

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

Институт химии и энергетики

(наименование института полностью)

Кафедра «Химическая технология и ресурсосбережение»

(наименование)

18.03.01 Химическая технология

(код и наименование направления подготовки, специальности)

Химическая технология органических и неорганических веществ

(направленность (профиль) / специализация)

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА (БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА)

На тему: «Совместное получение этанола и диэтилового эфира из этилена»

Студент

Лебедев А.И.

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

к.х.н., доцент, И.В.Цветкова

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

Тольятти 2020

Аннотация

Тема бакалаврской работы: «Совместное получение этанола и диэтилового эфира из этилена».

Целью выпускной квалификационной работы является изучение оптимизации процесса прямой гидратации этилена с целью совместного получения синтетического этанола и диэтилового эфира.

Ключевые слова: диэтиловый эфир, этанол, этилен, прямая гидратация, катализатор.

В данной бакалаврской работе три части: основная (теоретическая), технологическая и расчетная.

В первой части бакалаврской работы проведен обзор литературных источников по разделам получения этанола и диэтилового эфира различными способами, изучены способы получения диэтилового эфира из эфиральдегидной фракции изложенные в патентах

Вторая часть бакалаврской работы посвящена способу получения синтетического этанола методом прямой гидратации этилена и предложена технологическая схема.

Третья часть бакалаврской работы проведены расчеты материального и теплового баланса процесса.

В данной работепредложено предполагаемое решение получения диэтилового эфира из эфиральдегидной фракции, которая является отходом производства этанола из этилена.

Бакалаврская работа выполнена на 67 страницах и состоит из введения, трех глав, заключения, списка использованных источников, включающего 36 источников.

Содержание

Введение.....	5
1 Теоретическая часть.....	8
1.1 Способы получения диэтилового эфира.....	8
1.2 Промышленные способы получения пищевого, гидролизного, сульфитного этанола.....	10
1.3 Получение синтетического этанола . Ошибка! Закладка не определена.	
1.4 Физико–химические основы процесса гидратации олефинов	20
1.5 Катализаторы процесса прямой гидратации этилена Ошибка! Закладка не опре	
1.6 Патентный поиск по технологии получения этанола и диэтилового эфира из этилена	25
2 Технологическая часть	29
2.1.Описание принципиальной технологической схемы производства этанола и диэтилового эфира.....	29
2.1.1.Особенности процесса прямой гидратации этилена	29
2.1.2 Отделение гидратации.....	30
2.1.3 Отделение ректификации.....	32
2.1.4 Отделение получения диэтилового эфира.....	35
2.2 Описание основной аппаратуры.....	37
2.3 Аналитический контроль качества производства этанола и диэтилового эфира из этилена	41
2.3.1 Качественные показатели этилена	42
2.3.2 Качественные показатели этанола	43
2.3.3 Качественные показатели диэтилового эфира	44
3 Расчетная часть.....	48
3.1 Расчет материального баланса.....	48
3.1.1 Исходные данные процесса получения этанола по заданию	49
3.1.2 Основой для расчета	49
3.1.3 Расчет.....	50

3.1.4 Итог материального баланса.....	54
3.2 Расчет теплового баланса реактора гидратации этилена.....	55
Заключение	63
Список используемых источников.....	64

Введение

Этанол среди органических веществ лидирует по объемам его производства. В мире в год производится около 3 млн. тонн, в нашей стране почти 200 отраслей народного хозяйства применяют этиловый спирт.

Наша промышленность выпускает пищевой и технический этанол. Сырьем для пищевого служат зерно, картофель, свекла, меласса, и применяют такой спирт для приготовления вин, ликеро - водочных изделий, некоторых препаратов, используемых в парфюмерии и медицине.

Из различного сырья, уже не относящегося к пищевым продуктам, получают технический спирт. Для этого используют отходы древесины, саму древесину, сульфитные щелока, газ, содержащий этилен в своём составе.

Технический спирт нужен для химической промышленности. Он используется для дальнейшей переработки. Из него получают хлораль, хлорэтил, ацетальдегид, этилацетат, диэтиловый эфир.

Технический спирт применяют как растворитель в изготовлении синтетических волокон, искусственной кожи, пластмасс, взрывчатых веществ, красок, лаков, синтетического каучука. Он широко применяется в виде компонента топлива для двигателей внутреннего сгорания, приготовления антифриза, тормозной жидкости на базе этиленгликоля.

Диэтиловый эфир не так широко используется как диэтиловый спирт, его производство, по сравнению с синтезом этанола, меньше по объему. Однако, нельзя отрицать его значения для народного хозяйства.

Диэтиловый эфир применяется в качестве топливной смеси для дизельных двигателей, так же как стартовая жидкость при запуске дизельных и бензиновых двигателей в зимних холодных условиях. Это вещество некоторым образом подобно этанолу, который способен улучшать топливо для различных двигателей, входя туда в качестве компонента. Известно использование эфира как ингаляционного наркоза, британские врачи уже в 1840 году применяли эфир как анестезирующее средство, вместе с опиумом.

Так как диэтиловый эфир легко воспламеняется, а при соединении с воздухом может даже взорваться, его не применяют в хирургии, где используются электроинструменты. В стоматологии же он применяется для анестезии в подготовке полости рта к пломбированию зубов.

В химической промышленности применяется как растворитель нитратов целлюлозы в изготовлении бездымного пороха, смол природных и синтетических.

Необходимость диэтилового эфира известна в получении и переработке ядерного топлива, тут он применяется как эксрагент при разделении плутония, при выделении из руды урана.

«В течении десятилетий он использовался в качестве источника энергии в различных странах, таких как Китай, Япония, Корея, Египет и Бразилия» [1].

Получение этанола и диэтилового эфира в промышленности может проходить, с одной стороны, различными путями, но с другой может иметь одну и ту же основу. Прослеживается, что развитие производства синтетического этанола из этилена, выгодно и перспективно.

До 90% получения спирта добиваются в химических производствах, где используется метод гидратации этилена. Если сырьем является зерно – дорогостоящий пищевой продукт, то выход спирта будет 30%, из древесины –20%, и только 10% спирта можно получить из сульфитных щелоков.

Но при этом, получение синтетического спирта сопровождается выходом побочных продуктов, один из которых есть диэтиловый эфир. Совершенствование технологии получения этанола из этилена, при этом получая и диэтиловый эфир – тема актуальная, над которой работают многие специалисты.

Целью выпускной квалификационной работы является изучение оптимизации процесса прямой гидратации этилена с целью совместного получения синтетического этанола и диэтилового эфира.

Для достижения цели поставлены следующие задачи:

– Изучить теоретические сведения о способах получения этанола и диэтилового эфира, для поиска оптимального решения совместного получения этих веществ по одной технологии.

– Установить активность различных катализаторов, которые используются в промышленности при проведении прямой гидратации этилена.

– Представить и описать принципиальную технологическую схему получения диэтилового эфира из отходов производства прямой гидратации этилена с целью получения этанола.

– Рассчитать материальный и энергетический баланс по заданию для реактора прямой гидратации этилена.

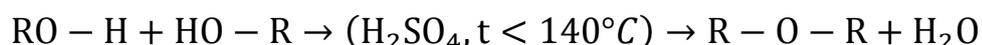
– Провести расчет теплообменника.

1 Теоретическая часть

1.1 Способы получения диэтилового эфира

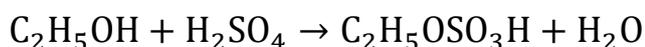
В получения эфира распространенным является способ, в котором в качестве исходного сырья использует спирт. «Первой по времени и наиболее важной по практическим применениям реакцией является действие серной кислоты на спирты. Этим путем еще в XVI в. был получен этиловый эфир» [1].

Этот способ получения эфиров называют межмолекулярной дегидратацией спиртов. Таким способом получают простые симметричные эфиры, к которым относится и диэтиловый эфир. Общая формула воздействия серной кислоты на спирт:



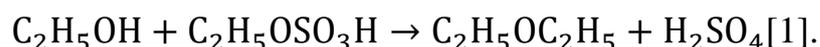
Стадии данного процесса были изучены и описаны А.Уильямсоном.

Реакция образования эфира состоит в этилировании спирта. Алкирование протекает в две стадии: сначала образуется этилсерная кислота, которая затем этилирует вторую молекулу спирта, переходя снова в серную кислоту.



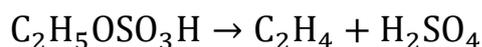
этанол

этилсерная кислота



диэтиловый эфир

Этот ступенчатый процесс образования эфира проходит при нагревании спирта с концентрированной серной кислотой до температуры 140°C, и надо следить, чтобы выше температура не поднималась, иначе ускоряется процесс образования этилена.



этилсерная кислота

этилен

Эта побочная реакция может протекать при температуре от 170°C до 180°C, главным продуктом получения становится этилен, именно так его и получали в промышленности прежде. Но для получения эфира из спирта эта реакция нежелательна.

Что касается серной кислоты, то она в процессе реакции регенерируется и снова вступает в процесс. Это теоретические сведения. В практике же любые количества эфира получить небольшим количеством кислоты не получается. Объясняется это тем, что вместе с основными, протекают и побочные реакции, которые не только замедляют процесс, но могут и остановить его. Образовавшаяся вода не вся отгоняется с эфиром, а накапливается в остатке. Она постепенно всё больше разлагает алкилсерную кислоту, этим замедляя её образование.

Поэтому реакция может остановиться. Ещё часть серной кислоты теряется вследствие восстановления.

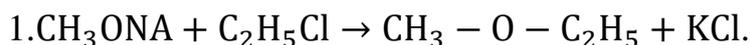
«Добавки различных веществ повышают активность серной кислоты, особенно благоприятная добавка 5% $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ » [4].

Наиболее общий способ получения простых эфиров, как симметричных, так и несимметричных, был открыт и описан А. Уильямсоном. Реакция Вильямсона (синтез Вильямсона) — реакция получения простых эфиров, названная так в честь английского химика Александра Уильямсона

Суть метода заключается во взаимодействии алкоголята щелочного металла с алкилгалогенидом или алкилсульфонатом. Общая формула:



Вот пример данной реакции:



CH_3ONa (метилат натрия) реагирует с $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ (хлорметаном), образует метил этиловый несимметричный простой эфир $\text{CH}_3 - \text{O} - \text{C}_2\text{H}_5$.



$\text{H}_3\text{C} - \text{CH}_2 - \text{Br}$ (бромэтан) в реакции с $\text{NaOCH}_2\text{CH}_3$ (этилатом натрия) образует $\text{H}_3\text{C} - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ диэтиловый эфир-простой симметричный эфир.

1.2 Промышленные способы получения пищевого, гидролизного, сульфитного этанола

На рисунке 1 показаны способы получения и использования этанола.

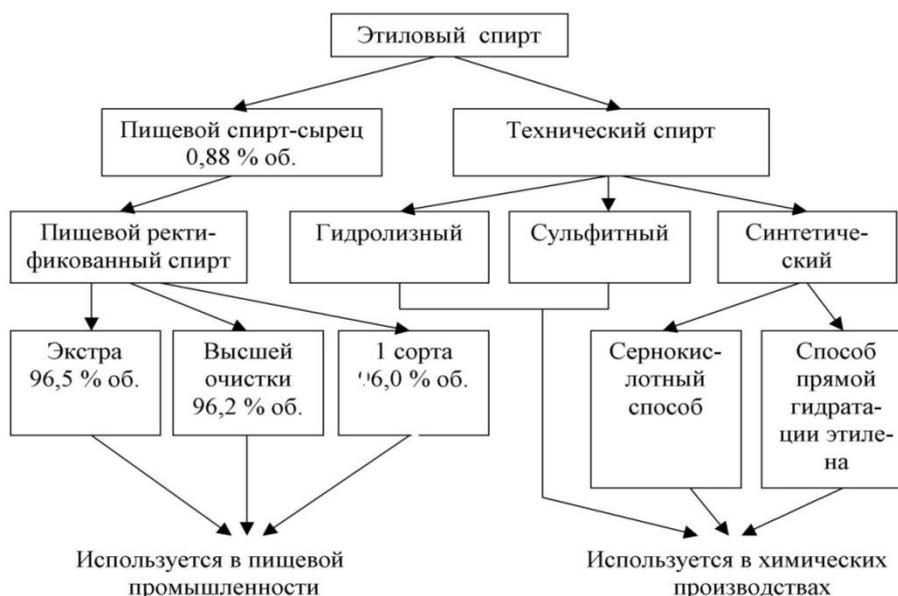
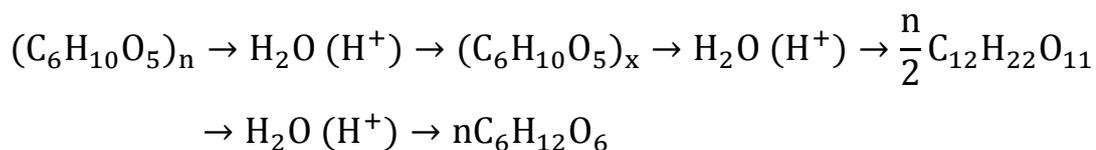


Рисунок 1 – Способ получения и использования этанола

Пищевой этанол.

Спирт, который получают из пищевых природных продуктов, в условиях производства в нашей стране – из зерна, сахарной свеклы, картофеля, мелассы, используется в пищевой промышленности. При этом в процессе получения спирта участвуют дрожжи, которым нужен сахар, чтобы запустить процессы брожения.

Сахар в сырье находится не в чистом виде, а в виде полисахарида (крахмала). Чтобы дрожжи могли взять сахар в виде отдельных молекул-моносахаридов, требуется проводить процесс осахаривания, т.е. расщепления крахмала до простых сахаров. Процесс осахаривания проходит по разным технологическим цепочкам, зависит от температуры. Поэтому называется либо «горячим» осахариванием, либо – «холодным».



Крахмал получают из сырья, запаривая картофель или зерно паром 140°–150°, при этом масса клейстеризуется. Её остужают и вводят проросшие и измельченные зёрна ячменя – солод. В нем содержится амилоза – фермент, под действием которого крахмал начинает распадаться до образования мальтозы. Температура процесса 60°– 62°С. Далее массу охлаждают до 30°– 33°С, вводят дрожжи, под их действием образуется глюкоза.

