

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

Институт химии и инженерной экологии

(наименование института полностью)

Кафедра «Химия, химические процессы и технологии»

(наименование кафедры)

18.03.01 Химическая технология

(код и наименование направления подготовки, специальности)

Химическая технология органических веществ

(направленность (профиль)/специализация)

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

на тему Производство этанола гидратацией этилена на гетерополикислотном катализаторе

Студент

Т.Ю.Немова

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

И.В.Цветкова

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Допустить к защите

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

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

(личная подпись)

«_____» _____ 2018 г.

Тольятти 2018г.

АННОТАЦИЯ

Выпускная квалификационная работа 59 с., 2 рисунка, 10 таблиц, 30 использован источник, 4 л. графического материала.

ЭТИЛЕН, ЭТАНОЛ, ПРЯМАЯ ГИДРАТАЦИЯ, ГИДРАТАТОР, КОНДЕНСАТОР, ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ.

Особое внимание акцентируется на катализаторах процесса гидратации этилена.

Целью работы является исследование процесса прямой гидратации этилена с получением синтетического этанола при различных катализаторах.

Графическая часть выполнена на 4 листах и включает: химические реакции процесса прямой гидратации этилена, технологическую схему, схему основного оборудования (гидрататор), сравнительная таблица катализаторов.

В теоретической части рассмотрены физико-химические основы, механизм и кинетика процесса прямой гидратации этилена, параметры и применяемый катализатор.

В ходе выполнения работы проведены расчеты материального и теплового баланса процесса.

Выпускная квалификационная работа выполнена в текстовом редакторе Microsoft Word 7.0 и представлена на электронном носителе.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	6
ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.....	8
1 Применение этанола в промышленности.....	8
2 Промышленные способы получения этанола.....	11
3 Физико-химические основы процесса.....	17
ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.....	26
1 Характеристика сырья и готовой продукции.....	26
2 Описание технологической схемы.....	29
3 Описание основного аппарата.....	31
4 Безопасность и экологичность проекта.....	33
РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ.....	38
1 Материальный баланс прямой гидратации этилена.....	38
2 Тепловой баланс.....	46
3 Определение средней разности температур теплоносителей.....	52
4 Загрузка катализатора.....	54
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	57
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	58

ВВЕДЕНИЕ

По объемам производства этанол занимает лидирующую позицию среди органических веществ. Синтез этилового спирта в мире составляет около 3 млн. т/год. Серьезная потребность в этиловом спирте объясняется большим количеством областей его промышленного применения. Примерно половина произведенного этанола используется при синтезе уксусного альдегида. В свою очередь, этанол обретает применение как растворитель, в парфюмерии и медицине, является компонентом авиационного и автомобильного топлива. Кроме того, этанол применяется при изготовлении антифризов и тормозной жидкости на базе этиленгликоля.

Этиловый спирт является органическим соединением с характерным специфическим запахом и вкусом. Впервые этанол был синтезирован в результате проведения спиртового брожения, в качестве исходного сырья для которого применялись разные продукты: злаковые культуры, овощи, фрукты, ягоды. Позже, после освоения процессов дистилляции стало возможным получение более концентрированного раствора спирта. Применение этанола под названием «винный спирт» в медицинских целях известно начиная с XII века.

На современном этапе существует четыре группы промышленного производства этанола, используя которые, производится четыре сорта спирта:

1. Прямая гидратация этилена применяется для производства синтетического этанола;
2. При гидролизе древесины конечным продуктом является гидролизный этанол;
3. Осахаривание крахмала дает в качестве продукт пищевой или ферментативный этанол;
4. Переработка сульфитных щелоков позволяет получить сульфитный этанол.

К биохимическим методам производства этанола относятся последние три способа, в основе которых лежит явление брожения углеводсодержащего природного сырья с образованием глюкозы в качестве промежуточного продукта.

«Наибольшего выхода спирта, до 90%, удастся добиться при использовании метода гидратации этилена. Выход этанола при получении из крахмалсодержащего сырья (картофеля) составляет всего порядка 10 %, из зерна – около 30 %, при использовании древесины в качестве сырья - до 20 %, при получении из сульфитных щелоков – только 10 %. Однако, при получении этанола с использованием биохимических процессов помимо этанола выделяют также такие важные продукты, как дрожжи, фурфурол, лигнин, гипс»¹

Целью выпускной квалификационной работы является оптимизации процесса прямой гидратации этилена с получением синтетического этанола.

