбционной способности на данном катализаторе. Эти факторы могут влиять на процесс в равной мере, или один может быть выше другого. Способность катализатора к сорбции в отношении к разным органическим соединениям или их функциональным группам имеет важное значение, и учитывается при выборе контакта, что влияет на значение селективности.

Также вне зависимости от выбора катализатора и иных факторов на селективность большое влияние оказывает температура, ведь нежелательные побочные реакции гидрогенолиза, крекинга, дегидроконденсации и другие

имеют большую энергию активации чем дегидрирование. Нельзя забывать, что уменьшение температуры уменьшает как скорость процесса, так и производительность реактора, поэтому необходимо найти оптимальную температуру, которая будет соответствовать наибольшей экономической выгоде. Дополнительные ограничения по выбору температуры накладываются из-за обратимости реакции дегидрирования-гидрирования.

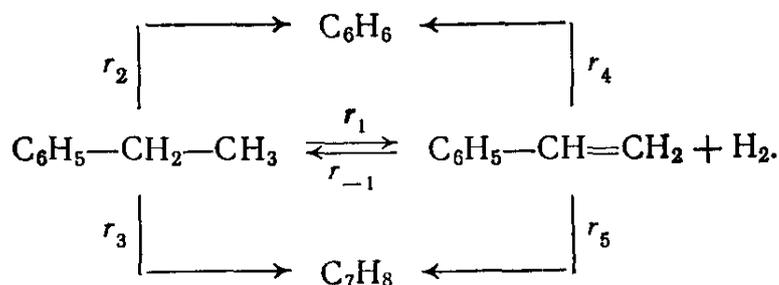
Не менее важным параметром, оказывающим влияние на величину селективности, является время контакта, которое определяет фактическую степень конверсии исходного вещества. Чем ближе она к равновесной, тем более выражены глубокие реакции гидрирования, гидрогенолиза, крекинга или конденсации, ведущих к снижению селективности. Поэтому из-за высоких температур при дегидрировании степень конверсии иногда составляет порядка 40%, а время контакта варьируется от долей секунды до нескольких секунд. [6, 10]

1.5 Побочные реакции процесса. Подбор оптимальных параметров

В конечном продукте реакции содержится до 0,8% бензола, 1,1% толуола, 58-60% непрореагировавшего этилбензола, 38-40% стирола и около 0,9% тяжелых веществ.

Данный процесс имеет ряд побочных реакций в связи с применением высоких температур, порядка 540 – 620 °С и высокой зависимости от равновесной степени конверсии:

- 1) Образование толуола с метаном и бензола с этаном

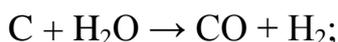
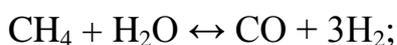


Протекание данных реакций обусловлено присутствием катализатора в системе и приближением степени конверсии прямой и обратной целевой реакции к равным значениям. [5, 6, 9]

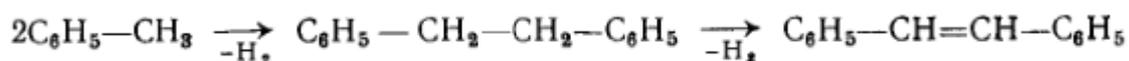
Таблица 1.3 Степень конверсии этилбензола при различных температурах

Температура, °С	Константа равновесия К	Степень конверсии этилбензола в % при разбавлении его водяным паром, моль на 1 моль этилбензола				
		0	16	18	19	20
520	0,034	18	54	55	56	57
540	0,056	23	62	68	68	698
560	0,089	29	70	71	72	73
580	0,135	35	76	77	78	79
600	0,199	41	82	83	84	85
620	0,295	48	86	87	88	89
640	0,432	55	90	90	91	91

2) Полное разложение этилбензола и побочных продуктов



3) Образование высокосконденсированных углеводородов



Протекание реакций 2 и 3 типа, обусловлено повышенной температурой системы и закоксованностью катализатора. Чтобы избежать разложения реагента необходимо соблюдать условия реакции для сохранения равновесной степени конверсии и проводить регенерацию катализатора. [3, 6]

Для минимизации протекания побочных реакций необходимо проводить процесс при пониженном давлении всей системы или при атмосферном

давлении системы с понижением парциального давления этилбензола. Для того чтобы определить оптимальное разбавление этилбензола выведем уравнение для процесса по принципу Ле-Шателье-Брауна:

Возьмем соотношение в 1 моль этилбензола и M молей водяного пара, M_A , M_B , M_Z молей этилбензола, водорода и стирола, при этом равновесная конверсия этилбензола составляет \bar{x}_A , тогда в условиях равновесия количество веществ будет равно:

$$\begin{aligned} \bar{M}_A &= 1 - \bar{x}_A, \bar{M}_B = \bar{M}_Z = \bar{x}_A, \bar{M}_{H_2O} = M_{H_2O}; \\ \sum \bar{M} &= 1 - \bar{x}_A + 2\bar{x}_A + M_{H_2O} = 1 + \bar{x}_A + M_{H_2O} \end{aligned}$$

Следовательно

$$K_p = K_x (\sum \bar{M})^{-\Delta n}, P_{\text{общ}}^{\Delta n} = x_A^{-1} P_{\text{общ}} [(1 - \bar{x}_A)(1 + \bar{x}_A + M_{H_2O})]$$

При температуре дегидрирования 580°C , константа равновесия равна $K_p = 0,135$, тогда при $P_{\text{общ}} \sim 0,1$ МПа (1 кгс/см^2) и в отсутствие разбавителя получим:

$$K_p(1 - \bar{x}_A)(1 + \bar{x}_A) = \bar{x}_A^2$$

Откуда находим степень равновесной конверсии $\bar{x}_A = 0,37$. В противном случае, при разбавлении паром этилбензола в соотношении 10:1 равновесная степень конверсии составит $\bar{x}_A = 0,716$.

Исходя из расчетов, мы можем сделать вывод, что, процесс необходимо проводить при повышенной температуре ($600\text{--}630^\circ\text{C}$), разбавлении водяным паром 2,5–3:1 и атмосферном давлении 0,1 МПа. При дегидрировании этилбензола происходит отщепление водорода. Из этого следует, что объем системы возрастает с течением реакции. Следовательно, увеличению выхода целевого продукта способствует понижение давления. Так, при 595°C и $P \sim 0,1$ МПа равновесная конверсия этилбензола равна 40%, а при $P \sim 0,01$ МПа – 80%.

Исходя из выше сказанного, оптимальными условиями для проведения процесса будет являться температура в 595°C, соотношение пара к этилбензолу 2,5-3:1, что позволит достичь приемлемого выхода целевого продукта.

1.6 Патентная часть

Данная бакалаврская работа посвящена модернизации существующей технологии получения стирола дегидрированием этилбензола и как следствие одной из задач является поиск возможности усовершенствования технологии. Данная тема имеет большой интерес, поскольку в дальнейшем позволит сократить затраты на производстве или повысить производительность существующих установок, что так же ведет к увеличению прибыли и удовлетворению растущего спроса на стирол.

Поиск проведен по электронной патентной базе данных «Google Patents» и базе данных Федерального Государственного Бюджетного Учреждения «Федеральный Институт Промышленной Собственности», сокращенно ФГБУ «ФИПС». Глубина поиска составила 5 лет (2010-2015 г.г.).

Результаты патентного поиска представлены в таблице 1.4.

Таблица 1.4 Результаты патентного поиска

№	Страна	Название изобретения	Регистрационный номер заявки патента	Классификационный индекс
1	США	«Циклонное разделительное устройство, имеющее кессон с короткой продолжительностью	2016120759 22.09.2014	B01J 8/18

		пребывания, установленный в реакционном резервуаре с псевдосжиженным слоем»		
2	РФ	«Противоточный реактор с псевдооживленным слоем катализатора для дегидрирования олефинов»	2015123993 31.10.2013	C07C 11/02 C07C 5/333 B01J 19/24
3	США	«Технология дегидрирования этилбензола для получения стирола и соответствующий процесс»	US9783466B2 10.11.2014	C07C5/333

В патенте США № 2016120759 авторы предлагают усовершенствовать адиабатический реактор путем добавления циклонного разделительного устройства, которое, в свою очередь, улучшит распределение реакционной среды по слою катализатора, тем самым увеличивая выход целевого продукта.

В патенте РФ № 2015123993 предлагается использовать реактор с противотоком катализатора реакционной смеси, что достигается путем непрерывной загрузки катализатора из регенератора через распределительное устройство, находящееся в верхней части реактора, при этом реакционную смесь предлагается подавать в нижнюю часть реактора. Излишний

катализатор собирается в коллекторе, расположенный в нижней части реактора и подается в регенератор. Данное изобретение позволяет увеличить выход по стиролу за счет увеличения площади контакта катализатора с реакционной массой и постоянной дозагрузкой обновленного катализатора, при этом за счет уменьшения времени контакта снижается количество побочных продуктов.

В патенте США № US9783466B2 авторы предлагают усовершенствовать технологическую схему путем добавления второго межступенчатого подогревателя реакционной среды между 1 и 2 реактором дегидрирования, питаемый дымовыми газами. Данное усовершенствование позволяет повысить температуру реакционной смеси перед входом во второй реактор, что ведет к увеличению выхода целевого продукта.

Патентное исследование дало в полной мере понимание того, насколько изучена технология каталитического дегидрирования этилбензола. Найдена информация по усовершенствованию действующих производственных схем дегидрирования этилбензола.

1.7 Выбор типа реактора и исполнения технологической схемы

В данной бакалаврской работе будет рассмотрен процесс каталитического дегидрирования этилбензола в две ступени как более простого и экономически выгодного.

