

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ДОНСКОЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Кафедра «Химические технологии нефтегазового комплекса»

ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

методические указания
для выполнения контрольной работы
обучающимися по направлению 18.03.01 Химическая технология
заочной формы обучения

Ростов-на-Дону

ДГТУ

2021

Содержание

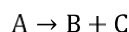
1 Основные показатели технологического процесса.....	3
Примеры	6
Задачи для самостоятельного решения	8
2 Задачи на самостоятельную разработку технологических схем многостадийных производств.....	11
Выбор варианта контрольной работы	14

1 Основные показатели технологического процесса

Нефтехимические процессы характеризуются следующими основными показателями.

Конверсия исходного сырья — количество превращенного сырья (компонента сырья), отнесенное к загрузке реактора, выраженное в процентах или долях единицы.

Рассмотрим простейшую реакцию



где В — целевой продукт.

Пусть количество компонента А в загрузке реактора равно, в продуктах реакции, (кг/ч) или G_A^K N_A^3 и N_A^K (кмоль/ч). Тогда конверсию компонента А (в %) можно выразить следующим образом:

$$K = \frac{G_A^3 - G_A^K}{G_A^3} \cdot 100 = \frac{N_A^3 - N_A^K}{N_A^3} \cdot 100 = \frac{G_A^{пп}}{G_A^3} \cdot 100 = \frac{N_A^{пп}}{N_A^3} \cdot 100 \quad (1.1)$$

Конверсия характеризует степень превращения сырья в целевые и побочные продукты и, в конечном счете, количество сырья, подлежащего рециркуляции.

Выход целевого продукта в расчете на пропущенное сырье — количество целевого продукта, отнесенное к загрузке реактора, выраженное в % (масс.) или массовых долях. Если количество целевого продукта обозначить G_B (кг/ч), то выход продукта В в расчете на пропущенное сырье G_A^3 составит

$$B = \frac{G_B}{G_A^3} \cdot 100 \quad (1.2)$$

Селективность — доля (или процент) превращенного сырья, израсходованная на образование целевого продукта:

$$C = \frac{N_B}{N_A^{пп}} \cdot 100 \quad (1.3)$$

Селективность процесса характеризует степень полезного использования сырья. Количество сырья A , превращенного в продукт B , равно

$$G_{A(B)} = N_B \cdot M_A \quad (1.4)$$

Отсюда следует, что

$$C = \frac{G_{A(B)}}{G_A^{\text{пп}}} \cdot 100 = \frac{N_B \cdot M_A}{G_A^{\text{пп}}} \cdot 100 = \frac{N_B}{N_A^{\text{пп}}} \cdot 100 \quad (1.5)$$

Селективность также определяют как отношение выхода целевого продукта к его стехиометрическому выходу, или как отношение количества целевого продукта к его стехиометрическому количеству, которое могло бы образоваться при отсутствии побочных реакций.

Если бы реакция шла без образования побочных продуктов, то количество полученного продукта было бы равно

$$G_B^{\text{стех}} = \frac{G_A^{\text{пп}} \cdot M_B}{M_A} \quad (1.6)$$

а селективность:

$$C_B = \frac{G_B}{G_B^{\text{стех}}} \quad (1.7)$$

Подставим выражение для $C_{\text{стех}}$

$$C_B = \frac{G_B \cdot M_A}{G_A^{\text{пп}} \cdot M_B} = \frac{N_B}{N_A^{\text{пп}}} \quad (1.8)$$

В литературе часто используют понятие «выход от теоретического», подразумевая под этим селективность, выраженную как отношение выхода целевого продукта к его стехиометрическому выходу. Такое выражение селективности («выход от теоретического») неприменимо к обратимым реакциям, так как в этом случае теоретическое или равновесное количество вещества B равно:

$$G_B^{\text{теор}} = G_B^{\text{стех}} \cdot B_B^{\text{р}} \quad (1.9)$$

где $B_B^{\text{р}}$ – равновесный выход продукта при данных условиях, доли единицы.

Селективность равна

$$G_B = \frac{G_B}{G_B^{\text{стех}} \cdot B_B^{\text{р}}} \quad (1.10)$$

Селективность выражают в мольных долях или процентах.