Глюкоза подвергается брожению, образуя спирт, который по окончании брожения отгоняют из реакционной массы и подвергают ректификации. Одновременно с этиловым спиртом при брожении в результате распада белков, содержащихся в исходном сырье (картофеле, злаковых, зерне), образуются и другие спирты – пропиловый, изобутиловый, др. Их отгоняют при ректификации в виде остатка, называемого сивушным

другой полисахарид – целлюлоза, или клетчатка. Для этого используют богатые клетчаткой отходы деревообрабатывающей промышленности (опилки, щепу), которые подвергают действию минеральных кислот. При этом целлюлоза гидролизуеться, образуя, в основном, глюкозу. Продукт гидролиза нейтрализуют, а затем сбраживают, в результате получают гидролизный этиловый спирт, вполне пригодный для технических целей» [5].

Надо отметить, что перед наукой всегда стояли вопросы замены пищевых продуктов непищевым сырьём, для дальнейшего использования в производстве этанола. Замена полисахарида крахмала, на полисахарид целлюлозу (клетчатку) послужило началом нового направления в промышленности получения этанола. Была создана гидролизная промышленность в 30–70 годы прошлого столетия. Это более 40 заводов, работающих на основе процесса гидролиза растительной биомассы. Сырьём служат отходы деревообрабатывающей промышленности (щепка, горбыль, стружка, опилки), разные остатки от производства растительных масел из подсолнечника, кукурузы, различные пищевые отходы.

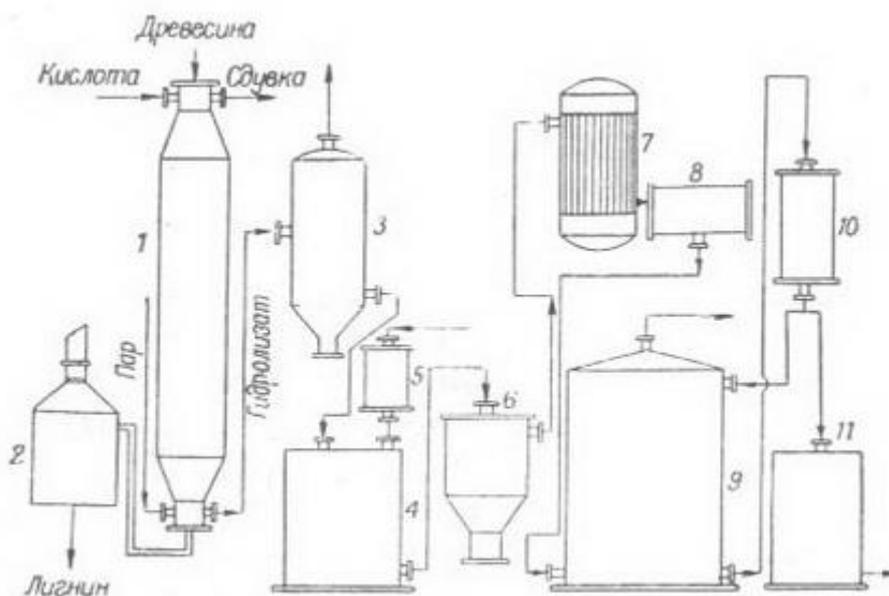
« К концу 80–х годов на предприятиях гидролизной промышленности выпускалась следующая продукция:

- Этиловый спирт – 15 млн. дал в год;
- Кормовые дрожжи – 400 тыс. тонн в год;
- Фурфурол – 30 тыс. тонн в год;
- Углекислота – 25 тыс. тонн в год;
- Ксилит – 3 тыс. тонн в год» [6].

Гидролиз растительного сырья происходит в стационарных гидролизаторах, вместимостью до 160 кубических метров сырья и под большим давлением. Гидролизаторы изготавливаются из кислотнотупорной стали.

В них при температуре 190°. через измельченное сырье прогоняется разбавленная серная кислота. При реакции образуются сахара, другие продукты, которые удаляют с помощью водных растворов.

«Из образующихся в результате гидролиза этих полисахаридов водных растворов моносахаридов (гидролизатов) кристаллизацией получают пищевую глюкозу и техническую ксилозу; гидрированием – ксилит и сорбит; дегидратацией – фурфурол; окислением – органические кислоты; микробиологической переработкой – этанол, бутанол, ацетон, кормовые дрожжи, антибиотики. Из лигнина, остающегося после отделения гидролизата, термической обработкой получают активированный уголь, уксусную кислоту и фенол; химической переработкой – активированный лигнин и щавелевую кислоту; прессованием – строительные материалы. В зависимости от природы целевых продуктов гидролизное производство строится по той или иной технологической схеме. При этом, если в качестве сырья используют древесные отходы, то из 1 т абсолютно сухой древесины может быть получено 220 кг кормовых дрожжей, или 35 кг дрожжей и 175 л этанола, или 110 кг дрожжей и 80 кг фурфурола» [7].



1 – гидролизатор; 2 – циклон; 3 – испаритель; 4 – нейтрализатор; 5 – мерник; 6 – отстойник; 7 – теплообменник; 8 – фильтрпресс; 9 – бродильный чан; 10 – сепаратор; 11 – сборник

Рисунок 3 - Гидролизное производство

Можно сказать, что есть разные гидролизные производства: дрожжевое, спирто-дрожжевое, фурфурольно-дрожжевое, ксилозно-дрожжевое.

Сырьем для дрожжевого служит древесина, как лиственная (богатая пектозой), так и хвойная. Спирто-дрожжевое использует только хвойную древесину (с преобладанием гексозы).

В дрожжевом производстве получают преимущественно дрожжи, а в спирто-дрожжевом из гексоз получают спирт, а оставшиеся моносахариды идут на выращивание дрожжей. На фурфурольно-дрожжевом производстве богатое пентозанами сырьё (кукурузные кочерыжки, овсяную, хлопковую и рисовую шелуху, подсолнечную лузгу и лиственную древесину), нагревают до 160-170 °С паром и затем продувают воздухом в течение 2-3 ч. Фурфурол смешиваясь с водяным паром, удаляется через конденсационную систему. Остаток отгонки фурфуrolа идёт на образование кормовых дрожжей. Товарный фурфурол получают ректификацией.

Сульфитный этанол.

Целлюлозное производство, в котором из древесины помимо основного продукта – самой целлюлозы, получают сульфитный щелок, считается «грязным», потому что очень долго этим отходам не было применения. Сульфитные щелока, которые отводили в водоемы, портили воду в них, убивали растительность, рыб, других водных жителей. Окружающая экология становилась непригодной для жизни.

Сульфитный щелок имеет резкий запах сернистого газа, на вид – коричневая жидкость. Найденное решение по использованию сульфитных щелоков в корне изменило проблему: теперь из них получают этиловый спирт, кормовые дрожжи для скота.

«Отделенный раствор, так называемый сульфитный щелок, содержит значительное количество сахаристых веществ,, которые могут быть использованы для получения спирта путем брожения. Это один из вспомогательных источников получения этилового спирта для технических целей из непищевого сырья (гидролизный спирт)» [8].

«Сульфитный спирт приближается по себестоимости к синтетическому этанолу. Однако это связано с весьма низкой оценкой сахаров в сульфитных щелоках по существу же затраты в производстве сульфитного спирта выше, чем для синтетического кроме того, ресурсы сульфитных щелоков ограничены. Поэтому сульфитный спирт занимает в балансе производства этанола незначительное место. В будущем при прекращении производства бутадиена из этанола появится избыток спирта, и в связи с этим производство сульфитного спирта, вероятно, будет прекращено этот процесс останется лишь путем использования отходов в целлюлозно-бумажной промышленности» [9].

1.3 Получение синтетического этанола

Постоянно продолжающийся процесс поиска сырья для спиртовой промышленности, привел к изменению технологии получения этанола, где стало использоваться доступное и недорогое нефтяное и газовое сырьё. Технический этанол, получаемый синтезом из этилена, является на данный момент, наиболее экономически оправданным.

«Этилен или этен является первым членом алкены. Это соединение очень активно и легко реагирует при добавлении в него реагентов. Например, добавлением воды к этилену, производят этиловый спирт или этанол» [10].

Получение этанола из этилена методом гидратации возможно двумя способами: серноокислотной и прямой гидратацией.

На рисунке 4 отражен способ получения этанола серноокислотной гидратацией.

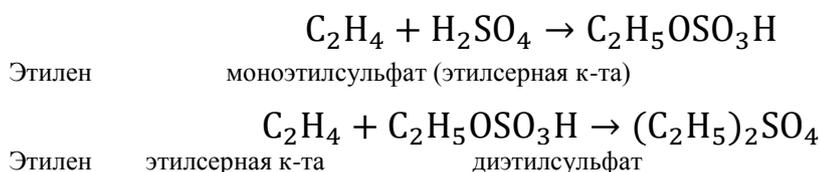


Рисунок 4 – Способ получения этанола сернокислотной гидратацией

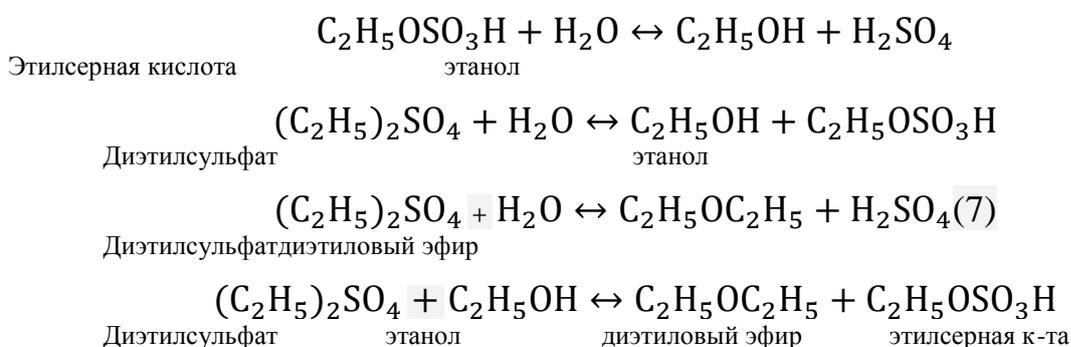
Этилен и серная кислота взаимодействуют так:

Сначала идет физическое растворение этилена в кислоте. Температура процесса $70^{\circ}\text{--}90^{\circ}\text{C}$, при этом кислота должна быть концентрированной 96%-98%.

Затем образуются алкилсульфаты (моноэтилсульфат, т.е. этилсерная кислота и диэтилсульфат, т.е. диэтиловый спирт серной кислоты).



Следующей стадией процесса получения спирта является гидролиз полученных алкилсульфатов.



Алкилсульфаты при обычной температуре стабильны, но при нагревании воды скорость гидролиза сильно увеличивается, причем диэтилсульфат гидролизуется в 2 раза медленнее, чем этилсерная кислота.

В качестве побочного продукта образуется диэтиловый эфир: или при гидролизе диэтилсульфата, или по реакции диэтилсульфата со спиртом.

Для уменьшения выхода эфира поступают так: гидролиз ведут по возможности быстро, а затем отгоняют спирт, чтобы его концентрация в растворе была небольшой. При этом получают 4-7% эфира. Спирт получается в виде 35% раствора, концентрация серной кислоты падает до 45%

Можно поступать иначе: смесь алкилсульфатов разбавить водой, кислота и моноэтилсульфид переходят в раствор, а диэтилсульфит выделяется в виде нижнего слоя. Его отделяют и гидролизуют 30% серной кислотой.



«После отдельного гидролиза оба слоя подвергают совместной переработке, выход спирта составляет 97% от теоретического, эфира всего 1–2%, концентрация отработанной серной кислоты 35%.

При гидролизе температура поддерживается от 90° до 100°С. Время гидролиза зависит от концентрации серной кислоты: при 40% время гидролиза более 10 часов, при 45% – 1 час, при 50% 0,5 часа.

После гидролиза смесь поступает в отпарную колонну, где водно-спиртовая смесь отгоняется водяным паром. С низа колонны уходит отработанная серная кислота, которая загрязнена полимерами. Полимеры извлекаются «зелёным маслом» (газойлем). Кислоту упаривают до 88-90% и доукрепляют толуеном для дальнейшего использования в процессе.

При реакции с водой (гидролизе) совместно с получением этанола, происходит получение и диэтилового эфира из диэтилсульфата. В данном

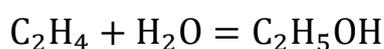
процессе диэтиловый эфир – побочный продукт, примерно 100 кг его получается из 1000кг этилена по сернокислотному методу» [11].

Прямая гидратация этилена является более экономичным процессом, по сравнению с сернокислотной гидратацией.

Она происходит без применения серной кислоты, значит отсутствуют затраты на её участие в процессе, очистке, утилизации, уменьшается и коррозия, уходит необходимость защищать аппаратуру особыми материалами.

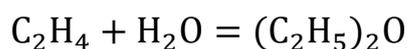
Если сравнивать конечный выход этанола, то он тоже увеличивается по сравнению с сернокислотным способом: с 90% до 95%

Хотя существуют два варианта прямой гидратации (парофазный и жидкофазный), более в промышленности используется парофазный циклический процесс. Он считается сложным процессом, потому что вместе с основной реакцией получения этанола идут побочные с получением диэтилового эфира и уксусного альдегида и других соединений.



этилен

этанол



этилен

д.эфир



этанол

ацетальдегид

С точки зрения получения целевого продукта – этанола, выход побочных продуктов нежелателен, потому что они загрязняют этиловый спирт, идут затраты сырья, срок службы катализатора уменьшается. Решением данной проблемы могло бы стать совместное получение в данном процессе ещё одного целевого продукта, например диэтилового эфира.

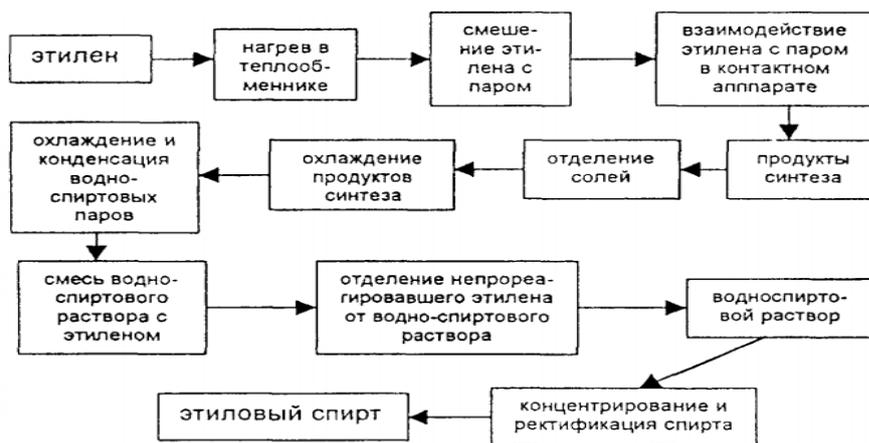


Рисунок 5 - Описание производства этилового спирта методом прямой гидратации этилена

1.4 Физико–химические основы процесса гидратации олефинов

Этиловый спирт методом прямой гидратации получают из дешевого сырья, которым является этилен.

