

УДК 66.062.273

**ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИЗОПРОПИЛБЕНЗОЛА ИЗ АБСОРБЦИОННЫХ  
ГАЗОВ УЗЛА ОКИСЛЕНИЯ ПРОИЗВОДСТВА ФЕНОЛА, АЦЕТОНА  
И АЛЬФА–МЕТИЛСТИРОЛА**

**EXTRACTION OF ISOPROPYL BENZENE FROM ABSORPTION  
GASES IN THE OXIDATION OF PRODUCTION OF PHENOL,  
ACETONE AND ALPHA–METHYLSTYRENE**

**Фахретдинов А. А., Щербаков В. Т., Просочкина Т. Р.**

**Уфимский государственный нефтяной технический университет, г.  
Уфа, Российская Федерация**

**A. A. Fakhretdinov, V. T. Shcherbakov, T. R. Prosochkina**

**Ufa State Petroleum Technological University  
Ufa, Russian Federation**

**e-mail: artur.fakhretdinov.92@mail.ru**

**Аннотация.** Промышленность основного органического синтеза занимается производством важнейших органических веществ, которые являются исходными материалами (промежуточными продуктами) для получения более сложных органических соединений или находят самостоятельное применение в народном хозяйстве. Изопропилбензол является промежуточным продуктом в производстве фенола.

Изопропилбензол - типичное ароматическое соединение. В промышленности изопропилбензол получают каталитическим алкилированием бензола пропиленом, реакция осложняется последовательным введением алкильных радикалов в образовавшийся изопропилбензол вплоть до получения гексаизопропилбензола.

Изопропилбензол является ценным товарным продуктом, а с другой стороны - сильным экологическим загрязнителем. При сверхлимитных выбросах изопропилбензола выше норм ПДК предприятиям фенольного производства предъявляют штрафные санкции.

В данной работе рассмотрены способы извлечения изопропилбензола из абсорбционных газов производства фенола, ацетона и альфа - метилстирола, показаны достоинства и недостатки каждого из методов. Предложен комбинированный способ, являющийся наилучшим по нескольким показателям. Приведены технико-экономические расчеты по внедрению данного способа на конкретном производстве.

**Abstract.** The industry of the main organic synthesis is engaged in production of the major organic substances which are initial materials (intermediate products) for receiving more complex organic compounds or find independent application in the national economy. Isopropylbenzene is an intermediate product in production of phenol.

Isopropylbenzene is a typical aromatic compound. In industry, isopropylbenzene is obtained by catalytic alkylation of benzene with propylene, the reaction is complicated by the sequential introduction of alkyl radicals into the formed isopropylbenzene until hexaisopropylbenzene is obtained.

Isopropyl is a valuable commercial product, and on the other hand, a strong environmental pollutant. When excessive emissions isopropylbenzene above the norms of the enterprises of phenol production impose penalties.

In this paper the methods of extraction of isopropylbenzene absorption of gases from the production of phenol, acetone and alpha-methylstyrene, advantages and disadvantages of each method. We propose a combined method that is best on several indicators. Given a feasibility analysis to implement the methods in a particular industry.

**Ключевые слова:** изопропилбензол, фенол, гидроперекись изопропилбензола, ацетон, каталитическая очистка, адсорбция, абсорбция, регенерация, окружающая среда.

**Key words:** isopropylbenzene, phenol, hydroperoxide isopropylbenzene, acetone, catalytic cleaning, adsorption, absorption, regeneration, environment.

Изопропилбензольный метод Кружалова производства фенола и ацетона по праву занимает одно из первых мест среди оригинальных промышленных химических процессов. В мире более 90% фенола производится изопропилбензольным методом [1].

Метод Кружалова включает три стадии:

1. Получение изопропилбензола алкилированием бензола пропиленом на катализаторном комплексе хлористого алюминия;
2. Получение гидропероксида изопропилбензола;
3. Серно - кислотное разложение гидропероксида изопропилбензола на фенол и ацетон.