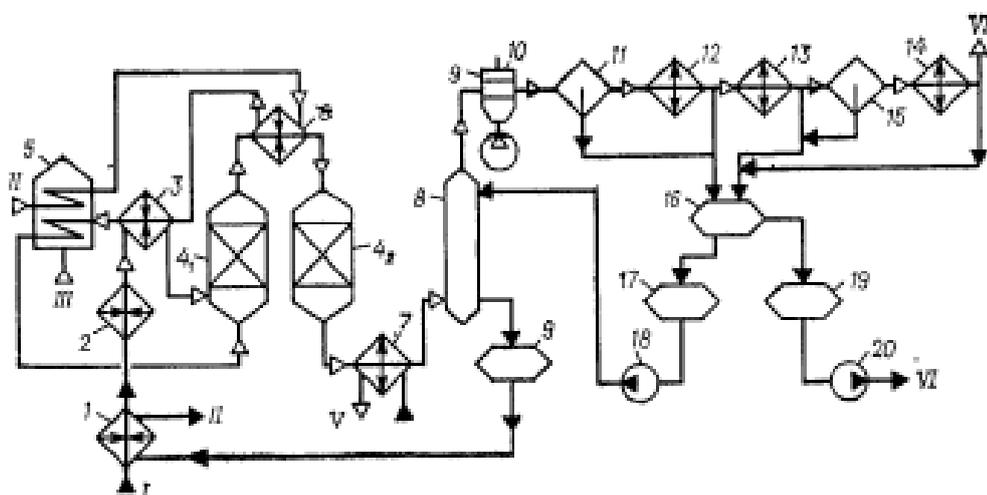


Рисунок 1.13 Установка двухступенчатого дегидрирования этилбензола

Описание выбранной установки, рисунок 1.13 установка состоит из трех основных узлов – нагревательного, реакторного узла первой ступени и реакторного узла второй ступени. В нагревательной части происходит первоначальный перегрев смеси пара и этилбензола до режимной температуры перед входом в первый реакторный узел и подогрев реакционных паров теплоносителем – паром, пошедшими на перегрев этилбензола первой ступени, перед входом во второй реакторный узел. В первой и второй реакторной части осуществляется каталитическое дегидрирование этилбензола с получением стирола. [8, 11]

По сравнению с установкой двухступенчатого дегидрирования этилбензола, установка дегидрирования в одну стадию обладает рядом недостатков:

1. Низкая скорость реакции, селективность и конверсия. Это связано с нестабильностью процесса по выдерживанию температуры в реакторе, так как из-за достаточного высокого слоя катализатора образуется достаточно большой перепад температур, что и ведет к снижению целевых показателей процесса. [6]
2. Расходуется больше дымового пара, идущего на обогрев этилбензола. В установке с одной ступенью дегидрирования, дымовой газ расходуется на обогрев одной реакционной ступени из-за чего является менее выгодным по данной статье расхода практически в два раза по сравнению с рассматриваемой установкой, так как при двухступенчатом исполнении дымовой газ циркулирует из перегревателя в теплообменник, что говорит о том, что расход теплоносителя остается неизменным. [3]

Основываясь на вышеизложенных данных можно сделать вывод, что для наиболее выгодного получения стирола каталитическим

дегидрированием этилбензола следует использовать установку двухступенчатого дегидрирования с реакторами адиабатического типа как более дешевую в плане аппаратного исполнения и высокой степени селективности, конверсии и скорости протекания реакции. [1, 3]

Вывод по разделу 1

В первом разделе были приведены основные области применения стирола. Были рассмотрены методы его получения. Проведен сравнительный анализ двух промышленных методов получения стирола, на основе которых был произведен выбор установки. Произведен выбор типа реакторного узла и исполнения технологической схемы.

2 ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

2.1 Характеристики сырья и готовой продукции

Основным сырьем современных промышленных установок по дегидрированию этилбензола является этилбензол технический, полученный алкилированием бензола. В зависимости от состава этилбензол можно отнести к двум маркам по ГОСТ 9385-2013 Этилбензол технический:

Таблица 2.1

Наименование показателя	Норма	
	Высший сорт	1-й сорт
1 Внешний вид	Бесцветная прозрачная жидкость	
2 Реакция водной вытяжки	Нейтральная	
3 Плотность при 20°C, г/см	0,866-0,870	
4 Массовая доля этилбензола, %, не менее	99,80	99,50
5 Массовая доля диэтилбензола, %, не более	0,0005	0,0005
6 Массовая доля изопропилбензола, %, не более	0,01	0,03
7 Массовая доля серы, %, не более	0,0003	Не определяют
8 Массовая доля железа, %, не более	0,00001	Не определяют
9 Массовая доля хлора, %, не более	0,0005	0,0010

Молекулярная масса этилбензола составляет 106 г/моль, температура кипения составляет 136 °С, температура вспышки 55°C, предел взрывоопасности 0,8±0,1% об. % масс.

К сырью предъявляются высокие требования по чистоте, т.к. слишком высокое содержания диэтилбензола или изопропилбензола может привести к нежелательным побочным реакциям. По этим же причинам недопустимо присутствие как в сырье, так и в системе, кислорода, в виду возможности протекания реакций полимеризации и реакций окисления, что приведет к ухудшению качества выпускаемой продукции и нарушению процесса.

Продуктом процесса является стирол. Стирол полученный процессом дегидрирования этилбензола маркируется как СДЭБ, делится на две марки и должен соответствовать ГОСТ 10003-90:

Таблица 2.2

Наименование показателя	СДЭБ	
	Высший сорт	Первый сорт
2. Внешний вид	Прозрачная однородная жидкость без нерастворенной влаги и механических примесей	
2. Массовая доля стирола, %, не менее	99,80	99,60
3. Массовая доля фенилацетилена, %, не более	0,01	0,02
4. Массовая доля метилэтилакролеина, %, не более	-	-
5. Массовая доля дивинилбензола, %, не более	0,0005	0,0005
6. Массовая доля ацетофенона, %, не более	-	-
7. Массовая доля карбонильных соединений в пересчете на бензальдегид, %, не более	0,01	0,02

8. Массовая доля перекисных соединений в пересчете на активный кислород, %, не более	0,0005	0,0005
9. Массовая доля полимера, %, не более	0,001	0,001
10. Цветность по платиново-кобальтовой шкале, ед. Хазена, не более	10	10
11. Массовая доля стабилизатора <i>пара</i> - <i>трет</i> -бутилпирокатехина, %	0,0005- 0,0010	0,0005- 0,0010

Молекулярная масса стирола составляет 14 г/моль, плотность при 20⁰С равна 0,909 г/см³, температура кипения 145⁰С, температура вспышки 34⁰С, предел взрывоопасности 0,9±0,1 об. % масс.

2.2 Описание технологической схемы

Шихта этилбензола нагревается в теплообменнике 1 до 70-95⁰С за счет тепла от химически загрязнённого конденсата после чего подается в испаритель 2 с малым количеством водяного пара. Шихтовые пары с температурой порядка 160⁰С поступают от испарителя в перегреватель 3, где нагреваются за счет перегретого пара, циркулирующего через межступенчатый рекуператор реактора 4-2, до температуры 590-600⁰С. После перегревателя шихта подается в первый реактор дегидрирования 4-1. Теплота реакции, достигается при помощи подводимого водяного пара, предварительно перегретого в печи 5 до 750-800⁰С.

Реакционная смесь, состоящая из этилбензола и пара на входе в реактор 4-1 достигает температуры в 560-630⁰С. За счет потери тепла пошедшей на эндотермическую реакцию, после первого реактора температура смеси падает до 570⁰С. Контактный газ из реактора 4-1 предварительно подогревается в межступенчатом рекуператоре 6, на выходе из него контактный газ имеет температуру порядка 595⁰С, после чего

направляется во второй теплообменник, где нагревается до 620 °С, затем подается во второй реактор 4-2. Контактный газ, с температурой 580 °С, из реактора 4-2 направляется в котел утилизатор 7, где охлаждается до 180-200°С и подается в пенный аппарат 8. В пенном аппарате контактный газ отмывается от механических примесей и дополнительно охлаждается. Охлажденный контактный газ поступает на конденсацию. Конденсация осуществляется последовательно в конденсаторах 10, 12, 13, 14. Полученные конденсаты стекают в отстойник 16, где происходит расслаивание на водный и углеводородный слои. Верхний углеводородный слой, именуемый печным маслом, поступает в сборник 19 самотеком, где ингибируется гидрохиноном и направляется на ректификацию. Нижний водный слой – химически загрязненный конденсат собирается в емкость 17 и насосом 18 подается на отмывку контактного газа в пенный аппарат 8, откуда конденсат после охлаждения в теплообменнике 1 направляется на очистку от механических примесей. Не сконденсировавшийся газ после конденсаторов 10, 12, 13, 14, компримируется и поступает в линию топливного газа. [5]

2.3 Аналитический контроль производства

Аналитический контроль производства строится на основе требований безопасности к производству, ведению технологического процесса и стандартам качества выпускаемой продукции. На производстве, качество сырья, конечных и промежуточных продуктов и их состав, определяется постоянно, посредством поточного хроматографа, а также лабораторными анализами.