«Этилен C_2H_4 , молекулярный вес 28,05, бесцветный газ со слабым запахом, температура кипения - $103,8^\circ$, температура плавления $169,5^\circ$, температура воспламенения в воздухе 546° , хорошо растворим в эфире, при нагревании выше $350-400^\circ$ разлагается: $3C_2H_4 = 2CH_4 + 2CH = CH$, при температуре белого каления, преимущественно дегидрируется: $C_2H_4 = CH = CH + H_2$. Этилен – очень реакционное соединение, его химические свойства обусловлены двойной связью и проявляются большой склонностью к реакциям присоединения. Этилен - один из важнейших исходных продуктов синтеза органических соединений»[12].

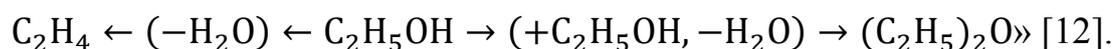
Перерабатывая природный газ, нефть, выделяют этиленовую фракцию. В ней содержится до 90-95% этилена, который дальше используется для получения этанола.

Этилен содержат и «газы, образующиеся в качестве побочных продуктов реакции: газы коксования, газы, образующиеся при получении ацетилена пиролизом углеводородов, газы переработки нефти. Сюда

относятся и дополнительные производственные методы: пиролиз нефти и ее фракций, частичное гидрирование ацетилена, дегидратация этанола» [13].

«Присоединение воды к олефинам всегда происходит по правилу Марковникова, вследствие чего из этилена образуется этанол, из пропилена и н-бутена – изопропанол и втор-бутанол, а из изобутена – трет-бутанол.

Все эти превращения обратимы, однако отщепление воды от спиртов может происходить в двух направлениях: внутри или межмолекулярное.



«Исходя из этого, межмолекулярная и внутримолекулярная дегидратация при температурах от 200 до 400°C являются конкурирующими процессами. Изменение давления в таких реакциях используется как термодинамический метод регулирования направления протекания реакции. На образование простого эфира давление не влияет, тогда как его снижение благоприятствует получению олефина» [14].

«Роль воды в ряде случаев более сложная. Ортофосфорная кислота, пропитывающая пористый носитель, создает на его поверхности жидкую пленку. Эта пленка участвует в абсорбции воды из газовой фазы. Фазовое равновесие в газообразной фазе устанавливается при данных значениях температуры и парциального давления паров воды, при этом фосфорная кислота в пленке находится в определенной концентрации, что определяет ее каталитическую активность. Активность уменьшается при понижении температуры и увеличении парциального давления воды, а это в свою очередь, ограничивает выбор параметров температуры и давления для каждого случая» [15].

1.5 Катализаторы процесса прямой гидратации этилена

«Катализатор – вещество, которое вызывает или ускоряет протекание данной химической реакции. Катализатор не расходуется в самой реакции, которую он катализирует, но может расходоваться или терять свою активность в результате побочных процессов» [16].

«Из многочисленных катализаторов, пригодных для прямой гидратации олефинов, только два – фосфорная кислота на носителе и окись вольфрама – имеют в настоящее время промышленное значение» [17].

Трудность получения этанола прямой гидратацией этилена изначально состояла в том, что долгое время не удавалось получить такое количество этанола, чтобы это представляло практический интерес. Все предлагаемые катализаторы - водные растворы минеральных кислот (серной, соляной, фосфорной) и твердые катализаторы – соли и окислы металлов, давали низкие выходы спирта.

Во всех странах были озабочены вопросом катализаторов: «Катализатор чаще всего фосфорная кислота, адсорбированная на пористой подложке, такой как диатомовая земля или древесный уголь; этот катализатор был впервые использован для крупномасштабного производства этанола компанией ShellOilCompany в 1947 году» [18].

Поиск оптимального катализатора основан на анализе проходящих процессов:

Присоединение воды к этилену является равновесной экзотермической реакцией:



Катализ осуществляется свободной кислотой, находящейся на поверхности носителя, в жидком агрегатном состоянии. Концентрация

кислоты, являющаяся функцией упругости паров воды над поверхностью кислоты – один из важных показателей активности катализатора.

Концентрация кислоты от упругости паров воды зависит следующим образом: при повышении температуры пара от 240° до 280° конверсия этилена в спирт значительно увеличивается. При молярном отношении воды к этилену 0,65:1, общем давлении 70 ат, конверсия составляет 3% при 260° и 5% при 280°. При дальнейшем повышении температуры конверсия изменяется незначительно.

На практике молярное отношение воды к этилену поддерживают 0,6-0,7:1, время контакта 18–20 секунд, объемная скорость подачи этилена 1800–2000 ч⁻¹. Конверсия этилена за один проход 4-6%.

Низкая конверсия этилена, т.е. необходимость многократной циркуляции этилена, является недостатком процесса. Поэтому приходится применять концентрированный этилен чистоты не ниже 98%.

«Производительность 1 м³ катализатора в 1 час 180–200 кг спирта. Катализатор работает 500 часов, после чего его активность снижается за счет уноса фосфорной кислоты с поверхности (0,4–0,5 кг с 1 м³ поверхности за 1 час работы). Для удлинения срока службы катализатор подпитывают свежей кислотой, в этом случае срок службы без регенерации составляет 900 часов.

Наилучшим катализатором является фосфорнокислотный. Фосфорная кислота наносится на носители: кизельгур, силикагель, алюмосиликат. Носители, имеющие мелкопористую структуру, дают меньший выход спирта на 20–25%, чем широкопористые. Они облегчают прохождение процесса, т.е. скелет и поверхность катализатора являются важными элементами катализа»[11].

Считается, что недостатком фосфорно-кислотного катализатора есть его способность к коррозии и уносу фосфорной кислоты с носителя. Можно использовать иные катализаторы, нейтральные – вольфрамовые и кремнево-вольфрамовые. Они не находят применения в широком диапазоне

из-за дороговизны и дефицита вольфрама. В остальном, их применение оправдано.

«В свою очередь существуют и иные вольфрамовые катализаторы. Они содержат 40–60 % триоксида вольфрама на широкопористом силикагеле типа $SiO_2 \cdot 12WO_3 \cdot 7H_2$ с добавкой борной кислоты. Катализаторы такого варианта подготовлены с помощью пропитки силикагеля раствором вольфрамата аммония, с последующим его прокаливанием при температуре 400°С. Такие катализаторы в предстоящем восстановлении не нуждаются. Дополнение в их состав 5 - 10 % борной кислоты существенно повышает активность катализатора» [19].

Таблица 1 – Сравнение работы катализаторов.

Показатели	Кремневольфрамовый катализатор	Фосфорнокислотный катализатор	Вольфрамовый катализатор
Температура	280–300°С	220–240°С	220–240°С
Давление МН/м ²	7,35–7,85	1,47–1,67	1,47–2,46
Отношение H ₂ O•C ₂ H ₄	0,6–0,9	1,0	1,0
Степень конверсии этилена	4–4,5%	4–5%	4–5, %
Производительность катализатора	180л•ч	400л•ч	–
Продолжительность работы	500ч	790ч	800ч

Поскольку в промышленных масштабах при получении этанола из этилена методом прямой гидратации в основном применяются фосфорнокислотные катализаторы, требующие обслуживания, предусмотрено наличие катализаторного отделения.

Катализаторное отделение.

Процесс работы осуществляется следующим образом:

Селикагелевый шариковый носитель изготавливают на специальных производствах и доставляют в катализаторное отделение, упакованного в мешки. В пропаривателе – аппарате, куда загружают носитель из мешков,

увеличиваются поры носителя. Это происходит за счет прогрева горячим воздухом до 155 градусов, потом ещё острым паром до 200 градусов. Пропариватель закрыт герметично, давление выдерживается до 18 кгс/см². Этот процесс длится 2 суток. После этого носитель будет прокален газом до 650 градусов.

Всё это делается для того, чтобы не происходило растрескивание поверхности при дальнейшей обработке кислотой. Фосфорную кислоту готовят в смесителе, где свежую и отработанную кислоту смешивают, добавляют воды. Из смесителя кислота попадает в ванну, туда же после просеивания, будет высыпан силикагель.

Носитель пропитывается фосфорной кислотой 2 часа, попадает в сушилку, где вентиляторами горячий воздух высушивает изделие. И только после просева на специальных ситах от мелочи и крошки, носитель высыпает в приёмные бункеры. «Они отвезут готовый катализатор в отделение гидратации этилена для засыпки в реактор» [9].

1.6 Патентный поиск по технологии получения этанола и диэтилового эфира из этилена

В результате получения спирта методом прямой гидратации из этилена в процессе производства образуются отходы. В частности, в процессе обезвоживания синтетического спирта, образуется эфиральдегидная фракция. Она имеет такой состав по массе: диэтиловый эфир –55–80%, ацетальдегид 5–25%, ацетон –до 1%, метилэтилкетон–до 0,2%, остальное – этиловый спирт. (Технические условия АО «Уфаоргсинтез» ТУ 2434–034–05766563-96 «Фракция эфиральдегидная»).

«Как видно из состава, диэтиловый эфир составляет более 50% фракции, а он применяется в народном хозяйстве, в химической промышленности и медицине. Поэтому важно выделять эфир из фракции,

вместо того, чтобы полностью уничтожить её, выбрасывая в атмосферу или сжигая.

Диэтиловый эфир и ацетальдегид, являющиеся основными компонентами эфиروальдегидной фракции, имеют близкие температуры кипения, вследствие этого их разделение представляет определенные трудности. Однако существуют авторские решения названной проблемы.

1. Известен способ выделения диэтилового эфира из смеси с ацетальдегидом и другими примесями (перекиси, сивушные масла), согласно которому смесь пропускают через колонну с цеолитом натрия, а затем подвергают ректификации с отмывкой водой по принципу противотока (Авторское свидетельство СССР N 164587, МПК С 07 С 43/06, опубликовано в 1964 году).

Недостатком указанного способа является его многостадийность и необходимость регенерации абсорбента. Кроме того, указанный способ применим только для очистки технического диэтилового эфира до марки "наркозный" и не годится для выделения диэтилового эфира из смеси, содержащей большое количество других компонентов, какой является эфируальдегидная фракция»[20].

2. Есть другой способ очистки технического эфира окислением раствором перманганата калия с последующей обработкой бисульфитом натрия в паровой фазе в колонне непрерывного действия (Авторское свидетельство СССР N 149104, МПК С 07 С 43/06, опубликовано в 1962 году). Недостатком указанного способа является также то, что он не годится для выделения диэтилового эфира из смеси, содержащей большое количество других компонентов»[21].

3. Наиболее близким к предлагаемому изобретению является способ выделения диэтилового эфира из эфируальдегидной фракции производства синтетического спирта, согласно которому исходный продукт отделяют от этилового спирта, обрабатывают перекисью водорода и ректификацией

выделяют диэтиловый эфир (Патент РФ 2168491, МПК С 07 С 43/06, опубликован в 2001 году).

Недостатком указанного способа является большая длительность процесса – 19–20 часов»[22].

Проведена работа над устранением главного недостатка – сокращение длительности процесса.

4. Изобретение относится к способу выделения диэтилового эфира из эфиروальдегидной фракции – отхода производства синтетического этилового спирта (Патент РФ 2203263, МПК С 07 С 43/06, опубликован 27.04.2003 г).

Изобретение решает задачу сокращения времени проведения процесса.

Указанная задача решается тем, что в известном способе выделения диэтилового эфира из эфируальдегидной фракции производства синтетического спирта, включающем взаимодействие с перекисью водорода и выделение целевого продукта ректификацией, взаимодействие с перекисью водорода ведут в присутствии каталитического количества сильной кислоты, преимущественно 0,001–0,1 мас. %.

Предлагаемый способ отличается от известного тем, что исключается стадия отделения этилового спирта, а взаимодействие с перекисью водорода ведут в присутствии сильной кислоты, что значительно ускоряет процесс окисления ацетальдегида, содержащегося в продукте, в уксусную кислоту.

Способ позволяет сократить время проведения процесса.

Таблица 2 – Времени проведения процесса.

№	Наименование кислоты	Количество введенной кислоты в кг/в%	Время выдержки	Содержание основного вещества в продукте, %
1.	Серная	0,5 0,04	120 мин	99,6
2.	Серная	0,1 0,007	140 мин	99,5
3.	Соляная	0,8 0,06	130 мин	99,7
4.	Бромистоводородная	1,0 0,08	120 мин	99,6

Способ осуществляют следующим образом: исходную эфиroleальдегидную фракцию подвергают взаимодействию с перекисью водорода в присутствии кислоты, преимущественно серной или соляной. Количество вводимой кислоты зависит от ее степени диссоциации: чем слабее кислота, тем большее количество ее требуется. Процесс идет с выделением большого количества тепла, реакцию проводят в охлаждаемой емкости, поддерживая температуру реакционной смеси не выше температуры кипения диэтилового эфира, или с использованием обратного холодильника, не допуская испарения целевого эфира. Реакционную смесь выдерживают 2-4 часа, после чего ректификацией отделяют целевой эфир.

Формула изобретения

1. Способ выделения диэтилового эфира из эфиroleальдегидной фракции производства синтетического спирта взаимодействием с перекисью водорода и последующим выделением целевого продукта ректификацией, отличающийся тем, что взаимодействие с перекисью водорода ведут в присутствии каталитического количества сильной кислоты.

2. Способ по пункту 1, отличается тем, что кислоту используют в количестве 0,001–0,1 мас. %.

Изобретение позволяет из отхода производства (эфиroleальдегидной фракции) получить диэтиловый эфир, пригодный для использования в медицине и химической промышленности. Кроме того, по предложенному способу дополнительно получают уксусную кислоту, также пригодную для использования в химической и пищевой промышленности» [23].

В результате можно сделать вывод, что получения синтетического этанола из этилена является наиболее выгодным, практически оправданным с применением в промышленном производстве фосфорнокислотного катализатора.