В технических расчетах под селективностью иногда понимают выход целевого продукта в расчете на разложенное сырье и выражают ее в % (масс.) или массовых долях.

$$C' = \frac{G_B}{G_A^{\text{пр}}} \quad (1.11)$$

Эта величина связана с селективностью, выраженной в мольных долях, следующим соотношением

$$C = \frac{C' \cdot M_A}{M_B} \quad (1.12)$$

Выражать селективность в массовых долях или процентах удобно в тех случаях, когда молекулярные массы сырья и целевого продукта близки, например, в процессах дегидрирования. Если реагируют два и более веществ или образуется два и более продуктов реакции, селективность определяют по каждому из них.

Расходный коэффициент — расход сырья на получение одной тонны целевого продукта. Расходный коэффициент рассчитывают на основании стехиометрического расхода сырья на реакцию (или реакции), учитывая селективность процесса (или его отдельных стадий), механические потери сырья и продуктов, а также степень извлечения целевого продукта из продуктов реакции. Стехиометрический расходный коэффициент для реакции $A \rightarrow B + C$ равен

$$\alpha_{\text{стех}} = \frac{M_F}{M_B} \quad (1.13)$$

Расходный коэффициент с учетом селективности процесса:

$$\alpha_c = \frac{\alpha_c}{C} \quad \text{или} \quad \alpha_c = \frac{1}{C} \quad (1.14)$$

где C — селективность, % (масс).

Для процессов, протекающих в несколько стадий, расходный коэффициент рассчитывают, учитывая селективность каждой стадии:

$$\alpha_c = \frac{\alpha_{\text{стех}}}{c_1 c_2 \dots c_n} \quad (1.15)$$

С учетом потерь расходный коэффициент равен

$$\alpha = \alpha_c \cdot 1 + \frac{\Pi}{100} \quad (1.16)$$

где Π —суммарные потери на всех стадиях, % (масс).

Если потери отнесены к количеству целевого продукта, то расходный коэффициент равен

$$\alpha_c = \frac{\alpha}{1 - \frac{\Pi}{100}} \quad (1.17)$$

В некоторых процессах для расчета расходных коэффициентов пользуются не селективностью, а выходом целевого продукта в расчете на пропущенное сырье. Так расходные коэффициенты рассчитывают для процессов, в которых сырье представляет собой сложную смесь, а реакция идет с большой глубиной. Примером такого процесса является пиролиз бензина или газойлевых фракций, когда не представляется возможным определить конверсию сырья. Расходный коэффициент в этом случае равен:

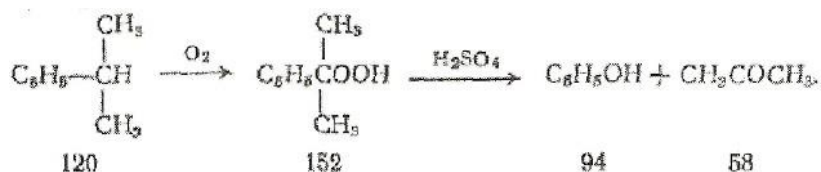
$$\alpha = \frac{G_A^3}{G_B} \cdot 1 + \frac{\Pi}{100} \quad (1.18)$$

Примеры

1. Рассчитать расходный коэффициент по изопропилбензолу (ИПБ) на 1 т фенола при производстве его кумольным методом, если селективность на стадии окисления ИПБ $S_1 = 0,939$, на стадии разложения гидропероксида ИПБ $S_2 = 0,950$; а суммарные потери на всех стадиях производства составляют 2 %.

Решение

Уравнение реакции получения фенола и ацетона из изопропилбензола:



На получение 1 моль фенола расходуется 1 моль ИПБ. Стехиометрический расходный коэффициент ИПБ на 1 т фенола равен

отношению молекулярных масс:

$$\alpha_{\text{стех}} = \frac{M_{\text{ипб}}}{M_{\text{ф}}} = \frac{120}{94} = 1,278 \text{ т/т}$$

Однако наряду с гидропероксидом ИПБ и фенолом образуются побочные продукты (на стадии окисления — диметилфенилкарбинол и ацетофенон; на стадии кислотного разложения — кумилфенол, α -метилстирол и полимеры). Расходный коэффициент ИПБ с учетом селективности каждой стадии и суммарных потерь:

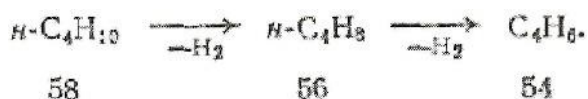
$$\alpha = \frac{\alpha_{\text{стех}} \cdot 1 + \Pi}{C_1 \cdot C_2} \cdot 100 = \frac{1,278 \cdot 1 + 2}{0,939 \cdot 0,950} \cdot 100 = 1,46 \text{ т/т}$$

Ответ: $\alpha = 1,46 \text{ т/т}$

2. Рассчитать расходный коэффициент по н-бутану на 1 т бутадиена, получаемого двухстадийным дегидрированием н-бутана, если селективность на первой стадии $C_1 = 0,72$, на второй стадии $C_2 = 0,78$; потери углеводородов на стадиях разделения за счет неполного извлечения углеводородов C_4 равны 8%; механические потери $\Pi = 6 \%$.

Решение

Уравнение реакции двухстадийного дегидрирования н-бутана



Стехиометрический расходный коэффициент н-бутана на 1 т бутадиена:

$$\alpha_{\text{стех}} = \frac{58}{54} = 1,074 \text{ т/т}$$

Расходный коэффициент н-бутана на 1 т бутадиена с учетом селективности стадий:

$$\alpha = \frac{\alpha_{\text{стех}}}{C_1 \cdot C_2} = \frac{1,074}{0,72 \cdot 0,78} = 1,812 \text{ т/т}$$

Расходный коэффициент с учетом всех производственных потерь:

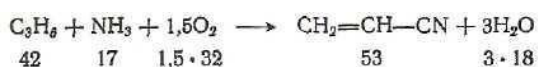
$$\alpha = \alpha_c \cdot 1 + \frac{\Pi_1 + \Pi_2}{100} = 1,812 \cdot 1 + \frac{8 + 6}{100} = 2,18 \text{ т/т}$$

Ответ: $\alpha = 2,18 \text{ т/т}$

3. Рассчитать расходный коэффициент по пропилену на 1 т нитрила акриловой кислоты (НАК), получаемого окислительным аммонолизом пропилена, если расход пропилена на образование НАК составляет 80% от стехиометрического (селективность $S = 80\%$); суммарные потери на всех стадиях производства 2 %.

Решение

Уравнение реакции окислительного аммонолиза пропилена.



Стехиометрический расходный коэффициент пропилена на 1 т НАК:

$$\alpha_{\text{стех}} = \frac{42}{53} = 0,79 \text{ т/т}$$

Расходный коэффициент пропилена с учетом селективности:

$$\alpha_c = \frac{0,79}{0,8} = 0,99 \text{ т/т}$$

Расходный коэффициент с учетом потерь:

$$\alpha = 0,99 \cdot 1 + \frac{2}{100} = 1,01 \frac{\text{т}}{\text{т}}$$

Ответ: $\alpha = 1,01 \text{ т/т}$

Задачи для самостоятельного решения

1.1 Какими способами осуществляется промышленное превращение углеводородов, извлекаемых из нефти или продуктов переработки нефтяных фракций, в: а) поливинилхлорид; б) дихлорэтан; в) диизопропиловый эфир. Привести схемы химических реакций.

1.2 При окислительном пиролизе метана на каждые 100 кг исходного метана в продуктах реакции содержится 30,2 кг целевого продукта – ацетилен, 12,55 кг непрореагировавшего метана, остальное – побочные продукты CO , CO_2 , H_2 и др. Определить степень конверсии (мольн.) метана, мольный выход продукта в процентах от теоретически возможного максимума и селективность процесса.

1.3 Рассчитать расходный коэффициент по н-бутану на 1 т бутадиена, получаемого двухстадийным дегидрированием н-бутана, если селективность

на первой стадии $C_1=0,72$, на второй стадии $C_2=0,78$; потери углеводородов на стадиях разделения за счет неполного извлечения углеводородов C_4 равны 8% (масс.); механические потери $\Pi=6\%$ (масс.).

1.4 Одним из промышленных способов получения альдегидов является нагревание алкенов с оксидом углерода (II) и водородом в присутствии катализатора. Для такой реакции был взят пропилен объемом 140л (н.у.) и избыток других реагентов. Какая масса бутанала и 2-метил-пропанала будет получена, если в результате образуется смесь этих альдегидов, массовая доля бутанала в которой составляет 0,6, а конверсия олефина составляет 87 %?