Таблица 2.3 Анализируемые параметры качества

№ П. П.	Анализируемый продукт / точки отбора	Контролируемые показатели	Нормативные документы	Норма	Частота контроля
1.	Этилбензол / Цистерны склада и перед отсекающей арматурой на входе в цех				
		1 Внешний вид	ГОСТ	Бесцветная	1 раз в

			9385-2013 п.7.3	прозрачная жидкость	сут.
		2 Реакция водной вытяжки	ГОСТ 9385-2013 п.7.4	Нейтральная	-“-
		3 Плотность при 20°С, г/см	По ГОСТ 18995.1	0,866 – 0,870	2 раза в сут.
		4 Массовая доля этилбензола, %, не менее	ГОСТ 9385-2013 п.7.5	99,80	-“-
		5 Массовая доля диэтилбензола, %, не более	ГОСТ 9385-2013 п.7.5 и 7.6	0,0005	-“-
		6 Массовая доля изопропилбензола , %, не более	ГОСТ 9385-2013 п.7.5	0,01	-“-
		7 Массовая доля серы, %, не более	ГОСТ 13380	0,0003	-“-
		8 Массовая доля железа, %, не более	ГОСТ 10555 и ГОСТ 9385-2013 п.7.7	0,00001	-“-
		9 Массовая доля хлора, %, не более	ГОСТ 9385-2013 п.7.8 и 7.9	0,0005	-“-
2.	Стирол сырец				
	Перед отсекающей	Внешний вид	ГОСТ 10003-90 п.	Прозрачная однородная	1 раз в сут.

	арматурой на выходе из цеха		3.2	жидкость без нерастворенной влаги и механических примесей	
	После выхода из реакционного узла	Массовая доля стирола, %, не менее	ГОСТ 10003-90 п. 3.3	65	-“-
	После очистки	Массовая доля стирола, %, не менее	ГОСТ 10003-90 п. 3.3	99,8	
	После очистки	Массовая доля фенилацетилена, %, не более	ГОСТ 10003-90 п. 3.3	0,01	-“-
	После очистки	Массовая доля метилэтилакролеина, %, не более	ГОСТ 10003-90 п. 3.3	-	-“-
	После очистки	Массовая доля дивинилбензола, %, не более	ГОСТ 10003-90 п. 3.3	0,0005	-“-
	После очистки	Массовая доля ацетофенона, %, не более	ГОСТ 10003-90 п. 3.3	-	-“-
	После очистки	Массовая доля карбонильных соединений в пересчете на бензальдегид, %,	ГОСТ 10003-90 п. 3.4	0,01	-“-

		не более			
	После очистки	Массовая доля перекисных соединений в пересчете на активный кислород, %, не более	ГОСТ 10003-90 п. 3.5	0,0005	-“-
	В емкости перед подачей стирола на отмывку / После очистки	Массовая доля полимера, %, не более	ГОСТ 10003-90 п. 3.6	0,001	-“-
	В емкости перед подачей стирола на отмывку / После очистки	Массовая доля стабилизатора <i>пара-трет</i> – бутилпирокатехина, %	ГОСТ 10003-90 п. 3.8	0,0005- 0,0010	-“-
3.	Контактный газ				
	После сепараторов	Массовая доля легких углеводородов, до C ₂ , %	ГОСТ 24975.1-89	0,05	-“-
	После	Массовая доля	ГОСТ	1	-“-

	ректора 1 и 2	Бензол до , %	29040-91		
	После ректора 1 и 2	Массовая доля Толуол до , %	ГОСТ 7847-73	5	-“-
	После ректора 1 и 2	Массовая доля Предельные углеводороды до , %	ГОСТ Р 54484-2011	0,15	-“-
	После ректора 1 и 2	Массовая доля А- Метилстирол до , %	ГОСТ 24654-81	0,1	-“-
	После ректора 1 и 2	Массовая доля Смола до , %	ГОСТ Р 56752-2015	0,2	-“-

Таблица 2.4. Анализируемые параметры процесса

№ П.П .	Анализируемый продукт / точки отбора	Контролируемы е показатели	Нормативны е документы	Норма	Частота контрол я
1.	Сырье				
	В реакторах 1 и 2	Температура	ГОСТ 16920- 93	590- 600 ⁰ С	“-“
	В реакторах 1 и 2	Давление	ГОСТ 17.2.4.07-90	0,1МПа	“-“
	В теплообменнике 1	Температура	ГОСТ 16920- 93	70- 95 ⁰ С	“-“
	Испаритель	Температура	ГОСТ 16920- 93	160 ⁰ С	“-“
	Перегреватель	Температура	ГОСТ 16920-	500-	“-“

			93	550 ⁰ С	
	Пар на выходе из печи	Температура	ГОСТ 16920-93	700-750 ⁰ С	“-“
	На входе в реактор 1 и 2	Температура	ГОСТ 16920-93	560-630 ⁰ С	“-“
	На выходе из реактора 1 и 2	Температура	ГОСТ 16920-93	570 ⁰ С	“-“
	На выходе из межступенчатого перегревателя	Температура	ГОСТ 16920-93	580-630 ⁰ С	“-“
2.	Контактный газ				
	На выходе из котла-утилизатора	Температура	ГОСТ 16920-93	180-200 ⁰ С	“-“
3.	«Печное масло»				
	В емкостях, пенообразователе и сепараторах	Давление	ГОСТ 17.2.4.07-90	0,1МПа	“-“

Вывод по 2 разделу

Во втором разделе были приведены характеристики сырья и готовой продукции, их свойства. Был представлен план аналитического контроля производства и анализируемые параметры процесса. Было произведено описание технологической предлагаемой технологической схемы.

3 РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

3.1 Материальный баланс действующей установки

Основной задачей бакалаврской работы является расчет внедряемого оборудования, для этого необходимо провести расчет материального и теплового баланса производства

Исходные данные для расчета: [5]

Дегидрирование этилбензола - непрерывный процесс. Для непрерывного процесса в год выделяется 30 дней на капитальный ремонт.

Таблица 3.1

Производительность установки по сырью в 1 реакторе	$G_{c1}=50000$ тыс. т/год = 6218,91 кг/ч
Во 2 реакторе	$G_{c2} = 3812,19$ кг/ч
Количество рабочих дней	$b=335=8040$ ч
Исходное сырье	
Этилбензол	$W_{Э.Б.} = 100$ % мас.
Состав получаемого продукта	
Стирол после 1 реактора	$W_{C1.} = 36$ % мас.
Стирол после 2 реактора	$W_{C2.} = 54$ % мас.
Этилбензол после 1 реактора	$W_{Э.б.1} = 61,3$ % мас.
Этилбензол после 2 реактора	$W_{Э.б.2} = 41,15$ % мас.
Бензол после 1 реактора	$W_{Б.1} = 0,3$ % мас.
Бензол после 2 реактора	$W_{Б.2} = 0,5$ % мас.
Толуол после 1 реактора	$W_{Т.1} = 1,66$ % мас.
Толуол после 2 реактора	$W_{Т.2} = 2,94$ % мас.
Предельные углеводороды после 1 реактора	$W_{П.У.1} = 0,04$ % мас.
Предельные углеводороды после 2 реактора	$W_{П.У.2} = 0,08$ % мас.

α-Метилстирол после 1 реактора	$W_{\alpha\text{-M.C.2}}=0,03$ мас.
α-Метилстирол после 2 реактора	$W_{\alpha\text{-M.C.2}}=0,05$ мас.
Смола после 1 реактора	$W_{\text{C.M.1}}=0,07$ мас.
Смола после 2 реактора	$W_{\text{C.M.2}}=0,13$ мас.
Водород после 1 реактора	$W_{\text{B.1}}=0,65$ мас.
Водород после 2 реактора	$W_{\text{B.2}}=1,15$ мас.

Расчет материального баланса

Стирол после 1 реактора:

$$G'_{\text{C.1}} = G_{\text{C1}} * W_{\text{C.1}} / 100 = 50000 \text{ т/год} * 36 / 100 = 18000 \text{ т/год}$$

$$G''_{\text{C.1}} = G_{\text{C1}} * W_{\text{C.1}} / 100 = 6218,91 \text{ кг/ч} * 36 / 100 = 2238,81 \text{ кг/ч}$$

Стирол после 2 реактора:

$$G'_{\text{C.1}} = G_{\text{C1}} * W_{\text{C.1}} / 100 = 30650 \text{ т/год} * 54 / 100 = 16526 \text{ т/год}$$

$$G''_{\text{C.2}} = G_{\text{C2}} * W_{\text{C.2}} / 100 = 3812,19 \text{ кг/ч} * 54 / 100 = 2066,02 \text{ кг/ч}$$

Суммарный выход стирола:

$$G''_{\text{C.2}} + G''_{\text{C.2}} = 2238,81 + 2058,58 = 4286,83 \text{ кг/ч}$$

Этилбензол после 1 реактора:

$$G'_{\text{Э.Б.1}} = G_{\text{C1}} * W_{\text{Э.Б.1}} / 100 = 50000 \text{ т/год} * 61,3 / 100 = 30650 \text{ т/год}$$

$$G''_{\text{Э.Б.1}} = G_{\text{C1}} * W_{\text{Э.Б.1}} / 100 = 6218,91 \text{ кг/ч} * 61,3 / 100 = 3812,19 \text{ кг/ч}$$

Этилбензол после 2 реактора:

$$G'_{\text{Э.Б.2}} = G_{\text{C2}} * W_{\text{Э.Б.}} / 100 = 30650 \text{ т/год} * 39,96 / 100 = 12612,47 \text{ т/год}$$

$$G''_{\text{Э.Б.2}} = G_{\text{C2}} * W_{\text{Э.Б.}} / 100 = 3812,19 \text{ кг/ч} * 41,15 / 100 = 1576,15 \text{ кг/ч}$$

Бензол после 1 реактора:

$$G'_{\text{Б.1}} = G_{\text{C1}} * W_{\text{Б.1}} / 100 = 50000 \text{ т/год} * 0,3 / 100 = 150 \text{ т/год}$$

$$G''_{\text{Б.1}} = G_{\text{C1}} * W_{\text{Б.1}} / 100 = 6218,91 \text{ кг/ч} * 0,3 / 100 = 18,66 \text{ кг/ч}$$