2 Технологическая часть

2.1 Описание принципиальной технологической схемы производства этанола и диэтилового эфира

2.1.1 Особенности процесса прямой гидратации этилена

Сырьем для процесса прямой гидратации служит технический этилен, содержащий 98–99,9% C_2H_4 . Малая степень его конверсии за один проход – не выше 4,5%, является особенностью процесса и необходимостью рециркуляции этилена. Многократность циклов ведёт к накоплению ненужных примесей, поэтому важно на входе в систему иметь как можно более чистый этилен, содержащий не более 2–5% примесей. В процессе циркуляции этилена, который не прошел в процессе реакции превращение в этанол, уменьшается количество чистого этилена, приходится какую-то часть циркулирующего газа пропускать через «отдувку». Она предназначена для выведения инертных примесей.

Реакция гидратации потребляет много тепла, которое идет на нагревание продуктов синтеза, водяного пара. Особенностью является применение реактора адиабатического цикла, без отвода тепла. В нем допускается перепад температур в 10–30 градусов парогазовой смеси, кроме того тепло реакции используется для нагрева этилена и пара и его не надо отводить.

Необходимость увеличивать срок работы катализатора, для чего на входе в реактор к парогазовой смеси добавляют и фосфорную кислоту, можно считать очередной особенностью процесса. Без данных мер снижается активность катализатора

Реакции гидратации и дегидратации спирта являются обратимыми процессами.

«Реакция гидратации происходит с выделением тепла, поэтому при снижении температуры реакционной массы, равновесие процесса смещается

вправо. Реакции дегидратации, напротив, способствует нагревание. Для гидратации олефинов равновесие не выгодно, так как при 150°–300°С катализаторы процесса являются очень активными и равновесие смещено в сторону протекания процесса дегидратации. Исходя из этого, межмолекулярная и внутримолекулярная дегидратация при температурах от 200° до 400°С являются конкурирующими процессами. Изменение давления в таких реакциях используется как термодинамический метод регулирования направления протекания реакции. На образование простого эфира давление не влияет, тогда как его снижение благоприятствует получению олефина»[14].

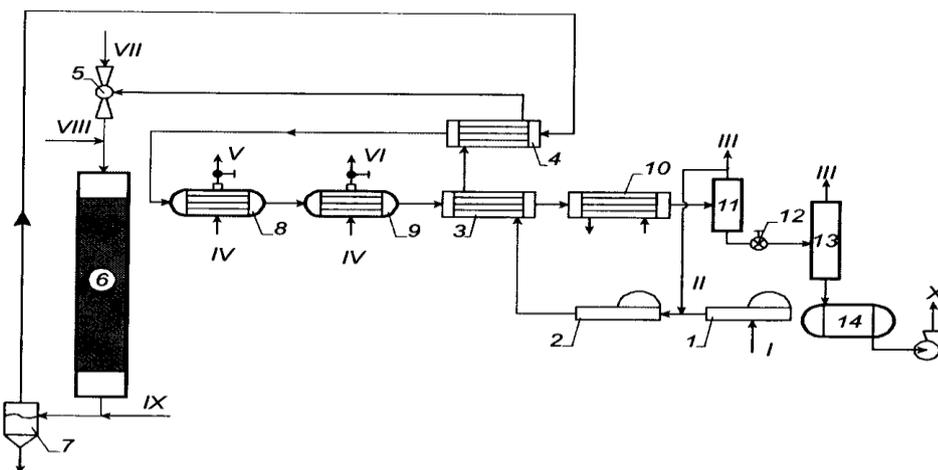
«Технологическая установка производства этанола методом прямой гидратации этилена состоит из отделения гидратации этилена, отделения ректификации водно-спиртового конденсата и катализаторного отделения»[9].

В эту технологическую схему добавим отделение получения диэтилового эфира из отходов производства спирта, которые получаются после ректификации водно-спиртового конденсата, а именно отделение получения диэтилового эфира из отходов производства этанола.

2.1.2 Отделение гидратации

«Технологическая схема прямой гидратации этилена состоит из нескольких непрерывно протекающих операций:

- приготовление исходной парогазовой смеси,
- гидратации этилена,
- нейтрализации паров продуктов, образующихся в результате реакции,
- рекуперации теплоты рециркулирующих потоков,
- очистки циркулирующего газа»[24].



1 — компрессор свежего этилена; 2 — компрессор газовой смеси; 3 — теплообменник (газ—конденсирующий пар); 4 — теплообменник (газ—газ); 5 — паровой инжектор; 6 — реактор; 7 — солеотделитель; 8, 9 — котлы-утилизаторы; 10 — конденсатор-холодильник; 11 — сепаратор высокого давления; 12 — дроссельный вентиль; 13 — сепаратор низкого давления; 14 — сборник этанола-сырца;

Обозначение потоков в системе:

I — свежий этилен; II — рециркулирующий газ; III — отдувка «инертных» газов; IV — конденсат водяного пара; V — водяной пар ($\Delta t = 150^\circ\text{C}$, $P = 0,5 \text{ МПа}$); VI — водяной пар ($\Delta t = 125^\circ\text{C}$, $P = 0,25 \text{ МПа}$); VII — водяной пар ($\Delta t = 450^\circ\text{C}$, $P = 8 \text{ МПа}$); VIII — подпитка H_3PO_4 ; IX — раствор щелочи NaOH ; X — этанол-сырец на ректификацию»[25].

Рисунок 6 – Технологическая схема прямой гидратации этилена

Описание схемы:

Компрессор 1 свежего этилена, как и компрессор 2 циркулирующего потока, сжимают этилен и направляют в теплообменники 3 и 4. Далее в инжекторе 5 подогретый этилен смешивается с водяным паром, поступающим с ТЭЦ. Это пар высокого давления, имеет показатели ($\Delta t = 450^\circ\text{C}$, $P = 8 \text{ МПа}$).

Выйдя из инжектора парогазовая смесь имеет температуру около 300 градусов, тут же происходит вброс фосфорной кислоты – так называемая

подпитка реактора. Смесь подается в верхнюю часть реактора, который заполнен катализатором на высоту 8-9 метров.

Пройдя сверху вниз через слои катализатора, газовый поток на самом выходе из реактора смешивается с раствором щелочи. Это делается для того, чтобы фосфорная кислота, уносимая данным потоком, была нейтрализована. Соль, полученная в реакции фосфорной кислоты и щелочи, забирается в солеотделителе. А далее работает система регенерации теплоты – поток проходит через аппараты 4,8,9,3. После прохода последнего теплообменника 3, газовый поток идет в холодильник 10, смесь охлаждается, конденсируется, превращается в смесь газа и жидкости.

В аппарате 11 идет её разделение: газ возвращается на компрессор 2, часть газа проходит «отдувку», где инертные газы отделяют от этилена. Конденсат из сепаратора высокого давления 11, с помощью вентиля 12 выводится в сепаратор низкого давления 13. Здесь выделяют газ, из которого получают этанол-конденсат. Он через сборник этанола 14 будет направлен в ректификационное отделение.

2.1.3 Отделение ректификации

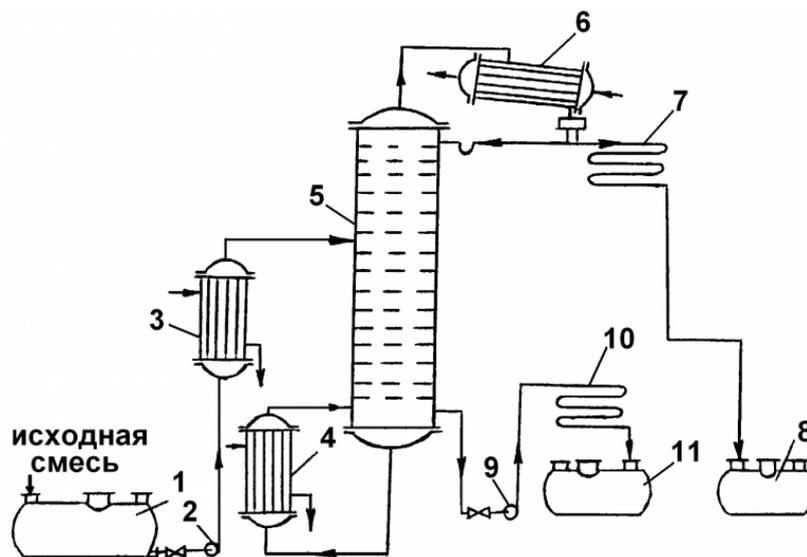
«Стадия разделения продуктов осуществляется методом ректификации. Ректификация – это процесс многократного частичного испарения жидкости и конденсации паров. Она нашла широкое применение в самых различных отраслях химической промышленности. Особенно, где выделение компонентов в чистом виде имеет огромное значение»[26].

Таким образом, ректификация может быть отнесена к чрезвычайно эффективным методам глубокой очистки.

«Сущность процесса - разделение жидкой смеси на дистиллят и остаток в результате двухступенчатого взаимодействия жидкости с парами. При ректификации исходная смесь делится на две части:

1 часть, обогащенную легколетучим компонентом – дистиллят;

2 часть, обедненную летучим компонентом – кубовый остаток»[27].



1 — емкость для исходной смеси; 2,9 — насосы; 3 — теплообменник-подогреватель; 4 — кипятильник; 5 — ректификационная колонна; 6 — дефлегматор; 7 — холодильник дистиллята; 8 — емкость для сбора дистиллята; 10 — холодильник кубовой жидкости; 11 — емкость для кубовой жидкости.

Рисунок 7 – Ректификационная установка

Главным аппаратом установки является ректификационная колонна (Рисунок 8).

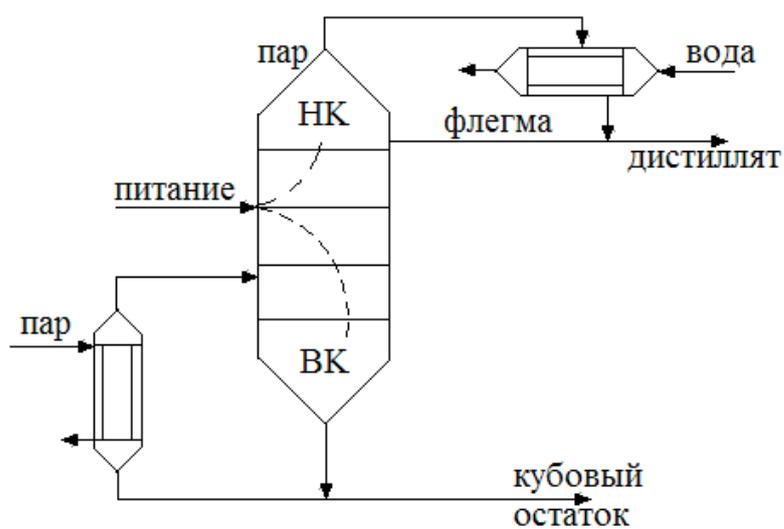


Рисунок 8 – Ректификационная колонна

Работает колонна следующим образом. Исходная смесь подается насосом в подогреватель, в котором она подогревается до температуры, близкой к температуре кипения. Затем исходная смесь поступает ректификационную колонну в ее среднюю часть.

Тарелка питания делит так называемую полную ректификационную колонну на две части: верхнюю укрепляющую и нижнюю исчерпывающую. Пар разделяемой смеси движется в дальнейшем вверх по колонне, взаимодействуя при этом с движущейся вниз по колонне жидкостью. Взаимодействующие пар и жидкость не равновесны как в диффузионном, так и в термодинамическом отношении. Жидкость имеет меньшую температуру, чем контактирующий с ней пар. Вследствие этого пар частично конденсируется при контакте с жидкостью, а жидкость при этом частично испаряется. Конденсируется, переходя в жидкость, преимущественно высококипящий компонент (ВК), а испаряется преимущественно, переходя в паровую фазу, низкокипящий компонент (НК). Поэтому пар, выходящий из верхней части колонны, обогащен НК, а жидкость, собирающаяся в кубе колонны – ВК. Пар, обогащенный ВК, поступает в конденсатор, называемый дефлегматором. За счет охлаждения пар в дефлегматоре конденсируется. Образующийся конденсат из дефлегматора сливается в емкость – делитель флегмы. Из делителя флегмы часть жидкости откачивается насосом в виде готового продукта разделения, обогащенного НК. Этот продукт называют дистиллятом. Другая часть жидкости, обогащенной НК, насосом подается в верхнюю часть колонны (на ее верхнюю тарелку) для обеспечения орошения ее укрепляющей части. Эта жидкость имеет состав такой же, как и дистиллят и называется флегмой. За счет подачи флегмы в колонну существенно сдвигается равновесие в системе жидкость – пар. Увеличивается движущая сила процесса и, как следствие, смесь более четко разделяется на компоненты. Часть жидкости, обогащенной ВК, в виде второго продукта разделения, называемого кубовым остатком, насосом откачивается из

Описание схемы.

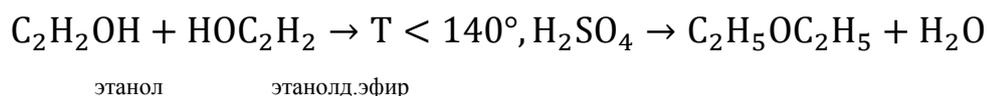
Эфиroleальдегидная фракция поступает в емкость Р-1. Туда же вносят раствор перекиси водорода 38% и концентрированную серную кислоту. Количество кислоты зависит от степени концентрации – чем она выше, тем меньше кислоты необходимо.

Смесь в емкости перемешивается, реакция идет с выделением большого количества теплоты. Температура должна поддерживаться в определенных пределах, не выше температуры кипения диэтилового эфира, чтобы не допустить его испарения.

Для этого применяют охлаждаемую емкость, или емкость с обратным холодильником. Спирт, который есть в составе эфиroleальдегидной фракции изначально, предварительно из неё не отгоняется. Ацетальдегид, тоже присутствующий в составе фракции, при воздействии перекисью водорода в присутствии серной кислоты окисляется в уксусную кислоту.

Смесь должна находиться в охлаждающей емкости от 2 до 4 часов, после чего она поступает в ректификационную колонну. Колонна К-3 оснащена испарителями. Испаритель обычно обогревают греющим водяным паром. Преимущественно в ректификационных установках используются вынесенные испарители, как показано на схеме. Вынесенный испаритель связан с ректификационной колонной трубопроводами: снизу – для перетока жидкости из куба колонны в испаритель; сверху – для выхода паро-жидкостной смеси из испарителя в куб колонны. Образовавшийся в испарителе пар разделяемой смеси движется в дальнейшем вверх по колонне, взаимодействуя при этом с движущейся вниз по колонне жидкостью. Это позволяет качественно произвести ректификацию – отделить целевой диэтиловый эфир.