Одним из главных промежуточных процессов в изопропилбензольном методе является процесс окисления кислородом воздуха изопропилбензола в гидроперекись. Отходящими газовыми продуктами здесь являются абсорбционные газы узла окисления, в  $1\text{ м}^3$  которого содержится до 12000 мг изопропилбензола. При мощности фенольного производства в России около 420 тысяч т в год с абсорбционными газами уносится более 2625 т изопропилбензола в год [2].

Можно выделить три основных промышленных метода очистки абсорбционных газов:

- каталитическая очистка;
- адсорбционный способ;
- абсорбционный способ.

При существующей технологии на предприятии ПАО «Башнефть» Уфаоргсинтез сжигается до 120 кг/ч (в год около 1051200 кг) каталитическим методом. Изопропилбензол безвозвратно сжигается с уходящими абсорбционными газами, из этого следует, что необходима новая технология, которая позволила бы добиться максимального извлечения изопропилбензола из абсорбционных газов и возвращения его в процесс, а качество уходящих газов удовлетворяло бы нормам предельно допустимых выбросов в окружающую среду.

Каталитическая очистка газов от токсических примесей основана на химических реакциях, проходящих на поверхности гранулированного катализатора, результатом которых является превращение нежелательных примесей в безвредные вещества, присутствие которых допустимо в очищенных газах.

Наиболее распространенным типом каталитических химических реакций являются реакции окисления органических примесей до углекислого газа и водяного пара, данный процесс называется термокаталитическим дожигом.

В зависимости от типа катализатора рабочая температура процесса находится в пределах от 300 до 600 °С. Одной из основных трудностей реализации термокаталитического процесса является постоянное поддержание требуемых температурных уровней в реакторе. При этом из-за невысокого содержания органических примесей в очищаемом газе собственного тепла реакции окисления не хватает для разогрева газового потока. Решение проблемы достигается путем предварительного нагрева очищаемых газов за счет их теплообмена при смешении с горячими дымовыми газами, которые образуются при сжигании дополнительного топлива.

Недостатками этого способа являются: неполная очистка абсорбционных газов от изопропилбензола, что приводит к потере сырья производства фенола и ацетона. Трудности поддержания требуемого

уровня температуры в слое катализатора, повышение температуры выше допустимой 750 °С с потерей активности катализатора при выбросах изопропилбензола с газами. К дополнительным недостаткам можно отнести использование дорогостоящего катализатора, затраты на выгрузку и перевозку катализатора для регенерации у поставщика, а также безвозвратная потеря ценного сырья — изопропилбензола [3-6].

Существует способ адсорбции ароматических углеводородов из промышленных газов на твердых высокопористых адсорбентах, который широко используется, прежде всего, из-за высокой эффективности извлечения необходимых продуктов и возможности их выделения в концентрированном виде, пригодном для их последующей утилизации или использования [7].

Процесс адсорбционной очистки включает четыре стадии:

- адсорбция;
- десорбция;
- сушку адсорбента (в случае применения пара);
- охлаждение адсорбента до оптимальной температуры адсорбции.

В качестве адсорбента изопропилбензола используется активированный уголь или цеолитсодержащие катализаторы с редкоземельными элементами и платиной типа Цеокар-2 или Цеокар-3Ф3.

Адсорбцию изопропилбензола из абсорбционных газов окисления проводят при температуре от 10 до 40 °С. Десорбцию проводят при десятикратном количестве пара по отношению к адсорбированному изопропилбензолу, а сушку адсорбента - пропусканием воздуха при температуре от 100 до 120 °С.

Недостатками технологии адсорбционного способа являются цикличность процесса, что требует высокой сложности и надежности работы многочисленных клапанов (запорной арматуры), высокая энерго- и материалоемкость. При использовании в качестве адсорбента активированного угля получают непродолжительный срок службы, так как

механическая прочность гранул низкая. Кроме того, присутствие органических кислот в абсорбционных газах окисления изопропилбензола резко уменьшает адсорбционную емкость угля, а его осушка приводит к дополнительным затратам водяного пара. После конденсации газов десорбции в изопропилбензольном слое содержатся органические кислоты, альдегиды, фенол и метанол, хотя и в незначительных количествах, что требует дополнительной переработки извлеченного изопропилбензола, чтобы избежать осложнений (ингибирования) на стадии окисления изопропилбензола и стадии выделения целевых продуктов - ацетона и фенола.