В связи с поставленной целью требовалось решить следующие задачи:

1. Изучить активность различных катализаторов использующихся при проведении прямой гидратации этилена.
2. Произвести расчет материального и теплового баланса установки получения этанола прямой гидратацией этилена.
3. Представить принципиальную технологическую схему в присутствии предлагаемого катализатора

¹ Производство этанола [Электронный ресурс]

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

1 Применение этанола в промышленности

1.1 Топливо

Этанол (лат. название – Aethanolum, химическая формула C_2H_5OH) относится к классу одноатомных спиртов, то есть в его молекуле содержится одна гидроксильная группа. По физическим свойствам это бесцветная жидкость, обладающая характерным запахом и вкусом. Этиловый спирт нашел применение в различных областях промышленности и быта, в медицине, косметологии, фармакологии.

Также этанол используется в качестве автомобильного топлива. В 1880 году Генри Форд сконструировал первый автомобиль, который работал на спирте в качестве моторного топлива. Позже этанол начали применять для работы ракетных двигателей и различных нагревательных приборов.

Спиртосодержащая жидкость применяется в работе реактивных двигателей. Немецкие инженеры-конструкторы в первую Мировую войну применяли 70 % водный раствор этанола как топливо для своей баллистической ракеты «Фау-2».

В современном мире этиловый спирт нашел широкое распространение в качестве топливных добавок. Вот лишь некоторые области его использования:

1. В спиртовках;
2. В двигателях внутреннего сгорания;
3. В различных нагревательных приборах;
4. В военных и туристических грелках, когда применяют его способность к окислению);
5. В смеси с жидким нефтяным топливом (этанол спирт подходит из-за своей высокой гигроскопичности – способности поглощать влагу).

1.2 Химическая промышленность

Этанол применяется для синтеза множества важных органических веществ, например, этилена. Он проявляет качества хорошего растворителя, применяемого в изготовлении лаков, красок и бытовой химии.

Этанол нашел себе широкое применение в химии. Он является исходным сырьем для синтеза таких незаменимых промышленных продуктов, как этилен, этилацетат (этиловый эфир этановой кислоты), растворитель хлороформ, тетраэтилсвинец; уксусный альдегид и консервант уксусная кислота.

Этанол широко используется в химии бытового назначения, т.к. его основе изготавливают многие чистящие и моющие препараты, предназначенные для ухода за сантехникой и стеклом.

1.3 Фармакологическая отрасль

В данной области этанол применяется по-разному. Дезинфицирующее действие медицинского спирта позволяет применять его для обработки операционного поля. Его используют в качестве основы для компрессов и различных настоек. Этанол является антидотом при отравлении такими ядовитыми соединениями, как метиловый спирт и этиленгликоль. Он широко применяется в качестве пеногасителя при подаче кислорода или при проведении искусственной вентиляции легких (ИВЛ).

1.4 Косметическая промышленность

Этанол включается производителями косметической и парфюмерной продукции в состав туалетной воды, одеколонов, аэрозолей, шампуней и других косметических средств.

1.5 Пищевая промышленность

Этиловый спирт активно используется в пищевой промышленности. Этанол, безусловно, главный компонент алкогольсодержащих напитков. Его следы также содержатся в продуктах, полученных с использованием процессов брожения. В минимальных количествах этиловый спирт можно обнаружить в кефире, квасе или кумысе. Этанол применяется как растворитель ароматизаторов и в качестве консерванта при изготовлении хлебобулочных изделий. В пищевом производстве этиловый спирт нашел применение в качестве пищевой добавки, зарегистрированной под номером E1510. Энергетическая ценность этанола составляет 7,10 ккал/гр.

Подводя итог обзору областей применения этанола, можно сделать вывод, что практически не осталось отраслей, где бы ни применялся спирт.

Таблица 1 - Производство этанола в странах мира, млн. литров.