Оставшиеся составляющие фракции перегоняют в сепаратор К-4. Там происходит отделение этилового спирта и направление его на дегидрирование для дополнительного получения диэтилового эфира: по реакции дегидратации.



В сепараторе К–4 происходит дополнительное разделение потоков – спиртосодержащая смесь возвращается в сепаратор К–3, там смешивается с поступающим потоком после ректификации, а более «чистый» спирт, прошедший дополнительную обработку, рециркулируется в системе.

Использование данной схемы показано на следующем примере:

«Пример: Взяли 1000 кг эфиروальдегидной фракции, содержащей 67% диэтилового эфира, 6,5% ацетальдегида, 0,5% ацетона, 0,1% метилэтилкетона, остальное этиловый спирт поместили в емкость с обратным холодильником, добавили при перемешивании 273 кг 38%-ного раствора перекиси водорода и 0,5 кг концентрированной серной кислоты, полученную смесь выдержали 2 часа, после чего из нее в ректификационной колонне отогнали диэтиловый эфир. В результате получили 455 кг диэтилового эфира с содержанием основного вещества 99,6%» [20].

2.2 Описание основной аппаратуры

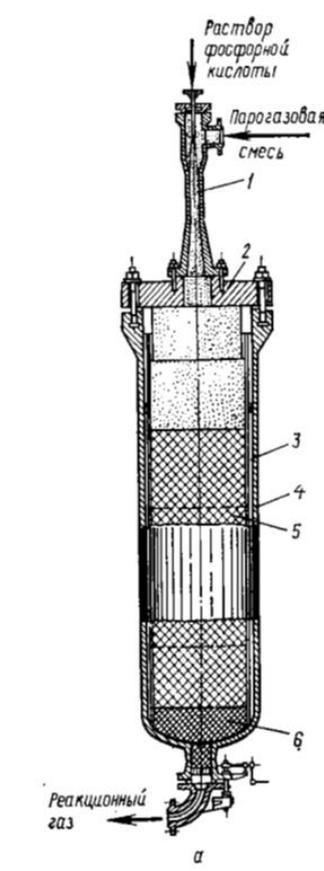
Реактор – гидрататор.

«Гидрататор (реактор) является пустотелым цельно-кованным цилиндрическим стальным аппаратом с внутренним диаметром от 1260 до 2200 мм при толщине стенок 70 мм. Аппарат изнутри футерован слоем меди 12–15 мм толщиной. Усовершенствованные реакторы изготавливаются из биметалла сталь-медь. В реактор загружают слой катализатора высотой 7 м. Нижнюю часть реактора используют в качестве снижения уноса кислоты, за счет слоя чистого носителя (без кислоты) высотой 1 м. Линейная скорость движения газа 0,2 м/с; потеря напора в начале цикла работы до 0,4 МПа и до 0,6 МПа в конце цикла»[29].

«Перед подачей этилена в реактор, он смешивается с водяными парами и вся смесь направляется в теплообменник, а затем в печь. Оттуда парогазовая смесь при 280°C поступает в гидрататор, который заполнен катализатором на высоту 7–8,5м. Время контакта смеси 18–20 секунд»[30].

Таблица 3 – Параметры процесса прямой гидратации этилена

Температура в слое катализатора	275°-300°С
Давление	7,5-8,0 МПа
Объемная скорость по этилену	2200-2500 ч ⁻¹
Степень превращения этилена за 1 проход	4,2-4,5%
Производительность катализатора по спирту	200 кг/(м ³ *ч)

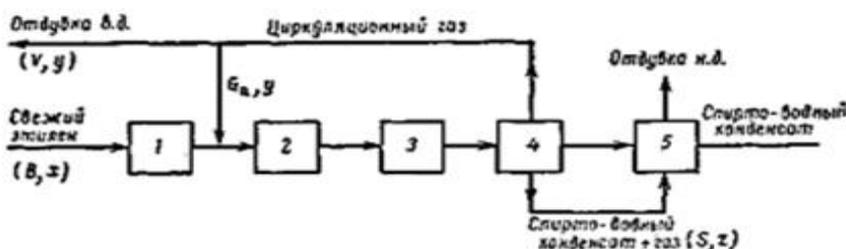


1 – смеситель; 2 – крышка; 3- медный стакан; 4 – стальной стакан; 5 – катализатор; 6 – насадка.

Рисунок 10 – Гидрататор стальной

Перед подачей этилена в реактор, он проходит через компрессоры, в которых этилен сжимается до определённой плотности, при сжатии увеличивается температура. Её выдерживают в определённых пределах, путём охлаждения этилена. В реактор поступает компримированный этилен - в нужном для гидратации количестве, сжатый и определённой температуры. Кроме того в системе находится циркуляционный газ.

«Степень превращения этилена за один прохода через гидратор составляет приблизительно 3,5 – 4,8 %. Не прошедший гидратации этилен рециркулирует в реактор, а пары этанола и воды конденсируются в системе холодильников и теплообменников, наряду с этим циркулирующий газ охлаждается. Водно-спиртовой конденсат в сепараторах отделяется от циркулирующего газа и следует на ректификацию. После прохождения всех циклов гидратации степень конверсии этилена в спирт составляет предположительно 95 – 98,5 %, а оставшееся количество этилена образует такие нежелательные продукты, как диэтиловый эфир, уксусный альдегид и полимеры. Для увеличения степени превращения этилена в спирт в циркулирующем газе поддерживается высокая концентрация этилена – от 90 % по массе. В это же время необходимо, чтобы в свежей этиленовой фракции от газоразделительной установки концентрация этилена была 99 % (масс)»[9].



На схеме: 1,2 – компрессоры, 3 – реактор, 4 – сепаратор высокого давления (скруббер), 5 – сепаратор низкого давления.

Рисунок 11 – Циркуляция этилена в системе производственного цикла

Теплообменники.

Теплообменные аппараты можно классифицировать по принципу действия на поверхностные и смесительные. К поверхностным относятся кожухотрубные теплообменники.

По назначению теплообменники делятся на холодильники, подогреватели, конденсаторы, испарители. По направлению движения теплоносителей делятся на прямоточные, противоточные и другие.

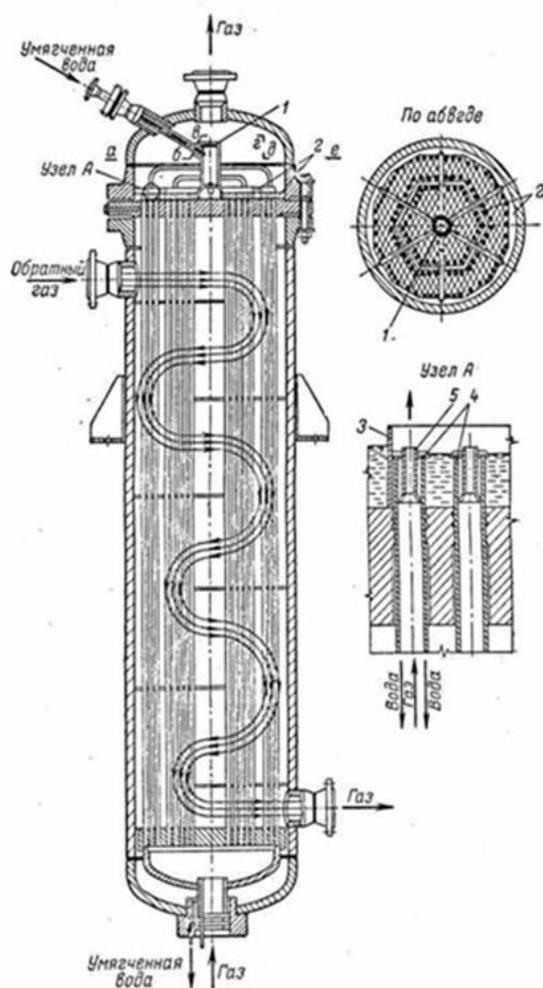


Рисунок 12 – Теплообменник

Кожухотрубные теплообменники – это аппараты, предназначенные для передачи тепла между двумя автономными потоками – горячим и холодным. Процесс теплообмена заключается в движении жидкостей в разных полостях, причем преимущественно выбирается противоточная схема

движения жидкости. Во время движения жидкости горячая среда передает тепло холодной через стенки теплообменных труб.

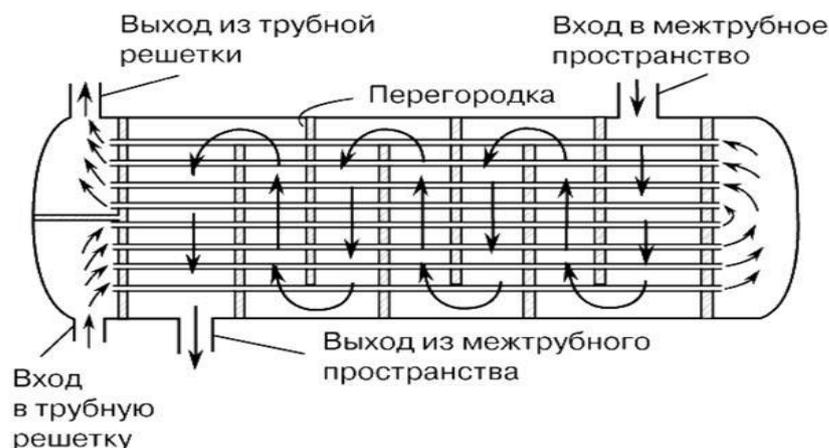


Рисунок 13 – Конструкция кожухотрубчатого теплообменника

Принцип работы кожухотрубчатого теплообменника простой. Агрегат разделяет носители, внутри устройства не происходит смешивание продуктов. Тепло передается по трубкам, которые находятся между теплоносителями. Один из них помещен внутри труб, другой подается в межтрубный участок под давлением. Энергоносители могут различаться по своему агрегатному состоянию – газообразному, парообразному или жидкостному.

2.3 Аналитический контроль качества производства этанола и диэтилового эфира из этилена

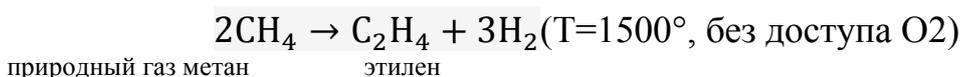
Качество выпускаемой продукции имеет главное значение для любого производства, при этом является и одним из основных показателей эффективности экономической деятельности. Важной задачей предприятия есть улучшение качества производимого товара, а контроль за качеством составляет часть производственного процесса.

Нормы устанавливаются государственными стандартами – ГОСТами, кроме них существуют отраслевые, республиканские стандарты, стандарты самих предприятий, за их отсутствием пользуются временными техническими условиями–ТУ, утверждаемыми министерствами и ведомствами.

2.3.1 Качественные показатели этилена

Основным сырьем для производства этанола методом прямой гидратации является этилен. Из общего количества, используемого для различных целей этилена, на производство синтетического спирта идёт 20-40% .

В настоящее время основным источником является пиролиз – нагрев нефтепродуктов при высоких температурах без доступа кислорода, проводимый с целью получения этилена:



Существует «Межгосударственный стандарт – ЭТИЛЕН», ГОСТ 25070-2013, который распространяется на этилен (этен), получаемый при пиролизе углеводородного сырья и предназначенный, в частности, и для получения, в дальнейшем, этилового спирта.

По физико-химическим показателям этилен должен соответствовать нормам, указанным в таблице №4 [32].

Таблица 4 – Физико-химические показатели этилена

Наименование показателя	Норма	Метод анализа
1 Объемная доля этилена, %, не менее	99,9	По ГОСТ 24975.1
2 Объемная доля пропилена, %, не более	0,005	По ГОСТ 24975.1
3 Объемная доля метана и этана, %, не более	0,1	По ГОСТ 24975.1
4 Объемная доля ацетилен, %, не более	0,001	По ГОСТ 24975.1
5 Объемная доля диеновых углеводородов (пропадиена и бутадиена), %, не более	0,0005	По ГОСТ 24975.1

Продолжение таблицы 4

6 Объемная доля диоксида углерода, %, не более	0,001	По ГОСТ 24975.1
7 Объемная доля оксида углерода, %, не более	0,0005	По ГОСТ 24975.1
8 Объемная доля метанола, %, не более	0,001	По ГОСТ 24975.1
9 Объемная доля кислорода в продукте, поставляемом по трубопроводу	0,0002	По ГОСТ 24975.3
10 Массовая концентрация серы, мг/м ³ , не более	1	По ГОСТ 24975.2
11 Массовая доля воды, %, не более		0,001
а) в продукте, поставляемом по трубопроводу		
б) в продукте, поставляемом в цистернах и баллонах	0,02	
12 Объемная доля аммиака, %, не более	0,0001	По ГОСТ 24975.4

2.3.2 Качественные показатели этанола

Этанол – целевой продукт производства, объемы которого продиктованы потреблением данного продукта. По прогнозам, в этом 2020 году мировое производство этанола должно достичь 120 млрд.л в год., но доля России – это 1,3% производимого в мире этанола.

В настоящее время в России около 190 спиртовых заводов, на которых производят различные виды спирта

Качество производимого спирта регламентируется национальным стандартом Российской Федерации – ГОСТ Р52574-2006

По техническим требованиям данного стандарта спирт этиловый синтетический технический денатурированный вырабатывают двух марок:

А - спирт этиловый синтетический технический денатурированный, получаемый денатурацией спирта этилового синтетического технического кротоновым альдегидом или битрексом;

Б - спирт этиловый синтетический технический денатурированный, получаемый денатурацией спирта этилового синтетического технического абсолютированного кротоновым альдегидом или битрексом.

По физико-химическим показателям спирт должен соответствовать требованиям и нормам, указанным в таблице 5:

Таблица 5 – Физико–химических показателей спирта

Наименование показателя	Норма			Метод анализа
	Спирт этиловый синтетический технический ОКП 24 2121	Спирт этиловый синтетический технический денатурированный ОКП 24 2105		
		Марка А	Марка Б	
1 Внешний вид	Бесцветная прозрачная жидкость без механических примесей			По 7.3
2 Объемная доля этилового спирта, %, не менее	92,5	92,5	99,0	По 7.4
3 Массовая концентрация кислот в пересчете на уксусную кислоту, мг/дм ³ , не более	7			По 7.5
4 Объемная доля уксусного альдегида, %, не более	0,7			По 7.6
5 Объемная доля кротонового альдегида, %	Не более 0,15	Не менее 0,2		По 7.6
6 Объемная доля диэтилового эфира, %, не более	1,0			По 7.6
7 Массовая концентрация сухого остатка, мг/дм ³ , не более	5			По 7.7
8 Массовая доля битрекса, %, не менее	-	0,0015		По 7.8 и 7.9

Методы анализа описаны в данном документе и проводятся в соответствии с определённым ГОСТом[33].