1.5 Для процесса получения в газовой фазе циклогексана гидрированием бензола было взято 19,5 г бензола и 25 л водорода (давление – 0,099 МПа, температура – 20°C). В результате реакции было получено 18,4 г гидрогенизата. Показатели преломления n_D^{20} для веществ соответственно равны: бензола – 1,5011; циклогексана – 1,4262; гидрогенизата – 1,4817. Рассчитать конверсии бензола и водорода (масс.) в этом процессе. Содержание циклогексана в гидрогенизате (% масс) можно определить на основании показателей преломления чистого бензола, циклогексана и их смеси по формуле:

$$C = \frac{n_D^{20}(б) - n_D^{20}(г)}{n_D^{20}(б) - n_D^{20}(ц)} * 100$$

1.6 В лабораторных условиях было проведено каталитическое гидродеалкилирование толуола. Дать оценку эффективности реакции (определить конверсию толуола, выход бензола на пропущенный толуол и селективность), исходя из материального баланса опыта: объем пропущенного толуола 60 см³ (420 - 0,876), масса полученного газа – 3,84 г, катализата – 47,1 г (в том числе бензола – 14,6 г; толуола – 31,8 г; ксилолов – 0,7 г), потери составили 2% масс. (на пропущенный толуол). Привести уравнение реакции и указать состав образовавшихся при проведении опыта газов.

1.7 Пиролизу подвергли 1500 м³ метана. Степень конверсии метана равна 60%, масса ацетилена в продуктах пиролиза составляет 400 кг. Определить селективность процесса.

1.8 Для пиролиза взято 1000 м³ природного газа, в котором объемная доля метана равна 90 %. Определить массу образовавшегося ацетилена, если степень конверсии метана равна 96%, а селективность по ацетилену составляет 32%.

1.9 Теревталева́я кислота и ее диметиловый эфир (диметилтерефтала́т) играют важную роль в производстве синтетического волокна лавсан (териле́н) – продукта их поликонденсации с этиленгликолем. Существует четырехстадийный процесс получения диметилтерефтала́та, состоящий в окислении параксилола в п-толуиловую кислоту, этерификации последней метиловым спиртом, окислении эфира п-толуиловой кислоты в моноэфир терефталево́й кислоты и его этерификации в диметилтерефтала́т. Написать уравнения всех перечисленных выше химических реакций, указать условия их протекания.

1.10 При получении ацетальдегида по реакции Кучерова протекают побочные реакции конденсации ацетальдегида в кротоновый альдегид, образования уксусной кислоты, ацетона и полимерных соединений. Вычислить массу ацетальдегида, который можно получить из 1т ацетилена, если чистота ацетилена составляет 99% (масс.), конверсия – 50%, выход ацетальдегида – 89% (масс.) в пересчете на прореагировавший ацетилен. Привести уравнения реакций образования целевого продукта и побочных веществ.

2 Задачи на самостоятельную разработку технологических схем многостадийных производств

2.1 Понятие «зеленой химии» и ее основные принципы. Приведите примеры, иллюстрирующие, каким образом данные принципы могут быть реализованы в промышленности. Технологии, отвечающие принципам «зеленой химии». Предложите технологические схемы производства биодизеля и биоэтанола. Оцените экономическую составляющую этих производств.

2.2 Предложите принципиальную технологическую схему получения ацетилсалициловой кислоты из продуктов первичной переработки нефти и необходимого неорганического сырья. Запишите уравнения химических реакций, лежащие в основе технологической схемы, и условия их протекания. Покажите, какие процессы и аппараты будут использованы на каждой стадии производства. Оцените экологическую и экономическую составляющие предложенной схемы, опишите возможные способы переработки и утилизации отходов данного производства.

2.3 Предложите принципиальную технологическую схему получения ванилина из продуктов первичной переработки нефти и необходимого неорганического сырья. Запишите уравнения химических реакций, лежащие в основе технологической схемы, и условия их протекания. Покажите, какие процессы и аппараты будут использованы на каждой стадии производства. Оцените экологическую и экономическую составляющие предложенной схемы, опишите возможные способы переработки и утилизации отходов данного производства.