Год	Страна						
	США	Бразилия	Китай	Индия	Россия	Таиланд	Весь мир
1	2	3	4	5	6	7	8
2004	13362	15078	3643	1746	760	279	40710
2005	16117	15978	3795	1697	860	298	45927
2006	19946	16977	3845	1897	608	352	50989
2007	24565	18972,58	1837,08	199,58	609	299,37	49524,42
2008	34776	24464.9	1897,18	249,48	536	339,4	65527,05
2009	40068				517		
2010	45360				700		

2 Промышленные способы получения этанола

2.1 Осахаривание крахмала (получение ферментативного или пищевого этанола)

Сахарификация непрерывного типа может осуществляться по одно- или двухпоточному методу. При использовании однопоточного метода в осахариватель (цилиндрический агрегат с конусовидным основанием и мешателем) подается разваренная смесь биомассы и осахаривающие вещества, которые выдерживают в агрегате на протяжении пятнадцати минут. При использовании двухпоточного метода разваренную массу разделяют на два одинаковых потока и отправляют в осахариватели. В первый осахариватель направляется около 66 % осахаривающих веществ, а во второй – сусло, осахаренное на 50 %. Эти смеси остужают и переводят в 1-й и 2-й основные агрегаты бродильной батареи на сбраживание. На выходе из бродильной батареи осахаренное сусло содержит около 17 % сухого вещества, в том числе 15 % сбраживаемых сахаров.

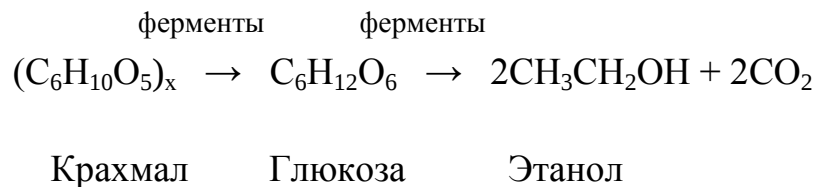
В сусле бродильные процессы протекают за счёт активизации работы дрожжевых ферментов. В процессе гидролиза дисахарид мальтоза распадается до составляющих ее молекул глюкозы и перебродивается в этиловый спирт и угольную кислоту. Этот процесс можно разделить на 3 этапа:

1. Сбраживание, когда активизируется жизнедеятельность дрожжей;
2. Основное брожение, когда происходит стремительное сбраживание сахарной фракции и выделение большого количества углекислоты;
3. Конечное дображивание, когда происходит остаточное брожение сахаров, образовавшихся при досахаривании углеводов сусла.

Существуют периодические, циклические и поточные процессы брожения. Максимальной эффективности брожения можно достичь при использовании поточного процесса, осуществляемого на оборудовании, представляющем собой последовательно соединенные дрожжанки, сбраживатели и бродильные агрегаты. Дрожжанки и сбраживатели используют для подготовки нужного

объема дрожжей для производства. В процессе работы дрожжанки заполняют суслом, затем производится его пастеризация при температуре 80 °С на протяжении 30 минут, после чего сусло остужают до 30 °С, а pH среды доводят до уровня 3,6-3,8 раствором серной кислоты и, в последнюю очередь, вносят дрожжевые культуры в количестве 30 % от общего объема для засева. Происходит размножение дрожжей в сусле до уровня сухого вещества 5 %. Затем три четверти объема дрожжей переводят в сбраживатель, куда одновременно направляется остывшее сусло. Всю биомассу подкисляют до необходимой кислотности. Оставшаяся четвертая часть дрожжей переводится в другой агрегат для дальнейшего размножения.

Реакции получения спиртов брожением можно оформить следующим образом:



2.2 Гидролиз древесины

Этиловый спирт, производимый из пищевых сырья, направляется на производство алкогольсодержащих напитков, создание автомобильного топлива и на нужды радиоэлектроники.

Сырьем для получения спирта пищевого назначения являются, в основном, картофель, зерновые культуры, различные корнеплоды и патока. Также может успешно использоваться ягодное сырье и виноград, богатый углеводами биоматериал.

Сырьем для получения технического или гидролизного спирта являются отходы деревообрабатывающей отрасли и нефтеперерабатывающей промышленности. В настоящее время серьезное внимание уделяют применению растительной биомассы в роли исходного сырья для получения спирта. Биомасса подвергается кислотному гидролизу, при этом продукт

включает значительное количество опасных примесей - сивушных масел, вследствие чего технический спирт строго запрещено использовать в пищевой промышленности.