Бензол после 2 реактора:

$$G'_{\text{Б.2}} = G_{\text{C2}} * W_{\text{Б.2}} / 100 = 30650 \text{ т/год} * 0,5 / 100 = 153,25 \text{ т/год}$$

$$G''_{\text{Б.2}} = G_{\text{C2}} * W_{\text{Б.2}} / 100 = 3812,19 \text{ кг/ч} * 0,5 / 100 = 19,06 \text{ кг/ч}$$

Толуол после 1 реактора:

$$G'_{\text{T.1}} = G_{\text{C1}} * W_{\text{T.1}} / 100 = 50000 \text{ т/год} * 1,66 / 100 = 830 \text{ т/год}$$

$$G''_{T.1} = G_{C1} * W_{T.1} / 100 = 6218,91 \text{ кг/ч} * 1,66 / 100 = 103,23 \text{ кг/ч}$$

Толуол после 2 реактора:

$$G'_{T.2} = G_{C2} * W_{T.2} / 100 = 30650 \text{ т/год} * 2,94 / 100 = 901,11 \text{ т/год}$$

$$G''_{T.2} = G_{C2} * W_{T.2} / 100 = 3812,19 \text{ кг/ч} * 2,94 / 100 = 112,08 \text{ кг/ч}$$

Предельные углеводороды после 1 реактора:

$$G'_{П.У.1} = G_{C1} * W_{П.У.1} / 100 = 50000 \text{ т/год} * 0,04 / 100 = 20 \text{ т/год}$$

$$G''_{П.У.1} = G_{C1} * W_{П.У.1} / 100 = 6218,91 \text{ кг/ч} * 0,04 / 100 = 2,49 \text{ кг/ч}$$

Предельные углеводороды после 2 реактора:

$$G'_{П.У.2} = G_{C2} * W_{П.У.2} / 100 = 30650 \text{ т/год} * 0,08 / 100 = 24,52 \text{ т/год}$$

$$G''_{П.У.2} = G_{C2} * W_{П.У.2} / 100 = 3812,19 \text{ кг/ч} * 0,08 / 100 = 3,05 \text{ кг/ч}$$

α -Метилстирол после 1 реактора:

$$G'_{\alpha\text{-М.С.1}} = G_{C1} * W_{\alpha\text{-М.С.1}} / 100 = 50000 \text{ т/год} * 0,03 / 100 = 15 \text{ т/год}$$

$$G''_{\alpha\text{-М.С.1}} = G_{C1} * W_{\alpha\text{-М.С.1}} / 100 = 6218,91 \text{ кг/ч} * 0,03 / 100 = 1,87 \text{ кг/ч}$$

α -Метилстирол после 2 реактора:

$$G'_{\alpha\text{-М.С.2}} = G_{C2} * W_{\alpha\text{-М.С.2}} / 100 = 30650 \text{ т/год} * 0,05 / 100 = 15,325 \text{ т/год}$$

$$G''_{\alpha\text{-М.С.2}} = G_{C2} * W_{\alpha\text{-М.С.2}} / 100 = 3812,19 \text{ кг/ч} * 0,05 / 100 = 1,91 \text{ кг/ч}$$

Водород после 1 реактора:

$$G'_{B.1} = G_{C1} * W_{B.1} / 100 = 50000 \text{ т/год} * 0,65 / 100 = 325 \text{ т/год}$$

$$G''_{B.1} = G_{C1} * W_{B.1} / 100 = 6218,91 \text{ кг/ч} * 0,65 / 100 = 40,42 \text{ кг/ч}$$

Водород после 2 реактора:

$$G'_{B.2} = G_{C2} * W_{B.2} / 100 = 30650 \text{ т/год} * 1,15 / 100 = 351,48 \text{ т/год}$$

$$G''_{B.2} = G_{C2} * W_{B.2} / 100 = 3812,19 \text{ кг/ч} * 1,15 / 100 = 43,84 \text{ кг/ч}$$

Смола после 1 реактора:

$$G'_{CМ.1} = G_{C1} * W_{CМ.1} / 100 = 50000 \text{ т/год} * 0,07 / 100 = 35 \text{ т/год}$$

$$G''_{CМ.1} = G_{C1} * W_{CМ.1} / 100 = 6218,91 \text{ кг/ч} * 0,07 / 100 = 4,35 \text{ кг/ч}$$

Смола после 2 реактора:

$$G'_{CМ.2} = G_{C2} * W_{CМ.2} / 100 = 30650 \text{ т/год} * 0,13 / 100 = 39,85 \text{ т/год}$$

$$G''_{CМ.2} = G_{C2} * W_{CМ.2} / 100 = 3812,19 \text{ кг/ч} * 0,13 / 100 = 4,96 \text{ кг/ч}$$

Таблица 3.2 Материального баланса реакционного узла

Статьи прихода	Масс. %	Тыс. т/год	кг/ч	Статьи расхода	Масс . %	т/год	кг/ч
Этилбензол	100	50000	6218,9 1	Стирол	69,1	34526	4286,83
				Этилбензол	25,22	12612,47	1576,15
				Бензол	0,6	303,25	37,72
				Толуол	3,45	1732,125	215,31
				Предельные углеводороды	0,09	44,52	5,54
				А- Метилстирол	0,06	30,325	3,78
				Смола	0,14	74,85	9,31
				Водород	1,34	676,48	84,26
				Потери	0	0	0
Итого	100	50000	6218,91	Итого	100	50000	6218,91



3.2 Тепловой баланс действующей установки

Исходные данные для расчета: [3, 5]

Таблица 3.3

Температура на входе в 1 реактор	$t_1=595^{\circ}\text{C}$
Температура на выходе из 1 реактора	$t_2=570^{\circ}\text{C}$
Температура на входе в 2 реактор	$t_1=595^{\circ}\text{C}$
Температура на выходе из 2 реактора	$t_2=570^{\circ}\text{C}$
Тепловой эффект реакции дегидрирования	$q=152 \text{ кДж/моль}$
Тепловой эффект реакции термического разложения	$q=360 \text{ кДж/моль}$
Теплоёмкость катализатора (приблизительная, исходя из	$c_{\text{кат}}=0,9 \text{ кДж/кг}^{\circ}\text{C}$

основной составляющей)	
Теплоёмкость этилбензола	$C_{Э.Б.} = 2,17 \text{ кДж/кг}^\circ\text{С}$
Теплоёмкость стирола	$C_{С.} = 1,54 \text{ кДж/кг}^\circ\text{С}$
Теплоёмкость бензола	$C_{Б.} = 1,86 \text{ кДж/кг}^\circ\text{С}$
Теплоёмкость толуола	$C_{Т.} = 1,96 \text{ кДж/кг}^\circ\text{С}$
Теплоёмкость смеси предельных углеводородов	$C_{П.У.} = 2,26 \text{ кДж/кг}^\circ\text{С}$
Теплоёмкость α -Метилстирол	$C_{\alpha-М.С.} = 2,97 \text{ кДж/кг}^\circ\text{С}$
Теплоёмкость смолы	$C_{См.} = 1,9 \text{ кДж/кг}^\circ\text{С}$
Теплоемкость водяного пара	$C_{В.П.} = 2,2 \text{ кДж/кг}^\circ\text{С}$

Уравнение теплового баланса:

$$Q_1 + Q_4 + Q_2 = Q_3 + Q_5 + Q_6 + Q_7$$

Q_1 – тепловой поток газовой смеси на входе в реактор 1

Q_2 – теплота эндотермической реакции и побочных реакций

Q_3 – тепловой поток газовой смеси на выходе из реактора 1

Q_4 – тепловой поток газовой смеси на входе в реактор 2

Q_5 – теплота эндотермической реакции и побочных реакций

Q_6 – тепловой поток газовой смеси на выходе из реактора 2

Q_7 – потери тепла

Расчёт теплового баланса

Целью расчета теплового баланса реактора является определение потерь тепла.

$$Q_1 = (m_{ЭБ.ВХ.} * C_{ЭБ.ВХ.} * T + m_{H_2O} * C_{p_{H_2O}} * T) / 3,6$$

Найдем массовый поток водяного пара в смеси сырья, если известно, что разбавление этилбензола происходит в соотношении 2,5:1:

$$m_{H_2O} = m_{ЭБ.ВХ.} * 2,5 = 6218,91 * 2,5 = 15547,28 \text{ кг/ч}$$

Следовательно,

$$Q_1 = 7,88 * 10^6 \text{ Вт}$$

$$Q_2 = (q_{дегидр} * M_{СТ.}) / 3,6 = 4,4 * 10^6 \text{ Вт}$$

$$Q_3 = m_{\text{ЭБ.ВЫХ.1}} * C_{\text{ЭБ.ВЫХ.1}} * T + m_{\text{H}_2\text{O}} * C_{p \text{ H}_2\text{O}} * T + m_{\text{С.ВЫХ.1}} * C_{\text{С.ВЫХ.1}} * T + m_{\text{Б.ВЫХ.1}} * C_{p \text{ Б.ВЫХ.1}} * T + m_{\text{Т.ВЫХ.1}} * C_{\text{Т.ВЫХ.1}} * T + m_{\text{П.У.1}} * C_{p \text{ П.У.1}} * T + m_{\text{а-М.С.1}} * C_{\text{а-М.С.1}} * T + m_{\text{СМ.1}} * C_{p \text{ СМ.1}} * T + m_{\text{В.1}} * C_{p \text{ В.1}} * T = 570 * (2238,81*2,17 + 15547,28*2,2 + 3812,19*1,54 + 18,66*1,86 + 103,23*1,96 + 2,49*2,26 + 1,87*2,97 + 4,35*1,9 + 40,42*2,2) / 3,6 = 7,31 * 10^6 \text{ Вт}$$

$$Q_4 = Q_3 = 7,95 * 10^6 \text{ Вт}$$

$$Q_5 = Q_2 = 4,4 * 10^6 \text{ Вт}$$

$$Q_6 = 570 * (m_{\text{ЭБ.ВЫХ.}} * C_{\text{ЭБ.ВЫХ.}} * T + m_{\text{H}_2\text{O}} * C_{p \text{ H}_2\text{O}} * T + m_{\text{С.ВЫХ.}} * C_{\text{С.ВЫХ.}} * T + m_{\text{Б.ВЫХ.}} * C_{p \text{ Б.ВЫХ.}} * T + m_{\text{Т.ВЫХ.}} * C_{\text{Т.ВЫХ.}} * T + m_{\text{П.У.}} * C_{p \text{ П.У.}} * T + m_{\text{а-М.С.}} * C_{\text{а-М.С.}} * T + m_{\text{СМ.}} * C_{p \text{ СМ.}} * T + m_{\text{В.}} * C_{p \text{ В.}} * T) / 3,6 = 7,23$$

$$* 10^6 \text{ Вт}$$

$$Q_7 = 7,88 * 10^6 + 7,95 * 10^6 + 4,4 * 10^6 - 4,4 * 10^6 - 7,31 * 10^6 - 7,23 * 10^6 = 1,29 * 10^6$$

.