Абсорбцию изопропилбензола из абсорбционных газов окисления проводят побочным продуктом производства изопропилбензола - полиалкилбензолами при температуре ниже +10 °С на установке, которая состоит из абсорбера, холодильника и насоса, содержание изопропилбензола в очищенных абсорбционных газах не более 158 мг/м<sup>3</sup>.

В производстве изопропилбензола полиалкилбензол является побочным продуктом алкилирования бензола пропиленом из-за низкой селективности катализаторного комплекса на основе хлористого алюминия. Полиалкилбензол не выводится из технологического процесса получения изопропилбензола, а циркулируют по контуру через алкилатор, где его часть переалкилируются в изопропилбензол на указанном катализаторе [8].

Полиалкилбензол имеет интервал кипения от 180 до 330 °С и температуру замерзания ниже -80 °С, вязкость в диапазоне от -50 до +30 °С слабо зависит от температуры, что позволяет эффективно проводить процесс физической абсорбции изопропилбензола из абсорбционных газов при низких температурах [9].

Абсорбционная колонна представляет собой насадочный аппарат со слоями инертной насадки, распределительными тарелками и каплеотбойником. Температура абсорбции изопропилбензола из

абсорбционных газов в абсорбере поддерживается расходом рассола в холодильник.

Недостатками данного метода является большая потеря изопропилбензола с абсорбционными газами, содержание изопропилбензола после абсорбера до 40 %.

Анализ промышленных методов очистки абсорбционных газов окисления показал, что каждый из представленных методов имеет ряд недостатков. Учитывая это предлагается следующий комбинированный метод очистки абсорбционных газов окисления от изопропилбензола, который реализуется двух стадийным процессом очистки — последовательной грубой абсорбционной очисткой и тонкой адсорбционной очисткой, что позволяет повысить экономическую эффективность процесса очистки в целом, поскольку уменьшаются габариты аппаратов и расход абсорбента и адсорбента [10].

Отработанный воздух из реактора после систем конденсации поступает в нижнюю часть абсорбера. Абсорбер представляет собой массообменный аппарат колонного типа с насадочными контактными устройствами. Фракция полиалкилбензола поступает в верхнюю часть абсорбера, предварительно охладившись заоложенной водой в холодильнике. Абгазы после выхода из абсорбера направляются для дальнейшего извлечения изопропилбензол в адсорбер. Фракция полиалкилбензола насыщенная изопропилбензолом возвращается на технологическую установку для дальнейшей переработки. На входе в верхней части адсорберов установлены диффузоры распределители потока. Абсорбционные газы проходят через слой активированного угля, в котором адсорбируется 95% остаточного изопропилбензола. Очищенные абгазы выходят в нижней части адсорберов, и затем сбрасываются в атмосферу, принципиальная схема представлена на рисунке 1.