2.3.3 Качественные показатели диэтилового эфира

Кузбассоргхим– производитель диэтилового эфира в России.

Качеству диэтилового эфира, производимого на предприятии Кузбассоргхим, уделяется большое внимание. В электронных источниках дано описание контроля качества выпускаемой продукции.

Диэтиловый эфир имеет классификацию, в некоторых источниках она используется. Эфир (х.ч) – химически чистый эфир, эфир (ч.д.а) – чистый эфир для анализов, эфир (ч) – чистый эфир, эфир(о.с.ч.) – особо чистый эфир.

Требования качества к производимому диэтиловому эфиру обозначены в ТУ (технических условиях).

Качественные характеристики эфира диэтилового, (ТУ 2600-001-43852015-10 с изм.№1-6), соответствуют качеству ведущих зарубежных производителей. Номенклатура идентифицируемых примесей (по ТУ 2600-001-43852015-10) в произведённом продукте – диэтиловом эфире отражена в таблице 6:

Таблица 6 – Номенклатура идентифицируемых примесей в диэтиловом эфире

№ п/п	Наименование показателя	реактив классификации		
		х.ч.	ч.д.а.	ч.
1.	М.д. этанола, %, не более	0,0021	0,055	2,16
2.	М.д. метанола, %, не более	0,0001	0,0001	0,0002
3.	М.д. ацетона, %, не более	0,0001	0,0001	0,0004
4.	М.д. уксусного альдегида, %, не более	0,0001	0,0003	0,0028
5.	М.д. этилового эфира уксусной кислоты, %, не более	0,0001	0,0001	0,0045

Производитель гарантирует содержание основного вещества – диэтилового эфира для: – х.ч. – не менее 99,8%;- ч.д.а. – не менее 99,5%;- ч. – не менее 97,5%.

Качественные характеристики эфира диэтилового, (ТУ 2600-001-43852015-10 с изм.№1-6), соответствуют качеству ведущих зарубежных производителей. Так, сравнительный анализ эфира диэтилового ч.д.а. с эфиром той же марки американского производителя «Сигма Алдрич», проведенный независимой испытательной лабораторией методом газожидкостной хроматографии, показал идентичность нашего

продукта по содержанию основного вещества (99,5%) и примесным компонентам». (34)

Характеристика основных показателей химически чистого диэтилового эфира отражены в таблице 7:

Эфир диэтиловый Х.Ч. (ТУ 2600-001-45682126-13)

Таблица 7 – Характеристика основных показателей химически чистого диэтилового эфира

Наименование показателя	Требования ТУ 2600-001-45682126-13	Результаты анализа
1. Внешний вид	Бесцветная прозрачная жидкость	Соответствует
2. Плотность, г/см ³ , не более	0,715	0,714
3. Кислотность, NaOH мл, не более	0,08	0,04
4. Наличие альдегидов	Должен выдерживать испытания	Выдерживает
5. Наличие перекисных соединений	Должен выдерживать испытания	Выдерживает
6. Наличие влаги, %, не более	0,30	0,10
7. Температурные пределы перегонки, °С	34-36	34,0-34,3
8. Растворимость	Не должно наблюдаться расслаивания жидкости	Соответствует
9. Массовая доля нелетучего остатка г, не более	0,002	Отсутствие
10. Посторонний запах	Не должно ощущаться постороннего запаха	Отсутствие
11. Содержание п-фенилендиамина, % не более	0,00015	0,00015

В заключении можно сделать вывод, что технология получения этанола из этилена прямой гидратации решает вопросы получения этанола в нужном объеме, но при этом имеющиеся отходы в виде эфиральдегидной фракции возможно использовать для получения диэтилового эфира, что и предложено в технологической схеме получения диэтилового эфира из эфиральдегидной фракции.

3 Расчетная часть

3.1 Расчет материального баланса

3.1.1 Исходные данные процесса получения этанола по заданию

В основе расчета берём реакции, происходящие в реакторе.

Основная реакция получения этанола из этилена:



Побочные реакции: $2C_2H_4 + H_2O = (C_2H_5)_2O_2O$ – получение диэтилового эфира

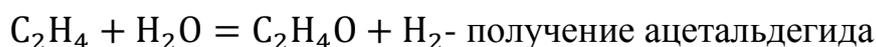


Таблица 7

При расчете будут использоваться общепринятые данные и заданная

- годовая производительность по этанолу – 50 000 т;
- годовой фонд рабочего времени 8 000 часов;
- потери этанола на последующих стадиях (масс) 2,5%;
- концентрация этанола в ректификате (масс) 95%;
- конверсия этилена 0,05%;
- состав этилен-этановой фракции (по объёму):
 - Хэ - этилен 97%
 - Хт - этан 3%
- селективность по этиловому спирту $\Phi_c = 94,5\%$;
- селективность по этилену $\Phi_э = 95\%$
- селективность по диэтиловому эфиру $\Phi_d = 3\%$
- селективность по ацетальдегиду $\Phi_a = 2\%$
- соотношение вода/этилен на входе в реактор (в мольных долях) –

0,7/1

- объем реактора – 13,6 м³;
- катализатор – фосфорная кислота, носитель – силикагель;

- количество катализатора в одном реакторе – 11,7 м³;
- производительность катализатора по этанолу – 230 кг/(м³·ч);
- время на капитальный ремонт – 15 суток;
- время на перезагрузку катализатора – 72 ч;

Для расчетов потребуется знание молекулярных масс химических веществ, участвующих в процессе.

Таблица 8 – Молекулярные массы химических веществ

Вещество	Формула	Молекулярная масса
Этилен	C ₂ H ₄	28,06
Вода	H ₂ O	18,02
Этанол	C ₂ H ₅ OH	46,08
Диэтиловый эфир	(C ₂ H ₅) ₂ O	74,14
Ацетальдегид	C ₂ H ₄ O	44,06
Водород	H ₂	2,02
Этан	C ₂ H ₆	30,08

3.1.2 Основой для расчета взят процесс прямой гидратации этанола, который происходит по следующему рисунку 14.

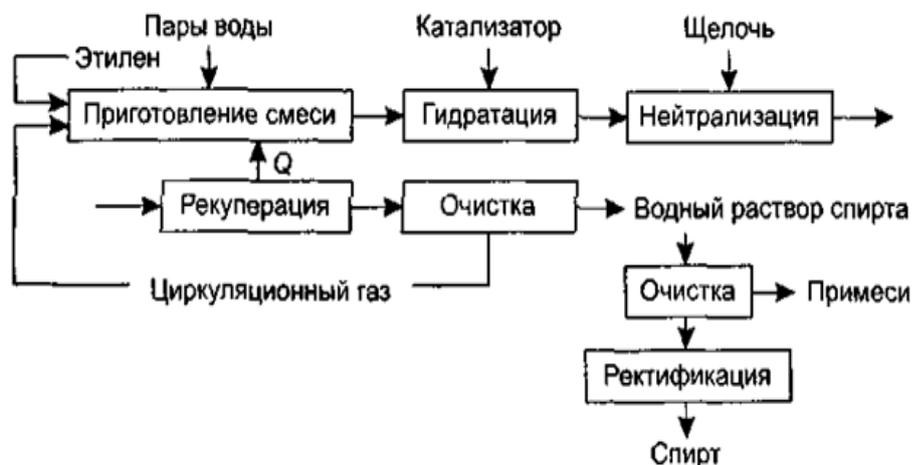


Рисунок 14 – Процесс прямой гидратации этанола

«Рисунок производства этилового спирта прямой гидратацией этилена в паровой фазе»[35].

Материальные потоки, проходящие через реактор, схематично можно изобразить так:

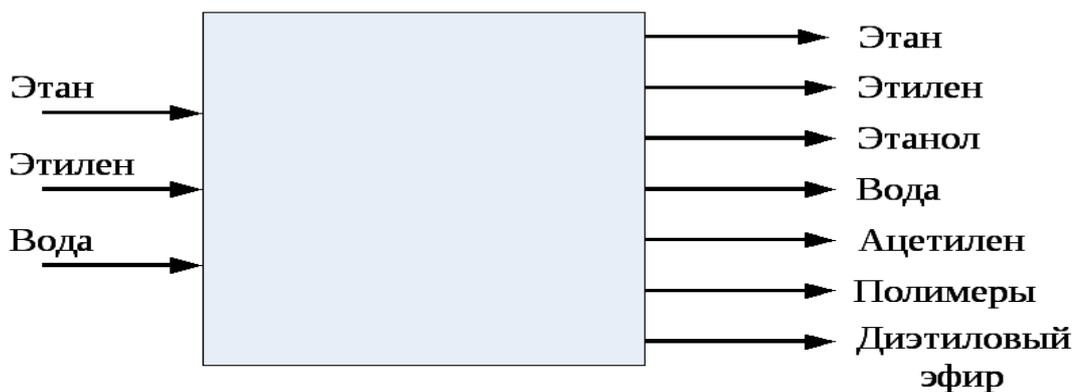


Рисунок 15 - Материальные потоки реактора гидратации этилена

Входящие потоки: этилен-этановая фракция (этилен+этан), вода.

Исходящие потоки: этанол, диэтиловый эфир, ацетальдегид, водород, этилен, этан, вода.

Входящие потоки в числовом выражении – это ПРИХОД.

Исходящие потоки в числовом выражении – РАСХОД.

3.1.3 Расчет

Рассчитаем, (учитывая годовое задание 50 000т), сколько спирта будет производиться за 1 час (производительность) по формуле:

$$G'c = \frac{P \cdot x}{8000},$$

Где $G'c$ - производительность установки по спирту с учетом содержания в ректификате,

$P=50\,000 \cdot 1000$ (кг) – количество спирта (по заданию) в кг,

$x = 0,95$ -концентрация этанола в ректификате

8000 часов –годовой фонд времени

$$G'c = 50\,000 \cdot 1000 \cdot 0,95 / 8000 = 5937,5 \text{ кг/час}$$

$$G'c = 5937,5 \text{ кг/ч}$$

Сделаем перевод этого значения в молекулярную массу:

$$N'c = G'c / M_c, \text{ где } M_c = 46,08$$

$$N'c = 5937,5 / 46,08 = 128,852 \text{ кмоль/ч}$$

$$N'c = 128,852 \text{ кмоль/ч}$$

Потери при производстве этанола – 2,5%

С поправкой на потери, этанола должно производиться

$$N_c = N'c \cdot (100\% + 2,5\%) = N'c \cdot 1,025 = 128,852 \cdot 1,025 = 132,073 \text{ кмоль/ч}$$

$$G_c = N_c \cdot M_c = 132,073 \cdot 46,08 = 6085,924 \text{ кг/ч}$$

Итак:

Масса этанола, производимая за час - $G_c = 6085,924 \text{ кг/ч}$,

эта масса, переведённая в единицы мольного потока - $N_c = 132,073 \text{ кмоль/ч}$

Из таблицы 9 берём данные по катализатору:

– количество катализатора в одном реакторе – $11,7 \text{ м}^3$;

– производительность катализатора по этанолу – $230 \text{ кг}/(\text{м}^3 \cdot \text{ч})$;

Рассчитаем производительность одного реактора $230 \cdot 11,7 = 2691 \text{ кг/ч}$

Рассчитаем количество реакторов, которое должно обеспечить производство нужного объема этанола ($6085,924 \text{ кг/ч}$) – $6085,924 / 2691 = 2,26$ (штук).

Принимаем необходимое для работы количество реакторов – 3, из которых 2 реактора будут в работе, а один на перезагрузке катализатора.

Рассчитываем расход сырья, исходя из реакции.

•Основная реакция $C_2H_4 + H_2O = C_2H_5OH$.

Расход этилена в основной реакции рассчитаем по формуле $N_{э1} = N_c \cdot (V_{э1}/V_c)$, где $V_{э1}/V_c = 1/1$

$$N_{э1} = 132,073 \text{ кмоль/ч}$$

$$G_{э1} = 132,073 \cdot 28,06 = 3705,9684 \text{ кг/ч}$$

Расход воды в основной реакции - $N_{в1} = N_c \cdot (V_{в1}/V_c)$, где $V_{в1}/V_c = 1/1$

$$N_{в1} = 132,073 \text{ кмоль/ч}$$

$$G_{в1} = 132,073 \cdot 18,02 = 2379,9555 \text{ кг/ч}$$

• Побочная реакция $2C_2H_4 + H_2O = (C_2H_5)_2O$

Количество образовавшегося диэтилового эфира рассчитаем по формуле:

$$N_d = N_c \cdot (\Phi_d/\Phi_c), \text{ где } \Phi_d = 3\%, \quad \Phi_c = 95\%$$

$$N_d = 132,073 \cdot 3/95 = 3,96 \text{ кмоль/ч}$$

$$G_d = 3,96 \cdot 74,14 = 293,59 \text{ кг/ч}$$

Расход этилена в данной реакции:

$$N_{э2} = N_d \cdot (V_{э2}/V_d), \text{ где } V_{э2}/V_d = 2/1$$

$$N_{э2} = 3,96 \cdot 2 = 7,92 \text{ кмоль/ч}$$

$$G_{э2} = 7,92 \cdot 28,06 = 222,2352 \text{ кг/ч}$$

Расход воды в данной реакции:

$$N_{в2} = N_d \cdot (V_{в2}/V_d), \text{ где } V_{в2}/V_d = 1/1$$

$$N_{в2} = 3,96 \text{ кмоль/ч}$$

$$G_{в2} = 3,96 \cdot 18,02 = 71,3592 \text{ кг/ч}$$

• Побочная реакция $C_2H_4 + H_2O = C_2H_4O + H_2$

Количество образовавшегося ацетальдегида в этой реакции рассчитываем по формуле $N_a = N_c \cdot (\Phi_a/\Phi_c)$, где $\Phi_a = 2\%$, $\Phi_c = 95\%$ (таблица 9)

$$N_a = 132,073 \cdot 2/95 = 2,7805 \text{ кмоль/ч}$$

$$G_a = 2,7805 \cdot 44,06 = 120,5088 \text{ кг/ч}$$

Расход этилена в данной реакции:

$$N_{э3} = N_a \cdot (V_{A3}/V_a), \text{ где } V_{э3}/V_a = 1/1$$

$$N_{э3} = 2,7805 \text{ кмоль/ч}$$

$$G_{э3} = 2,7805 \cdot 28,06 = 78,0208 \text{ кг/ч}$$

Расход воды в данной реакции:

$$N_{в3} = N_a \cdot (V_{в3}/V_a), \text{ где } V/V = 1/1$$

$$N_{в3} = 2,7805 \text{ кмоль/ч}$$

$$G_{в3} = 2,7805 \cdot 18,02 = 50,1016 \text{ кг/ч}$$

Количество образовавшегося водорода в данной реакции:

$$N_h = N_a \cdot (V_h/V_a), \text{ где } V_h/V_a = 1/1$$

$$N_h = 2,7805 \text{ кмоль/ч}$$

$$G_h = 2,7805 \cdot 2,02 = 5,6166 \text{ кг/ч}$$

Подсчитаем расход сырья по всем показателям.