Таблица 3.4. Итоговая таблица теплового баланса

Статьи прихода	Вт*10 ⁶	%	Статьи расхода	Вт*10 ⁶	%
тепловой поток газовой смеси на входе в реактор 1	7,88	38,95	тепловой поток газовой смеси на выходе из реактора 1	7,31	36,13
тепловой поток газовой смеси на входе в реактор 2	7,95	39,30	тепловой поток газовой смеси на выходе из реактора 2	7,23	35,73
Теплота эндотермической реакции 1 реактора	4,4	21,75	Теплота эндотермической реакции 2 реактора	4,40	21,75
			Потери		6,39

				1,29	
Итого	20,23	100,0	Итого	20,23	100,0

3.3 Материальный баланс проектной установки

Исходные данные для расчета: [5]

Дегидрирование этилбензола - непрерывный процесс. Для непрерывного процесса в год выделяется 30 дней на капитальный ремонт.

Таблица 3.5

Производительность установки по сырью в 1 реакторе	$G_{c1}=50000$ тыс. т/год = 6218,91 кг/ч
Во 2 реакторе	$G_{c2} = 3812,19$ кг/ч
Количество рабочих дней	$b=335=8040$ ч
Исходное сырье	
Этилбензол	$W_{Э.Б.} = 100$ % мас.
Состав получаемого продукта	
Стирол после 1 реактора	$W_{C1.} = 36$ % мас.
Стирол после 2 реактора	$W_{C2.} = 68$ % мас.
Этилбензол после 1 реактора	$W_{Э.Б.1} = 61,3$ % мас.
Этилбензол после 2 реактора	$W_{Э.Б.2} = 25,4$ % мас.
Бензол после 1 реактора	$W_{Б.1} = 0,3$ % мас.
Бензол после 2 реактора	$W_{Б.2} = 0,5$ % мас.
Толуол после 1 реактора	$W_{Т.1} = 1,66$ % мас.
Толуол после 2 реактора	$W_{Т.2} = 2,94$ % мас.
Предельные углеводороды после 1 реактора	$W_{П.У.1} = 0,04$ % мас.
Предельные углеводороды после 2 реактора	$W_{П.У.2} = 0,08$ % мас.
α -Метилстирол после 1 реактора	$W_{\alpha-М.С.2} = 0,03$ мас.

α-Метилстирол после 2 реактора	$W_{\alpha\text{-M.C.2}}=0,05$ мас.
Смола после 1 реактора	$W_{\text{C.M.1}}=0,07$ мас.
Смола после 2 реактора	$W_{\text{C.M.2}}=0,13$ мас.
Водород после 1 реактора	$W_{\text{B.1}}= 0,65$ мас.
Водород после 2 реактора	$W_{\text{B.2}}= 1,15$ мас.

Расчет материального баланса

Стирол после 1 реактора:

$$G'_{\text{C.1}} = G_{\text{C1}} * W_{\text{C.1}} / 100 = 50000 \text{ т/год} * 36 / 100 = 18000 \text{ т/год}$$

$$G''_{\text{C.1}} = G_{\text{C1}} * W_{\text{C.1}} / 100 = 6218,91 \text{ кг/ч} * 36 / 100 = 2238,81 \text{ кг/ч}$$

Стирол после 2 реактора:

$$G'_{\text{C.1}} = G_{\text{C1}} * W_{\text{C.1}} / 100 = 30650 \text{ т/год} * 68 / 100 = 20842 \text{ т/год}$$

$$G''_{\text{C.2}} = G_{\text{C2}} * W_{\text{C.2}} / 100 = 3812,19 \text{ кг/ч} * 68 / 100 = 2592,29 \text{ кг/ч}$$

Суммарный выход стирола:

$$G''_{\text{C.2}} + G''_{\text{C.2}} = 2238,81 + 2592,29 = 4831,1 \text{ кг/ч}$$

Этилбензол после 1 реактора:

$$G'_{\text{Э.Б.1}} = G_{\text{C1}} * W_{\text{Э.Б.1}} / 100 = 50000 \text{ т/год} * 61,3 / 100 = 30650 \text{ т/год}$$

$$G''_{\text{Э.Б.1}} = G_{\text{C1}} * W_{\text{Э.Б.1}} / 100 = 6218,91 \text{ кг/ч} * 61,3 / 100 = 3812,19 \text{ кг/ч}$$

Этилбензол после 2 реактора:

$$G'_{\text{Э.Б.2}} = G_{\text{C2}} * W_{\text{Э.Б.}} / 100 = 30650 \text{ т/год} * 25,4 / 100 = 7785,1 \text{ т/год}$$

$$G''_{\text{Э.Б.2}} = G_{\text{C2}} * W_{\text{Э.Б.}} / 100 = 3812,19 \text{ кг/ч} * 25,4 / 100 = 971,64 \text{ кг/ч}$$

Бензол после 1 реактора:

$$G'_{\text{Б.1}} = G_{\text{C1}} * W_{\text{Б.1}} / 100 = 50000 \text{ т/год} * 0,3 / 100 = 150 \text{ т/год}$$

$$G''_{\text{Б.1}} = G_{\text{C1}} * W_{\text{Б.1}} / 100 = 6218,91 \text{ кг/ч} * 0,3 / 100 = 18,66 \text{ кг/ч}$$

Бензол после 2 реактора:

$$G'_{\text{Б.2}} = G_{\text{C2}} * W_{\text{Б.2}} / 100 = 30650 \text{ т/год} * 0,5 / 100 = 153,25 \text{ т/год}$$

$$G''_{\text{Б.2}} = G_{\text{C2}} * W_{\text{Б.2}} / 100 = 3812,19 \text{ кг/ч} * 0,5 / 100 = 19,06 \text{ кг/ч}$$

Толуол после 1 реактора:

$$G'_{\text{Т.1}} = G_{\text{C1}} * W_{\text{Т.1}} / 100 = 50000 \text{ т/год} * 1,66 / 100 = 830 \text{ т/год}$$

$$G''_{\text{Т.1}} = G_{\text{C1}} * W_{\text{Т.1}} / 100 = 6218,91 \text{ кг/ч} * 1,66 / 100 = 103,23 \text{ кг/ч}$$

Толуол после 2 реактора:

$$G'_{T.2} = G_{C2} * W_{T.2} / 100 = 30650 \text{ т/год} * 2,94 / 100 = 901,11 \text{ т/год}$$

$$G''_{T.2} = G_{C2} * W_{T.2} / 100 = 3812,19 \text{ кг/ч} * 2,94 / 100 = 112,08 \text{ кг/ч}$$

Предельные углеводороды после 1 реактора:

$$G'_{П.У.1} = G_{C1} * W_{П.У.1} / 100 = 50000 \text{ т/год} * 0,04 / 100 = 20 \text{ т/год}$$

$$G''_{П.У.1} = G_{C1} * W_{П.У.1} / 100 = 6218,91 \text{ кг/ч} * 0,04 / 100 = 2,49 \text{ кг/ч}$$

Предельные углеводороды после 2 реактора:

$$G'_{П.У.2} = G_{C2} * W_{П.У.2} / 100 = 30650 \text{ т/год} * 0,08 / 100 = 24,52 \text{ т/год}$$

$$G''_{П.У.2} = G_{C2} * W_{П.У.2} / 100 = 3812,19 \text{ кг/ч} * 0,08 / 100 = 3,05 \text{ кг/ч}$$

α -Метилстирол после 1 реактора:

$$G'_{\alpha\text{-М.С.1}} = G_{C1} * W_{\alpha\text{-М.С.1}} / 100 = 50000 \text{ т/год} * 0,03 / 100 = 15 \text{ т/год}$$

$$G''_{\alpha\text{-М.С.1}} = G_{C1} * W_{\alpha\text{-М.С.1}} / 100 = 6218,91 \text{ кг/ч} * 0,03 / 100 = 1,87 \text{ кг/ч}$$

α -Метилстирол после 2 реактора:

$$G'_{\alpha\text{-М.С.2}} = G_{C2} * W_{\alpha\text{-М.С.2}} / 100 = 30650 \text{ т/год} * 0,05 / 100 = 15,325 \text{ т/год}$$

$$G''_{\alpha\text{-М.С.2}} = G_{C2} * W_{\alpha\text{-М.С.2}} / 100 = 3812,19 \text{ кг/ч} * 0,05 / 100 = 1,91 \text{ кг/ч}$$