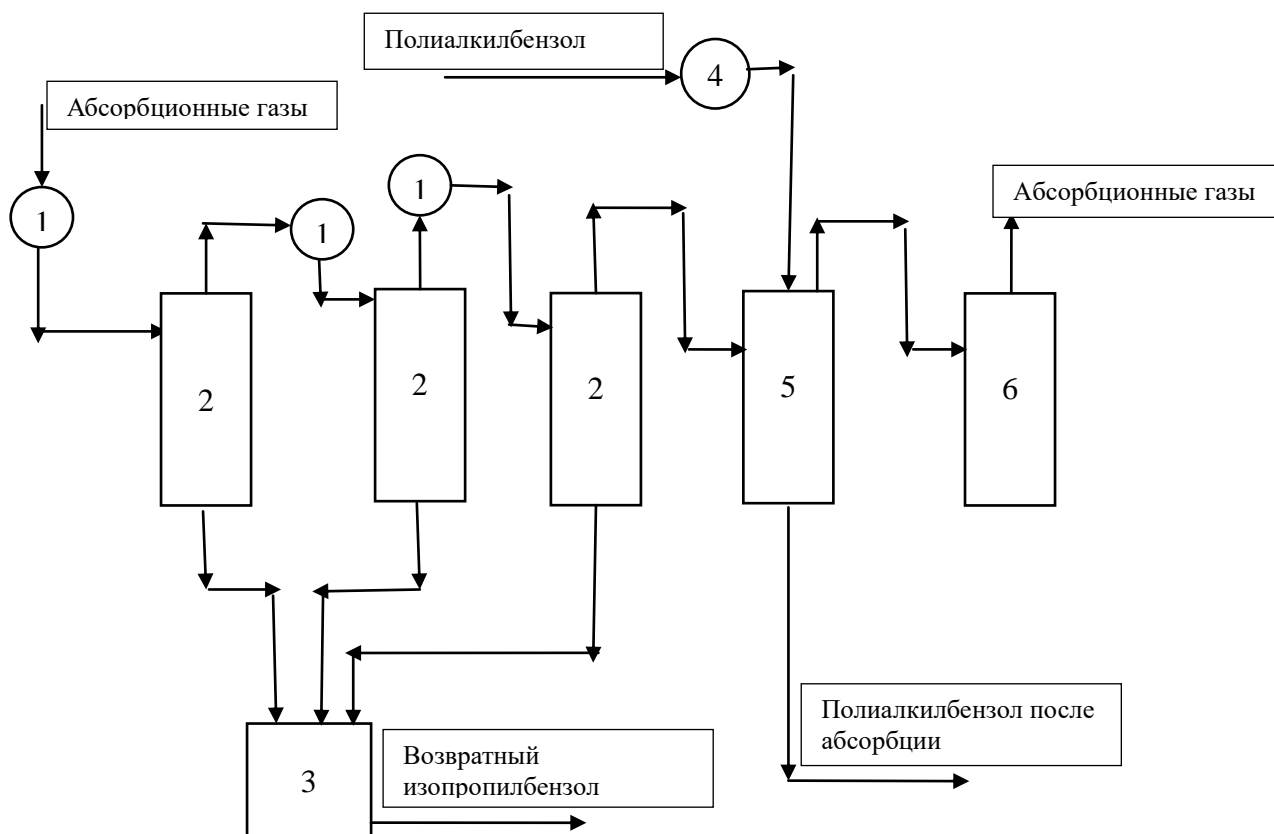


Рисунок 1. Принципиальная схема комбинированного способа очистки абсорбционных газов: 1 – конденсатор, 2 – сепаратор, 3 – смеситель, 4 – холодильник, 5 – абсорбер, 6 – адсорбер

Адсорберы работают в основном попеременно (один в работе, другой на регенерации). Время проектного часового цикла работы рассчитано и делится на части, представленные в таблице 1.

Таблица 1. Время проектного часового цикла работы

№ п/п	Процессы	Время процесса, ч
1	Адсорбция	48-50
2	Регенерация	4
3	Охлаждение	1-2
4	Осушка	2-3

Продолжительность частей цикла зависит от содержания изопробилбензола и «активности», и состояния угля.

Режим регенерации: после 48 часового периода работы требуется регенерация активированного угля в результате его насыщения



углеводородом и во избежание его проскока. Регенерация проводится водяным паром с давлением 0,3 Мпа в течение 4 ч. Водяной пар подается в нижнюю часть адсорбера в распределитель пара расположенный под слоем активированного угля.

В период пропарки слоя большая часть десорбированного изопропилбензола и водяного пара сконденсируется и выйдет потоком с нижней части адсорбера. Нижний поток проходит через холодильник, предназначенный для охлаждения конденсата и конденсации паров. Объединенный конденсат - двухфазная смесь, состоящая из воды и изопропилбензола, охлажденный до 45-50 °С стекает в приемную емкость, откуда затем откачивается на узел нейтрализации щелочью с последующим рециклом выделенного изопропилбензола. Нейтрализация щелочью требуется из-за присутствия в полученном конденсате муравьиной и уксусной кислоты, которые могут давать рН равный 2-3 смеси.