Количество прореагировавшего этилена в трёх реакциях:

$$N_{пэ} = N_{э1} + N_{э2} + N_{э3}$$

$$N_{пэ} = 132,073 + 7,92 + 2,7805 = 142,7735 \text{ кмоль/ч}$$

$$G_{пэ} = 142,7735 \cdot 28,06 = 4006,2244 \text{ кг/ч}$$

Расчет количества этилена с учетом степени превращения: $N_{э} = N_{э}/x$,
где $x = 0,05\%$ (конверсия этилена из таблицы 9)

$$N_{э} = 142,7735 / 0,05 = 2855,47 \text{ кмоль/ч}$$

$$G_{э} = 2855,47 \cdot 28,06 = 80124,4882 \text{ кг/ч}$$

Расчет технического этилена $N_{э.тех} = N_{э}/X_{э}$, $X_{э} = 0,97$ (этилена в составе этаноэтиленовой фракции из таблицы 9)

$$N_{э.тех.} = 2855,47 \cdot 0,97 = 2769,8059 \text{ кмоль/ч}$$

В том числе примесей - N примесей(Nэтан) = Xт·Nэ.тех, где Xт=0,03(этана в составе этаноэтиленовой фракции из таблицы 7)

$$N_{\text{этан}}=0,03 \cdot 2769,8059=83,0942 \text{ кмоль/ч}$$

$$G_{\text{этан}}= 83,0942 \cdot 30,08=2499,4735 \text{ кг/ч}$$

Количество прореагировавшей воды в трёх реакциях
 $N_{\text{пв}}=N_{\text{в1}}+N_{\text{в2}}+N_{\text{в3}}$

$$N_{\text{пв}}=132,073+3,96+2,7805=138,8135 \text{ кмоль/ч}$$

$$G_{\text{пв}}=138,8135 \cdot 18,02=2501,4193 \text{ кг/ч}$$

Расчет воды, исходя из мольного соотношения (соотношение вода/этилен=0,7/1 табл.7)

$$N_{\text{в}}=0,7 \cdot N_{\text{э}}$$

$$N_{\text{в}}=2855,47 \cdot 0,7=1998,829 \text{ кмоль/ч}$$

$$G_{\text{в}}=1998,829 \cdot 18,02=36018,8986 \text{ кг/ч}$$

Расчет непрореагировавшего сырья:

Непрореагировавший этилен: $N_{\text{нэ}}=N_{\text{э}} - N_{\text{пэ}}$

$$N_{\text{нэ}}=2855,47-142,7735=2712,6965 \text{ кмоль/ч}$$

$$G_{\text{нэ}}=2712,6965 \cdot 28,06=76118,2638 \text{ кг/ч}$$

Непрореагировавшая вода: $N_{\text{нв}}=N_{\text{в}} - N_{\text{пв}}$

$$N_{\text{нв}}=1998,829 - 138,8135=1999,4695 \text{ кмоль/ч}$$

$$G_{\text{нв}}=1999,4695 \cdot 18,02=35818,6039 \text{ кг/ч}$$

3.1.4 Итог материального баланса

Все расчеты занесём в таблицу 9.

Таблица 9 – Расчеты материального баланса

Расход			Приход		
Вещество	G (кг/ч)	N(кмоль/ч)	Вещество	G (кг/ч)	N(кмоль/ч)
Этилен, в том числе,	82623,9615	2938,5642	Этанол	6085,924	132,073

Продолжение таблицы 9

Этилен	80124,488	2855,47	Диэтиловый Эфир	293,59	3,96
Этан	2499,4735	83,0942	Ацетальдегид	120,5088	2,7805
Вода	36018,02	1998,29	Водород	5,6166	2,7805
–	–	–	Этилен	76118,2638	2712,6965
–	–	–	Этан	2499,4735	83,0942

3.2 Расчет теплового баланса реактора гидратации этилена

Для расчета теплового баланса используем следующие данные:

1. Сырье подаётся в систему при температуре 280°C или 553 К
2. Потери тепла в процессе синтеза 1% от прихода.
3. Исходные данные для составления теплового баланса:

Таблица 10 – Исходные данные для составления теплового баланса

Вещество	Ni Кмоль/ч	Ni кмоль/ч	$\Delta H_f, 298$ кДж/моль	a	$C_p=f(T)$ в*10 ³	c*10 ⁶	C*10 ⁻⁵
Этилен	2855,47	2712,7	52,98	4,196	154,59	-81,09	-
Этан	83,09	83,09	-84,67	4,494	182,26	-74,86	-
Вода	1998,29	1999,47	-241,84	30,0	10,71	-	0,33
Этанол	-	132,07	-253,3	19,07	212,7	-108,6	-
Д.Эфир	-	3,96	-279,4	34,28	312,8	-65,23	-
Ацетальдегид	-	2,78	-166,0	13,0	153,5	-53,7	-
Водород	-	2,78	0	27,28	3,26	-	0,502

Уравнение теплового баланса для реактора в общем виде выглядит следующим образом:

$$Q_{\text{прихода}} = Q_{\text{расхода}},$$

$$Q_{\text{прихода}} = Q_{\text{входа}} + Q_{\text{реакции}} - Q_{\text{расхода}} = Q_{\text{выхода}} + Q_{\text{потерь}} \rightarrow$$

$$Q_{\text{входа}} + Q_{\text{реакции}} = Q_{\text{выхода}} + Q_{\text{потерь}}$$

Где $Q_{\text{входа}}$ (Вт) - количество тепла поступающего в реактор,

$Q_{\text{реакции}}$ (Вт) - тепло выделившиеся в ходе реакции,

$Q_{\text{выхода}} \text{ (Вт)}$ - тепло уносимое с реакционными газами,

$Q_{\text{потерь}} \text{ (Вт)}$ - тепловые потери.

Приход тепла:

1) Для вычисления теплоемкостей в указанном интервале температур с помощью приведенных в таблице №10 коэффициентов используем уравнения, в которых выражается зависимость удельной теплоёмкости от температуры:

– для органических веществ – $C_{p\text{орг}} = a + b \cdot T + c \cdot T^2$

– для неорганических – $C_{p\text{неорг}} = a + b \cdot T + c'/T^2$

Рассчитаем теплоёмкости этилена, этана и воды, как исходных веществ, при температуре 553 К:

$$C_{p\text{C}_2\text{H}_4} = 4,196 + 154,59 \cdot 553/10^3 + 81,09 \cdot 553^2/10^6 = 64,89 \text{ кДж/ (кмоль} \cdot \text{К)}$$

$$C_{p\text{C}_2\text{H}_6} = 4,494 + 182,26 \cdot 553/10^3 - 74,86 \cdot 553^2/10^6 = 82,39 \text{ кДж/(кмоль} \cdot \text{К)}$$

$$C_{p\text{H}_2\text{O}} = 30,0 + 10,7 \cdot 553/10^3 + 0,33 \cdot 10^5/553^2 = 36,03 \text{ кДж/(кмоль} \cdot \text{К)}$$

2) Рассчитаем количество тепла, поступающего в реактор.

Количество тепла приходящего с потоком, определяем по уравнению

$$Q_{\text{входа}} = C_{pi} \cdot N_i \cdot T_{\text{входа}}, \text{ температура входа } T_{\text{входа}} = 553 \text{ К}$$

Расчет количества тепла, поступающего в реактор, представляем в виде таблицы 11.

Таблица 11 – Расчет количества тепла, поступающего в реактор

Компонент	N(кмоль/ч)	N _i (моль/с) N _i =N*1000/3600	C _p _i (Дж/(моль•К))	Q _i (кВт) Q _i =C _p _i *N _i *T _{входа} /1000
Этан	83,09	23,08	82,39	1051,56
Этилен	2855,47	793,19	64,89	28462,96
Водяной пар	1998,29	555,08	36,03	11059,74
Итого: (Q _{входа})	–	–	–	40574,26

N – показатели таблицы №10, выраженные в кмоль/час

N_i – показатели, переведенные в другие единицы измерения (моль/сек)

C_p_i – взято из подсчетов теплоемкостей исходных веществ в 1)

Q_i – подсчитано для каждого вещества по формуле

$$Q_i = C_{p_i} \cdot N_i \cdot T_{\text{входа}} / 1000 -$$

$$Q_{\text{этана}} = 82,39 \cdot 23,08 \cdot 553 / 1000 = 1051,56 \text{ кВт}$$

$$Q_{\text{этилена}} = 64,89 \cdot 793,19 \cdot 553 / 1000 = 28462,96 \text{ кВт}$$

$$Q_{\text{воды}} = 36,03 \cdot 555,08 \cdot 553 / 1000 = 11059,74 \text{ кВт}$$

$$Q_{\text{входа}} = 1051,56 \text{ кВт} + 28462,96 \text{ кВт} + 11059,74 \text{ кВт} = 40574,26 \text{ кВт}$$

3) Тепло, выделяющееся при протекании основной и побочных реакций, рассчитаем по формуле:

$$Q_{\text{реакций}} = \Delta H^{\circ}_{f,T} \cdot N_i, \text{ где } \Delta H^{\circ}_{f,T} - \text{тепловой эффект реакций}$$



Тепловые эффекты данной реакции будем рассчитывать по закону Гесса, использовать при этом данные таблицы 10.

Изменение удельной теплоемкости считается по уравнению:

$\Delta C_p = \Delta C_p (\text{продуктов}) - \Delta C_p (\text{исходных веществ})$, т.е. для основной реакции

$$\Delta = \text{этанол} - \text{этилен} - \text{вода}$$

$$\Delta H^{298} = \underset{\text{этанол}}{-253,3} - \underset{\text{этилен}}{52,28} + \underset{\text{вода}}{241,84} = -63,74 \text{ кДж/моль} = -63740 \text{ Дж/моль}$$

$$\Delta a = \underset{\text{этанол}}{19,7} - \underset{\text{этилен}}{4,196} - \underset{\text{вода}}{30,00} = -14,496 \text{ Дж/моль}$$

$$\Delta B \cdot 10^3 = \underset{\text{этанол}}{212,7} - \underset{\text{этилен}}{154,59} - \underset{\text{вода}}{10,71} = 47,4 \text{ Дж/моль}$$

$$\Delta C \cdot 10^6 = \underset{\text{этанол}}{-108,6} + \underset{\text{этилен}}{81,09} = -27,51 \text{ Дж/моль}$$

$$\Delta C' \cdot 10^{-5} = \underset{\text{Вода}}{-0,33} \text{ Дж/моль}$$

(Δa , ΔB , ΔC , $\Delta C'$ - поправочные коэффициенты)

Используем формулу для вычисления теплового эффекта основной реакции:

$$\Delta H_T = \Delta H^{298} + \Delta a \cdot (T-298) + \Delta B \cdot (T^2-298^2)/2 + \Delta C \cdot (T^3-298^3)/3 - \Delta C'/(T-298) \quad (1)$$

Требуемые величины для формулы найдем так: $T=553$,

$$\Delta B = \Delta B \cdot 10^3 / 10^3,$$

$$\Delta C = \Delta C \cdot 10^6 / 10^6,$$

$$\Delta C' = \Delta C' \cdot 10^{-5} \cdot 10^5$$

Формула (1) примет окончательный вид:

$$\Delta H_T = \Delta H^{298} + \Delta a \cdot (T-298) + \Delta B \cdot 10^3 / 10^3 \cdot (T^2-298^2)/2 + \Delta C \cdot 10^6 / 10^6 \cdot (T^3-298^3)/3 - \Delta C' \cdot 10^{-5} \cdot 10^5 / (T-298) \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{Госн}} &= -63740 - 14,496 \cdot (553-298) + 47,4/10^3 \cdot (553^2-298^2)/2 - \\ & 27,51/10^6 \cdot (553^3-298^3)/3 + 0,33 \cdot 10^5 / (553-298) = -63740 - 3696,48 + 5143,0185 - \\ & 1308,0894 + 129,4118 = -63472,14 \end{aligned}$$

$$\Delta H_{\text{Госн}} = -63472 \text{ Дж/моль}$$

Побочная реакция 1. $2C_2H_4 + H_2O = (C_2H_5)_2O$

Тепловые эффекты данной реакции будем рассчитывать по закону Гесса, использовать при этом данные таблицы 10.

$$\Delta H^{\circ}_{298} = \underset{\text{д.эфир}}{\Delta_{\text{д.эфир}}} - 2 \cdot \underset{\text{этилен}}{\Delta_{\text{этилен}}} - \underset{\text{вода}}{\Delta_{\text{вода}}}$$

$$\Delta H^{\circ}_{298} = -279,4 - 2 \cdot 52,28 + 241,84 = -142,12 \text{ КДж/моль} = -142120 \text{ Дж/моль}$$

Поправочные коэффициенты:

$$\Delta a = \underset{\text{д.эфир}}{\Delta a} - 2 \cdot \underset{\text{этилен}}{\Delta a} - \underset{\text{вода}}{\Delta a} = 34,28 - 2 \cdot 4,196 - 30,0 = -4,112 \text{ Дж/моль}$$

$$\Delta b \cdot 10^3 = \underset{\text{д.эфир}}{\Delta b} - 2 \cdot \underset{\text{этилен}}{\Delta b} - \underset{\text{вода}}{\Delta b} = 312,8 - 2 \cdot 154,59 - 10,71 = -7,09 \text{ Дж/моль}$$

$$\Delta c \cdot 10^6 = \underset{\text{д.эфир}}{\Delta c} - 2 \cdot \underset{\text{этилен}}{\Delta c} = -65,23 + 2 \cdot 81,09 = 96,95 \text{ Дж/моль}$$

$$\Delta c' \cdot 10^{-5} = \underset{\text{вода}}{\Delta c'} = -0,33 \text{ Дж/моль}$$

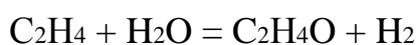
Применим ту же формулу (2) для нахождения теплового эффекта 1 побочной реакции:

$$\Delta H_T = \Delta H^{\circ}_{298} + \Delta a \cdot (T-298) + \Delta b \cdot 10^3 / 10^3 \cdot (T^2-298^2)/2 + \Delta c \cdot 10^6 / 10^6 \cdot (T^3-298^3)/3 - \Delta c' \cdot 10^{-5} \cdot 10^5 / (T-298)$$

$$\Delta H_{T_{\text{поб1.}}} = -142120 - 4,112 \cdot (553-298) - 7,09 \cdot (553^2-298^2)/2 \cdot 10^3 + 96,95 \cdot (553^3-298^3)/3 \cdot 10^6 + 0,33 \cdot 10^5 / (553-298) = -142120 - 4,112 \cdot 255 - 7,09 \cdot 217005/2000 + 96,95 \cdot 142648785/3000000 + 33000/255 = -142120 - 1048,56 - 769,283 + 4609,93 + 129,41 = -139198,5$$

$$\Delta H_{T_{\text{поб1.}}} = -139198,5 \text{ Дж/моль}$$

Побочная реакция 2.