Водород после 1 реактора:

$$G'_{B.1} = G_{C1} * W_{B.1} / 100 = 50000 \text{ т/год} * 0,65 / 100 = 325 \text{ т/год}$$

$$G''_{B.1} = G_{C1} * W_{B.1} / 100 = 6218,91 \text{ кг/ч} * 0,65 / 100 = 40,42 \text{ кг/ч}$$

Водород после 2 реактора:

$$G'_{B.2} = G_{C2} * W_{B.2} / 100 = 30650 \text{ т/год} * 1,15 / 100 = 351,48 \text{ т/год}$$

$$G''_{B.2} = G_{C2} * W_{B.2} / 100 = 3812,19 \text{ кг/ч} * 1,15 / 100 = 43,84 \text{ кг/ч}$$

Смола после 1 реактора:

$$G'_{CМ.1} = G_{C1} * W_{CМ.1} / 100 = 50000 \text{ т/год} * 0,07 / 100 = 35 \text{ т/год}$$

$$G''_{CМ.1} = G_{C1} * W_{CМ.1} / 100 = 6218,91 \text{ кг/ч} * 0,07 / 100 = 4,35 \text{ кг/ч}$$

Смола после 2 реактора:

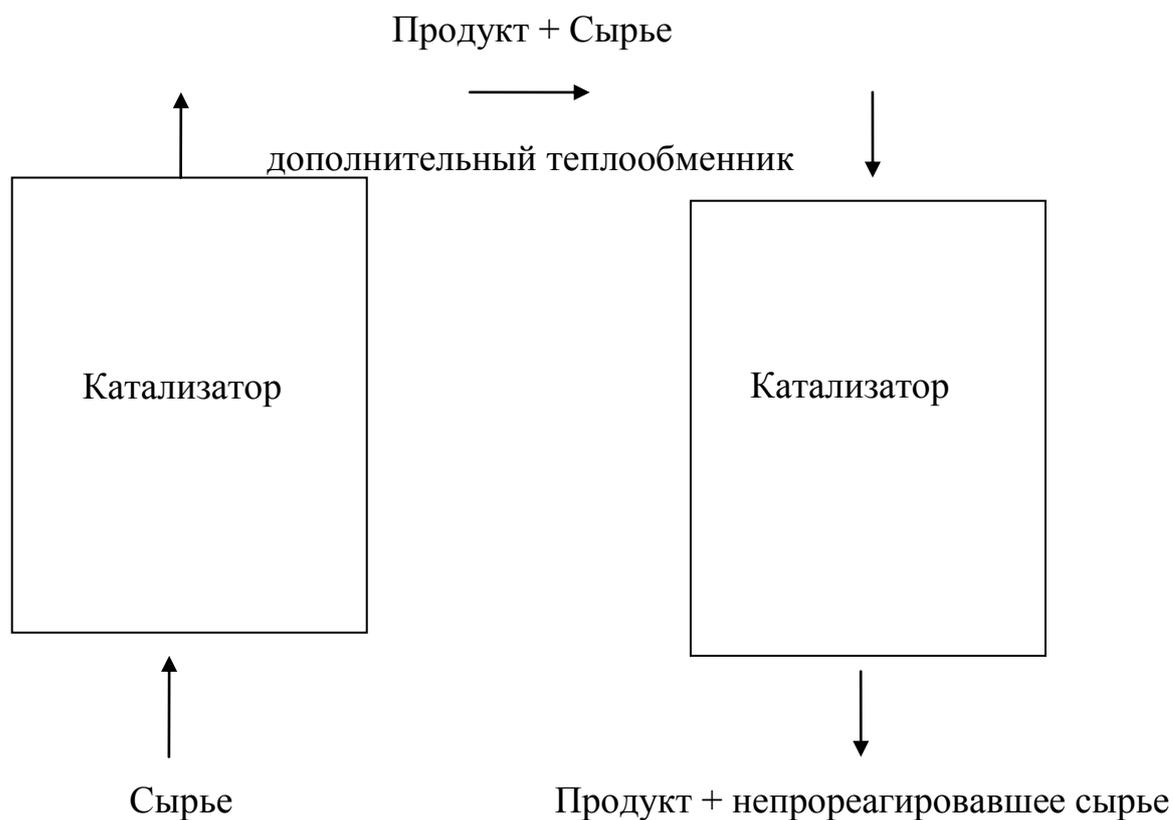
$$G'_{CМ.2} = G_{C2} * W_{CМ.2} / 100 = 30650 \text{ т/год} * 0,13 / 100 = 39,85 \text{ т/год}$$

$$G''_{CМ.2} = G_{C2} * W_{CМ.2} / 100 = 3812,19 \text{ кг/ч} * 0,13 / 100 = 4,96 \text{ кг/ч}$$

Таблица 3.6 Материального баланса реакционного узла

Статьи	Масс.	Тыс.	кг/ч	Статьи	Масс	т/год	кг/ч
--------	-------	------	------	--------	------	-------	------

прихода	%	т/год		расхода	%		
Этилбензол	100	50000	6218,91	Стирол	77,68	38842	4831,1
				Этилбензол	15,57	7785,1	971,64
				Бензол	0,62	303,25	37,72
				Толуол	3,47	1732,125	215,31
				Предельные углеводороды	0,09	44,52	5,54
				А-Метилстирол	0,06	30,325	3,78
				Смола	0,15	74,85	9,31
				Водород	1,35	676,48	84,26
				Потери	1,01	511,35	60,25
Итого	100	50000	6218,91	Итого	100	50000	6218,91



3.4 Тепловой баланс проектной установки

Исходные данные для расчета: [3, 5]

Таблица 3.7

Температура на входе в 1 реактор	$t_1=595^{\circ}\text{C}$
Температура на выходе из 1 реактора	$t_2=570^{\circ}\text{C}$
Температура на входе в 2 реактор	$t_1=620^{\circ}\text{C}$
Температура на выходе из 2 реактора	$t_2=580^{\circ}\text{C}$
Тепловой эффект реакции дегидрирования	$q=152 \text{ кДж/моль}$
Тепловой эффект реакции термического разложения	$q=360 \text{ кДж/моль}$
Теплоёмкость катализатора (приблизительная, исходя из основной составляющей)	$c_{\text{кат}}=0,9 \text{ кДж/кг}^{\circ}\text{C}$
Теплоёмкость этилбензола	$C_{\text{Э.Б.}}=2,17 \text{ кДж/кг}^{\circ}\text{C}$
Теплоёмкость стирола	$C_{\text{С.}}= 1,54 \text{ кДж/кг}^{\circ}\text{C}$
Теплоёмкость бензола	$C_{\text{Б.}}= 1,86 \text{ кДж/кг}^{\circ}\text{C}$
Теплоёмкость толуола	$C_{\text{Т.}}= 1,96 \text{ кДж/кг}^{\circ}\text{C}$
Теплоёмкость смеси предельных углеводородов	$C_{\text{П.У.}}=2,26 \text{ кДж/кг}^{\circ}\text{C}$
Теплоёмкость α -Метилстирол	$C_{\alpha\text{-М.С.}}=2,97 \text{ кДж/кг}^{\circ}\text{C}$
Теплоёмкость смолы	$C_{\text{См.}}= 1,9 \text{ кДж/кг}^{\circ}\text{C}$
Теплоемкость водяного пара	$C_{\text{В.П.}}= 2,2 \text{ кДж/кг}^{\circ}\text{C}$

Уравнение теплового баланса:

$$Q_1+Q_4 + Q_2= Q_3+ Q_5 + Q_6 + Q_7$$

Q_1 – тепловой поток газовой смеси на входе в реактор 1

Q_2 – теплота эндотермической реакции и побочных реакций

Q_3 – тепловой поток газовой смеси на выходе из реактора 1

Q_4 – тепловой поток газовой смеси на входе в реактор 2

Q_5 – теплота эндотермической реакции и побочных реакций

Q_6 – тепловой поток газовой смеси на выходе из реактора 2

Q_7 – потери тепла

Расчёт теплового баланса

Целью расчета теплового баланса реактора является определение потерь тепла.

$$Q_1 = (m_{\text{ЭБ.ВХ.}} * C_{\text{ЭБ.ВХ.}} * T + m_{\text{H}_2\text{O}} * C_{p_{\text{H}_2\text{O}}} * T) / 3,6$$

Найдем массовый поток водяного пара в смеси сырья, если известно, что разбавление этилбензола происходит в соотношении 2,5:1:

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = m_{\text{ЭБ.ВХ.}} * 2,5 = 6218,91 * 2,5 = 15547,28 \text{ кг/ч}$$