После стадии регенерации подача пара прекращается, и в адсорбер подается поток очищенного воздуха из работающего адсорбера для охлаждения и осушки. Срок службы адсорбента составляет 3-4 года. По мере снижения активности адсорбента корректируется время адсорбции и регенерации. В таблице 2 приведены показатели характеристики сырья, используемые для процесса и условия поставки на границе установки, рассчитанные в программе Aspen HYSYS.

Таблица 2. Показатели характеристики сырья

№ п/п	Наименование вещества	Массовый расход, кг/ч
1	Вода	51,335
2	Азот	9475,9
3	Кислород	157,36
4	Изопропилбензол	72,592

В таблице 3 приведены основные требования к энергоресурсам и вспомогательным материалам и условия их поставки на границы установки[11].

В таблицах 3 и 4 приведены сводные материальные балансы.

Таблица 3. Сводный материальный баланс абсорбера

Приход	Количество		Расход	Количество	
	Кг/час	т/год		Кг/час	т/год
Абгазы	9757,23	85473,33	Абгазы	9705,87	85023,42
Полиалкилбензолы	2000	17520	Полиалкилбензолы	2051,36	17969,91
-			Рецикл изопропилбензола	51,36	449,91
ИТОГО	11757,23	102993,33	ИТОГО	11757,23	102993,33

Таблица 4. Сводный материальный баланс адсорбера

Приход	Количество		Расход	Количество	
	Кг/час	т/год		Кг/час	т/год
Абгазы	9705,87	85023,42	Абгазы	9690,92	84892,45
Пар	1000	525	Рецикл изопропилбензола	14,95	130,96
-			Конденсат	1000	525
ИТОГО	10705,87	85548,42	ИТОГО	10705,87	85548,42

В таблице 5 приведен перечень основного оборудования.

Таблица 5. Перечень основного оборудования

Наименование оборудования	Позиция	Кол-во	Материал	Краткая характеристика
Абсорбер	Апп.5	1	12X18Н10Т	Объем- 55 м <sup>3</sup> Раб. давление - 0,4 МПа
Адсорбер	Апп.6	2	12X18Н10Т	Объем- 35 м <sup>3</sup> Раб. давление - 0,4 МПа
Холодильник	Апп.4	1	12X18Н10Т	Поверхность т/о - 69м Раб. давление -0,3 МПа Раб. Температура (тр.) - 143°С Раб. Температура (межтр.) -25°С Нагрузка-0,5 МВт
Емкость	-	1	12X18Н10Т	Объем -2 м <sup>3</sup> Раб. давление – атмосферное.
Насос	-	1	12X18Н10Т	Подача -3 м/час Напор – 30 м.ст.ж.

В таблице 6 приведены капитальные затраты.

Таблица 6. Капитальные затраты

Наименование статьи затрат	Количество	Стоимость, руб (включая НДС)
Абсорбер	1	3855000
Адсорбер	2	7652000
Холодильник	1	565 000
Емкость	1	280 000
Насос	1	610 000
Основное оборудование		12962000
Электрика	10%	1296200
Автоматизация и оборудование КИП иА	20%	2592400
СМР и проектная документация	60%	7777200
Активированный уголь (для 2ух адсорберов)	2	1260000
ИТОГО		27147800

### Расчет эффективности и срока окупаемости.

Исходные данные для расчета:

Стоимость сырья, продукции, энергоресурсов и реагентов (на основании данных изготовителей):

Пар – 1 025,424 руб./Гкал;

Э/энергия – 2,525 руб./квтч;

Вода оборотная – 1,668 руб./ м<sup>3</sup>;

Расход энергоресурсов для процесса в год :

Пар – 352,8 Гкал;

Электроэнергия – 31500 квтч;

Оборотная вода – 33600 м.

Затраты основных энергоресурсов на процесс составят в год:

Затраты энергоресурсов = С.П\*К.П.П+С.Э\*К.П.Э+С.В\*К.П.В = 352,8\*1 025,424+31500\*2,525+33600\*1,668= 497 351,89 руб.

С.П – стоимость пара;

К.П.П – количество потребляемого пара;

С.Э – стоимость электроэнергии;

К.П.Э – количество потребляемой э/энергии;

С.В – стоимость воды оборотной;

К.П.В – количество потребляемой воды.