Оборудование для производства технического спирта состоит из трех отделений: бражной колонны; эспюрационной колонны; ректификационной колонны.

Технологический процесс включает в себя следующие стадии:

1 стадия – удаление примесей от сырья;

2 стадия - изготовление солода или культуры плесневых грибов специального назначения;

3 стадия - разваривание крахмалосодержащего сырья;

4 стадия - процедура осахаривания крахмала;

5 стадия - сбраживание осахаренного продукта

6 стадия - перегонка – так получают сырой спирт (сырец).

Затем спирт концентрируется с помощью процесса ректификации.

Ректификацией называют процесс очистки полученного изначально спирта-сырца (сырого спирта). Прямое использование сырца в пищевой промышленности невозможно за счет высокого содержания примесей.

Ядовитыми примесями, образующиеся в процессе производства этанола, являются: продукт разложения пектина, который содержится в растительных тканях; сивушные масла (смесь высших длинноцепочечных спиртов) – данное образование провоцируется гидролизом белков и последующим удалением аминокрупп; сложные эфиры, образующиеся при протекании процессов брожения во время взаимодействия этилового спирта с органическими кислотами (этерификация) и сивушными маслами. Вредные примеси в составе технического спирта делят на промежуточные, хвостовые и головные.

Очистка технического спирта основана на разнице температур кипения спиртов и эфиров. У этанола температура кипения выше, чем у головных примесей – уксусного альдегида, сложных эфиров. Однако, у спирта температура кипения ниже в сравнении с температурами кипения хвостовых

примесей – сивушных масел и метанола. Наибольшую сложность вызывает процесс очистки от промежуточных примесей.

После ректификации продукт насыщается спиртом с 88 % до 90-90,5 %.

После перегонки сивушных масел получают высшие спирты, используемые в различных отраслях промышленности – медицинской (синтез восков), парфюмерной или лакокрасочной. Углекислый газ, также получаемый в процессе производства спирта, очищают, сжижают и отправляют на производство сухого льда. Спиртовая барда после просушки используется в производстве кормовых дрожжей, применяющихся в животноводстве в качестве кормовой добавки.

Классификация спирта-сырца дается по содержанию в нем посторонних примесей: Альфа, Люкс, Экстра, базис, высшей очистки, первый сорт.

Технология гидролиза получила широкое распространение благодаря сокращению использования ископаемых органических ресурсов. Гидролитическое расщепление позволяет синтезировать этиловый спирт из растительной биомассы, являющейся возобновляемым ресурсом. Производство синтетического спирта основано на смешивании предельного газообразного углеводорода этана с водой под высоким давлением. При этом вода и газ предварительно не очищаются, и в результате протекания реакции образуются также токсичные для человеческого организма побочные продукты.

С целью выделения технического спирта, и чтобы сделать его непригодным для применения в пищевых целях, в его состав вводят ингредиенты, изменяющие вкус, цвет и запах. К добавкам, используемым в качестве денатурата, предъявляется ряд требований – низкая токсичность, для снижения риска отравления и летального исхода, специфичность вкуса и цвета, стойкость в качестве маркера. На данный момент большая часть гидролизных заводов на территории Российской Федерации входят в состав министерства медицинской и микробиологической промышленности.

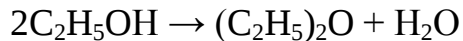
2.3 Прямая гидратация этилена

Способ получения этанола основан на способности этилена вступать в реакцию гидратации, т.е. присоединения воды с образованием этилового спирта. Процесс проводится в специальном контактном аппарате под высоким давлением более 50 атм. и температуре порядка 280-300°C в присутствии ортофосфорной кислоты в качестве катализатора.



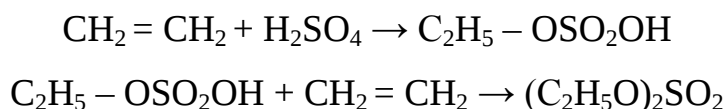
Установлено, что этот способ возможно усовершенствовать за счет применения в качестве катализаторов некоторых солей гетерополиоксикислот (кремнийвольфрамную кислоту или фосфовольфрамную кислоту), обладающие регулируемой активностью, и дополнительно рационализировать созданием специальных технологических условий.