Следовательно,

$$Q_1 = 7,88 * 10^6 \text{ Вт}$$

$$Q_2 = (q_{\text{дегидр}} * M_{\text{СТ.}}) / 3,6 = 4,4 * 10^6 \text{ Вт}$$

$$Q_3 = (m_{\text{ЭБ.ВЫХ.1}} * C_{\text{ЭБ.ВЫХ.1}} * T + m_{\text{H}_2\text{O}} * C_{p_{\text{H}_2\text{O}}} * T + m_{\text{С.ВЫХ.1}} * C_{\text{С.ВЫХ.1}} * T + m_{\text{Б.ВЫХ.1}} * C_{p_{\text{Б.ВЫХ.1}}} * T + m_{\text{Т.ВЫХ.1}} * C_{\text{Т.ВЫХ.1}} * T + m_{\text{П.У.1}} * C_{p_{\text{П.У.1}}} * T + m_{\text{а-М.С.1}} * C_{\text{а-М.С.1}} * T + m_{\text{СМ.1}} * C_{p_{\text{СМ.1}}} * T + m_{\text{В.1}} * C_{p_{\text{В.1}}}) * T = 620 * (3812,19 * 2,17 + 15547,28 * 2,2 + 2238,81 * 1,54 + 18,66 * 1,86 + 103,23 * 1,96 + 2,49 * 2,26 + 1,87 * 2,97 + 4,35 * 1,9 + 40,42 * 2,2) / 3,6 = 7,97 * 10^6 \text{ Вт}$$

$$Q_4 = Q_3 * T_{\text{ВХ}} / T_{\text{ВЫХ}} = 7,31 * 10^6 \text{ Вт}$$

$$Q_5 = Q_2 = 4,4 * 10^6 \text{ Вт}$$

$$Q_6 = 580 * (m_{\text{ЭБ.ВЫХ.}} * C_{\text{ЭБ.ВЫХ.}} * T + m_{\text{H}_2\text{O}} * C_{p_{\text{H}_2\text{O}}} * T + m_{\text{С.ВЫХ.}} * C_{\text{С.ВЫХ.}} * T + m_{\text{Б.ВЫХ.}} * C_{p_{\text{Б.ВЫХ.}}} * T + m_{\text{Т.ВЫХ.}} * C_{\text{Т.ВЫХ.}} * T + m_{\text{П.У.}} * C_{p_{\text{П.У.}}} * T + m_{\text{а-М.С.}} * C_{\text{а-М.С.}} * T + m_{\text{СМ.}} * C_{p_{\text{СМ.2}}} * T + m_{\text{В.}} * C_{p_{\text{В.}}} * T) / 3,6 = 6,56 * 10^6 \text{ Вт}$$

$$Q_7 = 7,88 * 10^6 + 7,95 * 10^6 + 4,4 * 10^6 - 4,4 * 10^6 - 7,31 * 10^6 - 7,15 * 10^6 = 1,37 * 10^6.$$

Таблица 3.8 Итоговая таблица теплового баланса

Статьи прихода	Вт*10 ⁶	%	Статьи расхода	Вт*10 ⁶	%
----------------	--------------------	---	----------------	--------------------	---

тепловой поток газовой смеси на входе в реактор 1	7,88	38,95	тепловой поток газовой смеси на выходе из реактора 1	7,31	36,13
тепловой поток газовой смеси на входе в реактор 2	7,95	39,30	тепловой поток газовой смеси на выходе из реактора 2	7,15	35,33
Теплота эндотермической реакции 1 реактора	4,4	21,75	Теплота эндотермической реакции 2 реактора	4,40	21,75
			Потери	1,37	6,79
Итого	20,23	100,0	Итого	20,23	100,0

3.5 Технологический расчет реактора

Исходные данные для расчета: [3, 5]

Таблица 3.9

Плотность сырья	$\rho_c = 866 \text{ кг/м}^3$
Насыпная плотность равновесного катализатора	$\rho_{\text{нас.}} = 1200 \text{ кг/м}^3$
Объемная скорость подачи сырья в реактор	$w = 0,8 \text{ ч}^{-1}$
Объём паров	$V = 1 \text{ м}^3$
Высота слоя катализатора	$H = 1,8 \text{ м}$

Объем загрузки реактора вычисляем по формуле:

$$V_c = G_c / \rho_c = 21765,91 \text{ кг/ч} / 866 \text{ кг/м}^3 = 25,13 \text{ м}^3 / \text{ч}$$

Вычислим объём и массу катализатора, находящегося в реакторе, по формулам:

$$V_{\text{к.р.}} = V_c / W = 25,13 / 0,8 = 31,41 \text{ м}^3$$

$$G_{\text{к.р.}} = V_{\text{к.р.}} * \rho_{\text{нас.}} = 31,41 * 1200 = 37692 \text{ кг}$$

Вычислим площадь поперечного сечения и диаметр реактора:

$$F = V_c / H = 25,13 / 1,8 = 13,96 \text{ м}^2$$

$$D = 2 * \sqrt{(F/\pi)} = 2 * \sqrt{13,96/3,14} = 2,38 \text{ м}$$

Высота цилиндрической части реактора равна 3/2 высоты слоя катализатора:

$$h = H * 3/2 = 1,8 * 3/2 = 2,7 \text{ м}$$

Общая высота реактора равна:

$$H_{\text{общ.}} = h + 2 * d = 2,7 + 2 * 2,38 = 7,46 \text{ м}$$

3.6 Технологический расчёт кожухотрубчатого теплообменника

Наиболее подходящим устройством для теплообмена для теплоносителей типа газ-газ служит кожухотрубчатый теплообменник, следовательно, необходимо определить количество трубок и поверхность теплообмена и подобрать теплообменник по ГОСТу. Расчет характеристик теплообменника будет проводится по методике Пензенского Государственного Университета «Выбор и расчет теплообменников» 2001 г..

Расчет теплообменника описывается двумя основными формулами:

$$Q = K * F * \Delta t_{\text{ср}}$$

$$Q_1 = Q_2 + Q_{\text{пот}}$$

Q – тепловой поток, кДж/с

Q_1 – тепло передаваемое от более нагретого тела к менее нагретому, Вт

Q_2 – тепло принимаемое менее нагретым телом, Вт

K – коэффициент теплопередачи, Вт/м²·град

F – полезная поверхность теплообмена, м²

$\Delta t_{\text{ср}}$ – разность температур между теплоносителями, усредненная, °С, К)

$Q_{\text{пот}}$ – потери тепла, Вт

Если $Q_{\text{пот}} = 0$, то $Q_1 = Q_2 = Q$

Поверхность теплообмена определяется как:

$$F = Q / (K * \Delta t_{\text{ср}})$$

Для нахождения F необходимо найти Δt_{cp} , Q и K .

Δt_{cp} - усредненная разность температур теплоносителей определяется в зависимости от изменения температуры теплоносителя вдоль поверхности теплообменника.

По проектной установке теплоноситель I, смесь дымовых газов и водяного пара, охлаждается с $790\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $750\text{ }^{\circ}\text{C}$, теплоноситель II, реакционная смесь, нагревается от 600 до $620\text{ }^{\circ}\text{C}$

$$\Delta t_{cp} = (\Delta t_n + \Delta t_k) / 2$$

Средняя температура II теплоносителя

$$\Delta t_{cp} = (180 + 155) / 2 = 167,5\text{ }^{\circ}\text{C}$$

Определим количество тепла, требуемое для нагрева теплоносителя 2 до необходимой температуры

Q_2 - тепло, воспринимаемое реакционной смесью, численно равно произведению теплоты реакционной смеси на входе во второй реактор на разность температур между входом и выходом из теплообменника отнесенной к температуре на входе во второй реактор (Вт)

$$Q_2 = G_2 \cdot C_2 \cdot (t_{2k} - t_{2n})$$

Теплоемкость реакционной смеси примем за среднее значение по формуле:

$$C_{cp} = (m \cdot C_1 + m \cdot C_2 + \dots) / (m_1 + m_2 \dots) = 1$$

$$Q_2 = 362 \cdot 1000 \cdot 20 = 7,24 \cdot 10^6 \text{ Вт}$$

Рассчитаем количество воздуха требуемого для обогрева второго теплоносителя:

$$G_1 \cdot C_1 \cdot (t_{1k} - t_{1n}) = Q_2$$

$$\text{Откуда } G_1 = Q_2 / (C_1 \cdot (t_{1k} - t_{1n})) = 7,24 \cdot 10^6 / (1000 \cdot 20) = 225 \text{ кг/с}$$

Агрегатное состояние II теплоносителя не меняется, следовательно, требуется определить режим его движения.

Режим движения определяется критерием Рейнольдса:

$$Re = \frac{\omega \cdot l}{\nu} = \frac{\omega \cdot l \cdot \rho_2}{\mu_2}$$

ω – скорость движения теплоносителя, м/с

μ_2 – коэффициент динамической вязкости, Па·с

ρ_2 – плотность второго теплоносителя, кг/м³

l – определяющий размер, в данном случае $l = d_{\text{вн}}$, м.

Скорость движения II теплоносителя неизвестна, поэтому $Re \geq 10000$ – турбулентный режим. Пусть $Re = 10000$, тогда:

$$\omega_2 = \frac{10000 \cdot \mu_2}{\rho_2 \cdot d_{\text{вн}}}$$

По ГОСТу, размер трубок выбираем 25x2, где 25 мм – внешний диаметр трубки, 2 мм – толщина ее стенки, а внутренний диаметр $d_{\text{вн}} = 21 \text{ мм} = 0,021 \text{ м}$. Выбор теплообменника основывается на числе труб в одном ходу и примерной площади теплообменника.

$$\omega_2 = 10000 \cdot 0,0007 / (1000 \cdot 0,021) = 0,333 \text{ м/с}$$

Число труб в одном ходу определяется из уравнения расхода II теплоносителя:

$$V_2 = S_{\text{тр}} \cdot n \cdot \omega = \frac{\pi \cdot d_{\text{вн}}^2}{4} \cdot n \cdot \omega$$

где n число труб в одном ходу,

$S_{\text{тр}}$ – поперечное сечение одной трубки, м²,

V_2 – объёмный расход II теплоносителя, м³/с.

Заменив объёмный расход массовым, получим:

$$V_2 = \frac{G_2}{\rho_2} = \frac{\pi \cdot d_{\text{вн}}^2}{4} \cdot n \cdot \omega_2;$$

$$n_p = \frac{4G_2}{\pi \cdot d_{\text{вн}}^2 \cdot \omega \cdot \rho_2}$$

$$n_p = 362 \cdot 4 / (3,14 \cdot 0,021^2 \cdot 0,333 \cdot 1) = 3140$$

Ориентировочное значение поверхности теплообменника $F_{\text{оп}}$ определяем выбрав ориентировочное значение коэффициента теплопередачи в зависимости от условий теплообменника. Ориентировочный коэффициент теплопередачи возьмем за средний по табличным данным для теплообмена от газа к газу, для простоты расчета.

$$F_{\text{оп}} = \frac{Q}{k_{\text{ср}} \cdot \Delta t_{\text{ср}}}$$

$$F_{\text{макс}} = 7,24 \cdot 10^6 / (50 \cdot 167,5) = 864 \text{ м}^2$$

Условиям $n < 3140$ и $F < 864 \text{ м}^2$ удовлетворяет теплообменник с количеством труб на один ход $n = 524$ (общее число труб 1048) с диаметром кожуха 1200 мм.