Годовая прибыль от дополнительной реализации 635,9 т в год изопрропилбензола составит:

Годовая прибыль = К.И\*С.И-З.Э = 635,9\*38 292,67- 497 351,89 = 22243063,22-497 351,89 = 23852956 ,96 руб,

К.И – количество изопрропил бензола;

С.И – стоимость изопрропилбензола;

З.Э – затраты энергоресурсов.

Срок окупаемости капитальных вложений составит:

Срок окупаемости = К.З / Г.П = 27147800 / 23852956 ,96 = 1,13 год,

К.З – капитальные затраты;

Г.П – годовая прибыль.

## **Выводы**

Было выявлено, что самым доступным и эффективным способом стал комбинированный. По ряду показателей таких как: извлечение изопрропилбензола, экологичность, простота аппаратного оформления. Предлагаемый способ относится к области коксохимии, нефтепереработки и нефтехимии, в частности к очистке абсорбционных газов окисления кумола в технологии получения фенола и ацетона кумольным методом.

Изобретение позволяет получить эффективный, недорогой, простой в аппаратном оформлении и безотходный промышленный способ очистки абсорбционных газов окисления от изопрропилбензола. Срок окупаемости оборудования составит 1,1 год, что является очень хорошим показателем.

### Список используемых источников

- 1 Кружалов Б.Д., Голованенко Б. И.. Совместное получение фенола и ацетона. М.: Гостхимиздат, 1963. 230с.
- 2 Леонтьев В.С., Романова Н.А. Аппаратурно-технологическая оптимизация узла концентрирования гидроперекиси изопропилбензола // Нефтегазовое дело: электрон. науч. журн. 2015. №3. URL: [http://ogbus.ru/issues/3\\_2015/ogbus\\_3\\_2015\\_p411-433\\_LeontievVS\\_ru\\_en.pdf](http://ogbus.ru/issues/3_2015/ogbus_3_2015_p411-433_LeontievVS_ru_en.pdf) (дата обращения: 30.10.17).
- 3 Щербаков В. Т., Абдрахимов Ю. Р., Галлямова Э. И. Внедрение активной системы подавления взрыва в реактор окисления получения гидроперекиси изопропилбензола// Нефтегазовое дело: электрон. науч. журн. 2016. №4. URL: <http://ngdelo.ru/files/ngdelo/2016/4/ngdelo-4-2016-p204-207.pdf> (дата обращения: 01.11.17).
- 4 Кутепов А. М., Бондарева Т. И., Беренгартен М. Г. Общая химическая технология: учеб. пособие для техн. вузов. М.: Академкнига, 2004. 448 с.
- 5 Лаврова И.О. Совершенствование процесса и оборудования извлечения бензолных углеводородов из коксового газа // Кокс и химия. 1997. №4. С.29 - 32.
- 6 Выделение фенола и кумилфенолов из ацетофеноновой фракции фенольной смолы производства фенола-ацетона / Л.Г. Шакиров, А.Ф. Кайбышев, Р.Н. Хлесткин, Р.Ф. Мавлютов // Нефтегазовое дело: электрон. науч. журн. 2003. №1. URL: [http://ogbus.ru/authors/Kaibyshev/Kaibyshev\\_1.pdf](http://ogbus.ru/authors/Kaibyshev/Kaibyshev_1.pdf) (дата обращения: 1.11.17).
- 7 Серпионова Е.Н. Промышленная адсорбция газов и паров. М.: Высшая школа, 1969. 48 с.
- 8 Рамм В.М. Абсорбция газов. М.: Химия, 1976. 634 с.
- 9 Татевский В.М. Физико-химические свойства углеводородов. М.: Гостоптехиздат, 1989. 412 с.

10 Тимофеев В.С., Серафимов Л.А.. Принципы технологии основного органического синтеза. М.: Высшая школа, 2003. 536 с.

11 Эмирджанов Р.Т. Основы технологических расчетов в нефтепереработке. М.: «Химия», 1965. 546 с.