2.4 Предложите принципиальную технологическую схему получения хлорофоса из продуктов первичной переработки нефти и необходимого неорганического сырья. Запишите уравнения химических реакций, лежащие в основе технологической схемы, и условия их протекания. Покажите, какие

процессы и аппараты будут использованы на каждой стадии производства. Оцените экологическую и экономическую составляющие предложенной схемы, опишите возможные способы переработки и утилизации отходов данного производства.

2.5 Предложите принципиальную технологическую схему получения триптофана из продуктов первичной переработки нефти и необходимого неорганического сырья. Запишите уравнения химических реакций, лежащие в основе технологической схемы, и условия их протекания. Покажите, какие процессы и аппараты будут использованы на каждой стадии производства. Оцените экологическую и экономическую составляющие предложенной схемы, опишите возможные способы переработки и утилизации отходов данного производства.

2.6 Предложите принципиальную технологическую схему получения сульфолана из продуктов первичной переработки нефти и необходимого неорганического сырья. Запишите уравнения химических реакций, лежащие в основе технологической схемы, и условия их протекания. Покажите, какие процессы и аппараты будут использованы на каждой стадии производства. Оцените экологическую и экономическую составляющие предложенной схемы, опишите возможные способы переработки и утилизации отходов данного производства.

2.7 Предложите принципиальную технологическую схему получения поверхностно-активного вещества кокамидопропилбетаина из продуктов первичной переработки нефти и необходимого неорганического сырья. Запишите уравнения химических реакций, лежащие в основе технологической схемы, и условия их протекания. Покажите, какие процессы и аппараты будут использованы на каждой стадии производства. Оцените экологическую и экономическую составляющие предложенной схемы, опишите возможные способы переработки и утилизации отходов данного производства.

2.8 Предложите принципиальную технологическую схему получения поликарбоната из продуктов первичной переработки нефти и необходимого

неорганического сырья. Запишите уравнения химических реакций, лежащие в основе технологической схемы, и условия их протекания. Покажите, какие процессы и аппараты будут использованы на каждой стадии производства. Оцените экологическую и экономическую составляющие предложенной схемы, опишите возможные способы переработки и утилизации отходов данного производства.

2.9 Предложите принципиальную технологическую схему получения консерванта Е200 (сорбиновой кислоты) из продуктов первичной переработки нефти и необходимого неорганического сырья. Запишите уравнения химических реакций, лежащие в основе технологической схемы, и условия их протекания. Покажите, какие процессы и аппараты будут использованы на каждой стадии производства. Оцените экологическую и экономическую составляющие предложенной схемы, опишите возможные способы переработки и утилизации отходов данного производства.

2.10 Предложите принципиальную технологическую схему очистки нефти от сернистых соединений. Покажите, какие процессы и аппараты будут использованы в данном технологическом процессе. Оцените экологическую и экономическую составляющие предложенной Вами, а также альтернативных технологических схем. Опишите возможные способы переработки и утилизации отходов данного производства.

Выбор варианта контрольной работы

В процессе изучения курса «Основы технологии нефтехимического синтеза» студент-заочник должен выполнить контрольную работу. Каждый обучающийся выполняет задания варианта, соответствующего двум последним цифрам номера студенческого билета (таблица). Например, номер студенческого билета 98546, две последние цифры 46, им соответствует вариант контрольного задания под номером 7 (согласно объяснениям, приведенным ниже таблицы).

Таблица – Вариант контрольной работы и задания, которые соответствуют ему

Последние цифры номера зачетной книжки*	№ варианта	Номер задания	
X0	1	1.1	2.1
X1	2	1.2	2.2
X2	3	1.3	2.3
X3	4	1.4	2.4
X4	5	1.5	2.5
X5	6	1.6	2.6
X6	7	1.7	2.7
X7	8	1.8	2.8
X8	9	1.9	2.9
X9	10	1.10	2.10
Y0	11	1.1	2.1
Y1	12	1.2	2.2
Y2	13	1.3	2.3
Y3	14	1.4	2.4
Y4	15	1.5	2.5
Y5	16	1.6	2.6
Y6	17	1.7	2.7
Y7	18	1.8	2.8
Y8	19	1.9	2.9
Y9	20	1.10	2.10

*- где X – это любая цифра от 0 до 4; а Y – это любая цифра от 5 до 9

Задания, выполненные не по своему варианту, преподавателем не засчитываются.