Уточняем критерий Рейнольдса

$$Re_2 = 10000 \cdot 3140 / 1048 = 29962$$

Определяем критерий Прандтля для реакционной смеси

$$Pr_2 = c_2 \cdot \mu_2 / \lambda_2 = 1000 \cdot 0,0007 / 0,09 = 7,78$$

Отношение $(Pr_2 / Pr_{2\text{ст}})^{0,25}$ принимаем за 1,05 с дальнейшей проверкой.

$$Nu_2 = 0,021 \cdot Re_2^{0,8} \cdot Pr_2^{0,43} \cdot (Pr_2 / Pr_{2\text{ст}})^{0,25} = 17,1$$

$$\alpha_2 = Nu_2 \cdot \lambda_2 / d_2 = 17,1 \cdot 0,09 / 0,021 = 73,2 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$$

Далее рассчитаем α_1

Для этого определим скорость потока дымовых газов в межтрубном пространстве по формуле:

$$\alpha_1 = Nu_1 \cdot \lambda_1 / d_1$$

$$Re_1 = (G_1 \cdot d_1) / (S_1 \cdot \mu_1) = 868226$$

$$Pr_1 = c_1 \cdot \mu_1 / \lambda_1 = 7,77$$

$$Nu_1 = 0,021 * Re_1^{0,8} * Pr_1^{0,43} * (Pr_1 / Pr_{2ct})^{0,25} = 2892$$

$$\alpha_1 = 553 \text{ Вт}/(\text{м}^2 * \text{К})$$

Принимаем проводимость загрязнений со стороны пара $5800 \text{ Вт}/(\text{м}^2 * \text{К})$, со стороны реакционной смеси $5800 \text{ Вт}/(\text{м}^2 * \text{К})$. Коэффициент теплопроводности стали равен $46,5 \text{ Вт}/(\text{м}^2 * \text{К})$.

$$1/\Sigma t_{ct} = 1/(1/5800 + 0,002/46,5 + 1/5800) = 2580$$

$$K = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_1} + \Sigma r + \frac{1}{\alpha_2}}$$

$$K = 63 \text{ Вт}/(\text{м}^2 * \text{К}).$$

Расчетная площадь поверхности теплообмена

$$F_p = 686 \text{ м}^2$$

Запас поверхности теплообмена

$$\Delta = (F_{таб} - F_p) / F_{таб} = (740 - 686) / 740 = 7\% [11, 12, 13, 14, 15]$$

Исходя из расчетов, проектируемый теплообменник полностью удовлетворяет требуемым техническим условиям:

По межтрубному пространству, дымовыми газами, с температурой $790 \text{ }^\circ\text{C}$, нагревает реакционную смесь от $595 \text{ }^\circ\text{C}$ до $620 \text{ }^\circ\text{C}$, за счет чего повышает степень конверсии действующей установки на 8% , при этом увеличивает потери тепла на $0,4\%$.

Вывод по разделу 3

В третьем разделе данной бакалаврской работы были произведены расчеты материального и теплового баланса действующего и проектируемого производства. Был выполнен расчет реактора. Произведен расчет дополнительного межступенчатого теплообменника.

4 БЕЗОПАСНОСТЬ И ЭКОЛОГИЧНОСТЬ ПРОЕКТА

4.1 Классификация опасности производства

Наружные помещения и производственные здания классифицируют по пожаро- и взрывоопасности.

Наружные установки дегидрирования этилбензола имеют класс опасности I, так как на установке используются ЛВЖ в большом объеме, образующие с воздухом взрывоопасные смеси с концентрацией от 0,9%. Производственные здания, типа насосных имеют класс опасности 2, в виду использования герметичного оборудования и нахождения ЛВЖ под давлением.

4.2 Экологичность производства

Стирол является токсином. При попадании в дыхательные пути наблюдаются головные боли, при долгом воздействии – возможны заболевания печени и ЦНС. При работе со стиролом необходимо использовать СИЗ: резиновые перчатки, х/б одежду, защитные очки и противогаз, при высоких концентрациях. [16]

При производстве стирола образуются отходы, в виде углеводородов, выбрасываемых в атмосферу, из-за возникновения неполадок, истечения срока службы катализатора и его коксования, сжигания побочных продуктов, пропусков оборудования и нарушения ведения технологического процесса.

Минимизация загрязнения окружающей среды достигается путем соблюдения технологического процесса и его постоянным мониторингом, рациональным использованием побочных продуктов – их дальнейшей переработкой, использованием саморегенерирующихся катализаторов, их усовершенствование с целью продления срока службы, постоянной оценкой и рисков с целью их минимизации, и предотвращения аварийных ситуаций и остановов оборудования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной бакалаврской работе рассмотрен процесс двустадийного дегидрирования этилбензола до стирола-мономера.

Представлены сравнительные характеристики катализаторов.

Приведен полный расчет материального и теплового баланса процесса двустадийного дегидрирования.

Приведены характеристики исходного сырья и готовой продукции, а также аналитический контроль производства.

Выполнен расчет кожухотрубчатого теплообменного аппарата.

Представлена характеристика производства по взрыво- и пожароопасности.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Paulo Jardel P. Araújo, Manuela Souza Leite, and Teresa M. Kakuta Ravagnani. Evaluation of the Parameters and Conditions of Process in the Ethylbenzene Dehydrogenation with Application of Permselective Membranes to Enhance Styrene Yield, The Scientific World Journal Volume 2016
2. Лебедев Н.Н., Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза: Учебник для вузов. Четвертое издание, переработано и дополнено – М. Химия, 1988. – 592 с.: ил. ISBN 5-7245-0008-6, Москва – Химия, 1988. – 438 с.
3. Кирпичников П.А., Л.А. Аверко-Антонович, Ю.О. Аверко-Антонович, Химия и технология синтетического каучука, Ленинград – Химия, 1970 – 402 с.
4. П.А. Кирпичников, В.В. Береснев, Л.М. Попова, Альбом технологических схем основных производств промышленности синтетического каучука, 2-е издание, переработанное, Ленинград – Химия, 1986 – 98 с.
5. Юкелсон И.И., технология основного органического синтеза, Москва, химия, 1968 – 197 с.
6. Won Jae Lee and Gilbert F. Froment . Ethylbenzene Dehydrogenation into Styrene: Kinetic Modeling and Reactor Simulation 2008 American Chemical Society
7. Барышникова Н.А., Ю.В. Марков, М.В. Левшенков, процесс дегидрирования изобутана. Учебно-методическое пособие, Тольятти, 2016 – 59 с.
8. <http://www.ngpedia.ru/index.html>
9. <https://ru.wikipedia.org/wiki/Стирол>
10. Технология дегидрирования этилбензола для получения стирола и соответствующий процесс. Патент США № US9783466B2, МПК: C07C5/333. Опубликовано 10.11.2014

11. Гидромеханические процессы химической технологии. Методические указания к лабораторным работам. Н.Х. Зиннатуллин и др. КГТУ, Казань, 2002 - 74 с.
12. Гидромеханические процессы химической технологии. Методические указания к лабораторным работам. Н.Х. Зиннатуллин и др. КГТУ, Казань, 2000 - 47 с.
13. Дьяконов С.Г., Елизаров В.И. Практикум на базе ЭВМ для самостоятельной подготовки по курсу «Процессы и аппараты химической технологии». Учебное пособие. КХТИ, Казань, 1989 - 84 с.
14. Методические указания к лабораторным работам по курсу «Процессы и аппараты химической технологии». Под ред. О.В. Мамина. КХТИ, Казань, 1991 - 60 с.
15. Циклонное разделительное устройство, имеющее кессон с короткой продолжительностью пребывания, установленный в реакционном резервуаре с псевдосжиженным слоем. Патент США № 2016120759 МПК: B01J 8/18. Опубликовано 22.09.2014
16. Противоточный реактор с псевдоожиженным слоем катализатора для дегидрирования олефинов. Патент РФ № 2015123993 МПК: C07C 11/02, C07C 5/333, B01J 19/24 . Опубликовано 31.10.2013
17. <http://chem21.info/>
18. Костин А.А. Популярная нефтехимия. Увлекательный мир химических процессов, Москва – Ломоносовъ, 2012 – 64 с.
19. Mohammad M.Hossain Luqman Atanda Nabil Al-Yassir Sulaiman Al-Khattaf, «Kinetics modeling of ethylbenzene dehydrogenation to styrene over a mesoporous alumina supported iron catalyst», Chemical Engineering Journal, Chemical Engineering Journal, Volumes 207–208, 1 October 2012, Pages 308-321.
20. Chunlong Kong, Jinming Lu, Jianhua Yang, Jinqu Wang, “Catalytic dehydrogenation of ethylbenzene to styrene in a zeolite silicalite-1 membrane reactor», Journal of Membrane Science, Volume 306, Issues 1–2, 1 December 2007, Pages 29-35.

21. Аппараты теплообменные кожухотрубчатые с неподвижными трубными решетками и кожухотрубчатые с температурным компенсатором на кожухе, размещение отверстий под трубы в трубных решетках и перегородках. Основные размеры. ГОСТ 15118-79, официальное издание, ГК СССР по стандартам, Москва 1979, с. 4-13.