## References

1 Kruzhalov B.D., Golovanenko B. I.. Sovmestnoe poluchenie fenola i acetona. М.: Gosthimizdat, 1963. 230s. [in Russian].

2 Leont'ev V.S., Romanova N.A. Apparturno-tehnologicheskaja optimizacija uzla koncentrirovaniya gidroperekisi izopropilbenzola // Neftegazovoe delo: jelektron. nauch. zhurn. 2015. №3. URL: [http://ogbus.ru/issues/3\\_2015/ogbus\\_3\\_2015\\_p411-433\\_LeontievVS\\_ru\\_en.pdf](http://ogbus.ru/issues/3_2015/ogbus_3_2015_p411-433_LeontievVS_ru_en.pdf) (data obrashhenija: 30.10.17). [in Russian].

3 Shherbakov V. T., Abdrahimov Ju. R., Galljamova Je. I. Vnedrenie aktivnoj sistemy podavlenija vzryva v reaktor okislenija poluchenija gidroperikisi izopropilbenzola// Neftegazovoe delo: jelektron. nauch. zhurn. 2016. №4. URL: <http://ngdelo.ru/files/ngdelo/2016/4/ngdelo-4-2016-p204-207.pdf> (data obrashhenija: 01.11.17). [in Russian].

4 Kutepov A. M., Bondareva T. I., Berengarten M. G. Obshhaja himicheskaja tehnologija: ucheb. posobie dlja tehn. vuzov. М.: Akademkniga, 2004. 448 s. [in Russian].

5 Lavrova I.O. Sovershenstvovanie processa i oborudovaniya izvlechenija benzol'nyh uglevodorodov iz koksovogo gaza // Koks i himija. 1997. №4. S. 29 - 32. [in Russian].

6 Vydelenie fenola i kumilfenolov iz acetofenonovoj frakcii fenol'noj smoly proizvodstva fenola-acetona / L.G. Shakirov, A.F. Kajbyshev, R.N. Hlestkin, R.F. Mavljutov // Neftegazovoe delo: jelektron. nauch. zhurn. 2003. №1. URL: [http://ogbus.ru/authors/Kaibyshev/Kaibyshev\\_1.pdf](http://ogbus.ru/authors/Kaibyshev/Kaibyshev_1.pdf) (data obrashhenija: 1.11.17). [in Russian].

- 7 Serpionova E.N. Promyshlennaja adsorbciya gazov i parov. M.: Vysshaja shkola, 1969. 48 s. [in Russian].
- 8 Ramm V.M. Absorbciya gazov. M.: Himija, 1976. 634 s. [in Russian].
- 9 Tatevskij V.M. Fiziko-himicheskie svojstva uglevodorodov. M.: Gostoptehizdat, 1989. 412 s. [in Russian].
- 10 Timofeev V.S., Serafimov L.A.. Principy tehnologii osnovnogo organicheskogo sinteza. M.: Vysshaja shkola, 2003. 536 s. [in Russian].
- 11 Jemirdzhanov R.T. Osnovy tehnologicheskikh raschetov v neftepererabotke. M.: Izdatel'stvo «Himija», 1965. 546 s. [in Russian].

### **Сведения об авторах**

#### **About the authors**

Фахретдинов А.А., магистрант кафедры «Нефтехимии и химической технологии», ФГБОУ ВО «УГНТУ», г. Уфа, Российская Федерация

A. A. Fakhretdinov, Graduate Student, of the Chair «Petrochemistry and Chemical Technology», FSBEI HE «USPTU», Ufa, Russian Federation

e-mail: artur.fakhretdinov.92@mail.ru

Щербаков В.Т., аспирант кафедры «Технологические машины и оборудование», ФГБОУ ВО «УГНТУ», г. Уфа, Российская Федерация

V. T. Shcherbakov, Graduate Student, of the Chair «Technological machines and equipment», FSBEI HE «USPTU», Ufa, Russian Federation

Просочкина Т.Р., д-р хим. наук, проф. кафедры «Нефтехимия и химическая технология», ФГБОУ ВО «УГНТУ», г. Уфа, Российская Федерация

T. R. Prosochkina, Doctor of Chemical Sciences, professor of the Chair «Petrochemistry and Chemical Technology», FSBEI HE «USPTU», Ufa, Russian Federation