Тепловые эффекты данной реакции будем рассчитывать по закону Гесса, использовать при этом данные таблицы 10.

$$\Delta = \text{ацетальдегид} - \text{этилен} - \text{вода},$$

для H_2 тепловой эффект = 0

$$\Delta H^{\circ}_{298} = -166,0 - 52,28 + 241,84 = 23,56 \text{ КДж/моль} = 23560 \text{ Дж/моль}$$

ацетальдегид этилен вода

$$\Delta_a = 13,0 - 4,196 - 30,0 = -21,196 \text{ Дж/моль}$$

ацетальдегид этилен вода

$$\Delta_v \cdot 10^3 = 153,5 - 154,59 - 10,71 = -11,8 / \text{моль}$$

ацетальдегид этилен вода

$$\Delta C \cdot 10^6 = -53,7 + 81,09 = 27,39 \text{ Дж/моль}$$

ацетальдегид этилен

$$\Delta C' \cdot 10^5 = -0,33 \text{ Дж/моль}$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{T_{\text{поб2}}} &= 23560 - 21,196 \cdot (553 - 298) + 11,8 \cdot (553^2 - 298^2) / 2 \cdot 10^3 + 27,39(553^3 - \\ &298^3) / 3 \cdot 10^6 + 0,33 \cdot 10^5 / (553 - 298) &= & 23560 - \\ &21,196 \cdot 255 + 11,8 \cdot 217005 / 2000 + 27,39 \cdot 142648785 / 3000000 + 33000 / 255 = 23560 - \\ &5404,98 + 1280,3 + 1302,38 + 129,41 = 20867,11 \text{ Дж/моль} \end{aligned}$$

$$\Delta H_{T_{\text{поб2}}} = 20867,11 \text{ Дж/моль}$$

Теперь возможно произвести расчет тепла, выделившегося в процессе протекания реакций. Тепловые эффекты реакций подсчитаны.

$$Q_{\text{реакций}} = \Delta H^{\circ}_{f,T} \cdot N_i,$$

$$Q_p = ((\Delta H_{T_{\text{осн.}}} \cdot N_{j_{\text{этанол}}} + \Delta H_{T_{\text{поб.1}}} \cdot N_{j_{\text{д.эфир}}} + \Delta H_{T_{\text{поб.2}}} \cdot N_{j_{\text{ацетальдегид}}}) \cdot 10^3) / 3600$$

$$Q_p = ((-63472 \cdot 132,07 - 139198,5 \cdot 3,96 + 20867,11 \cdot 2,78) \cdot 10^3) / 3600 = (-8382747,04 - 551226,06 + 58010,57) \cdot 10^3 / 3600 = -8917859,05 \text{ Вт} = -8917,86 \text{ кВт}$$

$$Q_{\text{прих.}} = Q_{\text{входа.}} + Q_{\text{реакций}}$$

$$Q_{\text{прих.}} = 40574,26 \text{ кВт} - 8917,86 \text{ кВт} = 31656,4 \text{ кВт}$$

Расход тепла.

$Q_{\text{расх.}} = Q_{\text{выхода}} + Q_{\text{потери}} + \Delta Q$, где ΔQ – расход теплоты, которая тратится на адиабатическое нагревание.

1) Формулы для вычисления теплоемкостей в указанном интервале температур с помощью приведенных в таблице №10 коэффициентов:

$$\text{для органических веществ} - C_{p\text{орг}} = a + v \cdot T + c \cdot T^2$$

$$\text{для неорганических} - C_{p\text{неорг}} = a + v \cdot T + c' / T^2$$

Рассчитаем теплоёмкости этилена, этана и воды, как исходных веществ, при температуре 553 К:

$$C_{p\text{ этилен}} = 4,196 + 154,59 \cdot 553 / 10^3 + 81,09 \cdot 553^2 / 10^6 = 64,89 \text{ кДж} / (\text{кмоль} \cdot \text{К})$$

$$C_{p\text{ этан}} = 4,494 + 182,26 \cdot 553 / 10^3 - 74,86 \cdot 553^2 / 10^6 = 82,39 \text{ кДж} / (\text{кмоль} \cdot \text{К})$$

$$C_{p\text{ вода}} = 30,0 + 10,7 \cdot 553 / 10^3 + 0,33 \cdot 10^5 / 553^2 = 36,03 \text{ кДж} / (\text{кмоль} \cdot \text{К})$$

Рассчитаем теплоёмкости остальных продуктов:

$$C_{p\text{ этанол}} = 19,07 + 212,7 / 10^3 \cdot 553 - 108,6 / 10^6 \cdot 553^2 = 103,46$$

$$C_{p\text{ д.эфир}} = 34,28 + 312,8 / 10^3 \cdot 553 - 65,23 / 10^6 \cdot 553^2 = 187,31$$

$$C_{p\text{ рацетальд.}} = 13,0 + 153,5 / 10^3 \cdot 553 - 53,7 / 10^6 \cdot 553^2 = 81,46$$

$$C_{p\text{ водород}} = 27,28 + 3,26 / 10^3 \cdot 553 + 0,502 \cdot 10^5 / 553^2 = 29,25$$

2) Теплота, уносимая реакционными газами ($Q_{\text{выхода}}$)

$$Q_{\text{выхода.}} = N_j \cdot C_{pj} \cdot T,$$

$$T = 553^\circ\text{К}$$

$$Q_{\text{выхода.}} = (64,89 \cdot 2712,7 + 82,39 \cdot 83,09 + 36,03 \cdot 1999,47 + 103,46 \cdot 132,07 + 187,31 \cdot 3,96 + 81,46 \cdot 2,78 + 29,25 \cdot 2,78) \cdot 553 \cdot 10^3 / 3600 = ((176027,1 + 6845,8 + 72040,9 + 13664 + 741,7 + 226,5 + 81,3) \cdot 553) / 3,6 = (269627,3 \cdot 553) / 3,6 = 41417749,1 \text{ Вт} = 41417,7 \text{ кВт}$$

3) Потери тепла в процессе синтеза 1% от прихода.(данные для расчета):

$$Q_{\text{потерь}} = Q_{\text{приход}} \cdot 0,01 \quad Q_{\text{потерь}} = 31656,4 \text{ Квт} \cdot 0,01 = 316,564 \text{ Квт}$$

$$Q_{\text{расх.}} = Q_{\text{выхода}} + Q_{\text{потерь}} \quad Q_{\text{расх.}} = 41417,7 + 316,6 = 41734,3 \text{ Квт}$$

Расчет теплоты, пошедшей на адиабатическое нагревание:

$$\Delta Q = Q_{\text{прих.}} - Q_{\text{расх.}} \quad \Delta Q = 31656,4 - 41734,3 = -10077,9 \text{ Квт}$$

4) Итог.

Сведём данные в таблицу 12. Тепловой баланс реактора гидротатора.

Таблица 12 – Расчеты теплового баланса

Тепловой поток (приход)	Квт	Тепловой поток (расход)	Квт
Q входа	40574,3	Q выхода	41417,7
Q реакции	-8917,9	Q потерь	316,6
		ΔQ	-10077,9
ИТОГО:	31656,4	ИТОГО:	31656,4

В результате произведен полный расчет материального и теплового баланса установки получения этанола из этилена методом прямой гидратации по заданию.

Заключение

В данной работе изучены подходы к решению задачи, совместного получения этанола и диэтилового эфира путём прямой гидратации этилена.

Предложено предполагаемое решение получения диэтилового эфира из эфираальдегидной фракции, которая является отходом производства этанола из этилена. Тем самым достигнута цель работы по оптимизации процесса прямой гидратации этилена с целью совместного получения синтетического этанола и диэтилового эфира.

Представлена и описана технологическая схема данного процесса.

Произведен полный расчет материального и теплового баланса установки получения этанола из этилена методом прямой гидратации по заданию.

В данной работе приводится 12 таблиц, 11 схем, 4 рисунка. Использовано 36 источников.

Список используемых источников

1. Электронный ресурс-«Industrial Production of Diethyl Ether from ethanol» <https://www.worldofchemicals.com/556/chemistry-articles/i> (дата обращения 23.05.20).
2. Словарные статьи Дмитрия Несторовича Монастырского ЭСБЕ, из-во «Химия», С-П, «Эфиры простые».
3. Роберт Нику «Химия и технология химико-фармацевтических препаратов», Москва, Издательство мед.лит-ра, 1954.
4. Б.Н.Долгов «Катализ в органической химии», Москва, Госхимиздат, 1959.
5. А.П.Писаренко, З.Я.Хавин «Курс органической химии», 1967, Москва, «Высшая школа».
6. Электронный ресурс <http://www.xumuk.ru/encyklopedia/1048.html> (дата обращения: 20.05.20).
7. Электронный ресурс <https://www.bibliofond.ru/view.aspx?id=467506> (дата обращения 11.05.20).
8. Б.А.Павлов, А.П.Терентьев «Курс органической химии», Москва, из-во Химия, 1965.
9. Валакин В.П. «Получение синтетического этилового спирта», Москва, Химия, 1976.
10. Электронный ресурс - «co-production of ethanol and ethylene ether» https://www.researchgate.net/publication/315842715_Bioethylene_Production_from_Ethanol_A_Review_and_Techno-economical_Evaluation (дата обращения 06.05.20).
11. П.С.Белов «Основы технологии нефтехимического синтеза», Москва, Химия, 1965.
12. И.С.Иоффе, «Органическая химия», Ленинград, 1956, Гостеххимиздательство.

13. Ф.Азингер «Химия и технология моноаллефинов», Москва, Гостеххимиздат, 1961.
14. Лебедев Н. Н. «Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза» Москва, Химия, 1988 г.
15. Электронный ресурс. - Structures of $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{SiO}_2$ catalysts and catalytic performance in the hydration of ethane / Y. Maki, K. Sato, A. Isobe et al. Applied Catalysis A: General.. № 170(2), pp.269-275 (1998) (дата обращения 11.05.20).
16. Е.Г.Денисов «Кинетика гомогенных химических реакций», Москва, Высшая школа, 1978.
17. «Химия и химические технологии» под ред. О.В.Теплова, Москва, из-во иностранной литературы, 1959.
18. Электронный ресурс - «NewWorldEncyclopedia» <https://www.newworldencyclopedia.org/entry/Ethanol> (дата обращения 20.05.20).
19. С.В.Адельсон, Т.П.Вишнякова, Я.М.Паушкин «Технология химического синтеза» Москва, «Химия», 1985.
20. Источник: <http://www.freepatent.ru/patents/2203263>
Авторское свидетельство СССР, №164587, МПК С07С, 43/06 от 1964 года (дата обращения 29.04.20).
21. Источник: <http://www.freepatent.ru/patents/2203263>
Авторское свидетельство СССР №149104, МПК С07С 43/06, от 1962 года [29.04.20]
22. Источник: <http://www.freepatent.ru/patents/2203263>
Патент РФ 2168491, МПК С07С 43/06, от 2001 года (дата обращения: 29.04.20).
23. Источник: <http://www.freepatent.ru/patents/2203263>
Патент РФ 2203263, МПК С07С 43/06 от 27.04.2003 года (дата обращения 29.04.20).
24. Общая химическая технология под ред. И.П.Мухленкова, Москва, Высшая школа, 1984.

25. В.С.Тимофеев,Л.А.Серафимов «Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза», Москва, «Высшая школа», 2003 год, пособие для вузов.
26. Г.С.Борисов «Основные процессы и аппараты химической технологии» Москва, «Химия», 1991,496 стр.
27. В.И.Стабников «Перегонка и ректификация этилового спирта», Москва, из-во «Пищевая промышленность», 1969.
- 28.Проф.Д.И.Климовский, проф.В.И.Стабников «Технология спирта» Москва, Пищепромиздат,1960, 3 изд.дополненное под редакцией А.Л.Молченко.
29. Адельсон С.В., Вишнякова Т.П., Паушкин Я.М. «Технология нефтехимического синтеза», Москва,Химия,1985.
30. «Общая химическая технология», часть 2, И.П.Мухленков,А.Я.Авербух,Д.А.Кузнецов,В.С.Тумаркина, И.Э.Фурмер, Москва, Высшая школа,1984.
31. «Справочник нефтехимика» С.К.Огородникова, Ленинград, Химия,1978.
32. «Этилен. Технические условия. ГОСТ 25070-2013» Москва, из-во «Стандартинформ», 2014.
33. «Спирт этиловый синтетический технический и денатурированный. Технические условия. ГОСТ Р52574-2006» , Москва, Стандартинформ,2006
34. Кузбассоргхим- производитель эфира диэтилового в России. <http://org-him.ru/o-kachestve>
35. Садовский В.П., Садовский М.В., СамойловН.П.» Производственные технологии», Минск, БГЭУ,2008.
- 36 Электронныйресурс -Directhydrationofethylenetoethanol: PatUS № 3686334, C07C29/04, (IPC1-7): C07C29/04, C07C29/08 / R. Britton; ESSOresearchandEng. Co. 04/790831 (дата обращения 06.05.20).