Диэтиловый эфир, этоксиэтан – $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ представляет собой жидкость, образующуюся в качестве побочного продукта при гидратации этилена:

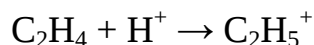


2.4. Серноокислотная гидратация этилена

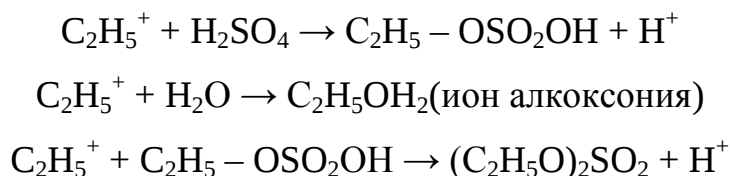
«Основными продуктами взаимосвязи этилена с серной кислотой представляют собой этилсерная кислота (моноэтилсульфат) и диэтилсульфат:

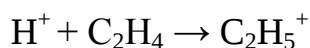


Данные реакции протекают через карбоний – ион, образующийся путем присоединения к этилену протона кислоты:

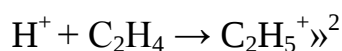
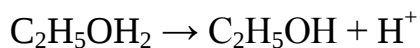
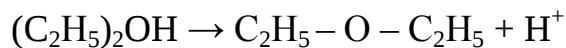


Ион карбония затем реагирует с компонентами реакционной смеси:



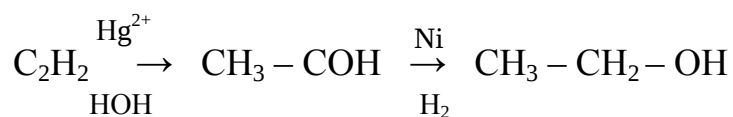


Ионы алкоксония $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2$ и $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{OH}$ разлагаются с образованием эфира и спирта:



2.5 Гидратация ацетилена

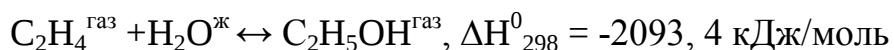
После проведения гидратации ацетилена в этанол (реакция Кучерова), образовавшийся ацетальдегид восстанавливают водородом в присутствии никелевого катализатора. Описанный процесс можно изобразить в виде следующей схемы:



Ацетилен Уксусный альдегид Этиловый спирт

² Юкельсон, И.Ю. Технология основного органического синтеза.

3 Физико-химические основы процесса



Значение теплота реакции очень мало, поэтому конверсия практически не зависит от температуры. Значит, для достижения приемлемой скорости реакции процесс можно осуществлять и при повышенной температуре, не опасаясь значительного уменьшения скорости превращения этилена. Однако, диапазоном рабочих температур воды и этанола является интервал 243-374 °С, в котором термодинамически возможно существование газообразного этанола и жидкой вода. Чтобы избежать испарение воды, давление поддерживается на уровне, выше критического давления воды, которое при температуре 374 °С составляет 21,7 МПа. Значение критической температуры для этилена составляет + 9,7 °С, что значительно ниже и не будет являться определяющим для рабочей температуры процесса.

Степень превращения этилена не должна зависеть от величины давления, потому что реакция протекает с сохранением постоянного объема газообразных компонентов. Однако, степень превращения увеличивается с увеличением давления. Это, вероятно, связано с изменением отношения летучести и коэффициентов активности реагирующих веществ при изменении давления в сторону, благоприятную протеканию гидратации. Так, при значении давления в гидраторе 30 МПа и температуре 250 °С теоретический выход этилового спирта после одного прохода через реактор составляет около 60 %. Практический выход составит около 30 - 40 %. Кроме того, при повышении давления увеличивается растворимость этилена в воде, что значительно способствует протеканию его диффузии сквозь воду к поверхности катализатора, на котором протекает процесс гидратации, то есть ускоряет конверсию.

Учитывая невысокое значение теплоты реакции, отвод тепла даже при высокой степени конверсии, очевидно, не составит труда и может быть осуществлен путем испарения некоторого количества воды. Самым легким и экономичным технологическим решением видится осуществление этого

процесса в реакторе-колонне, при совмещении с процессом ректификации в присутствии какого-либо твердого катализатора, оформленного в виде насадки, пригодной для осуществления одновременно и ректификации, к примеру, в виде колец Рашига.

3.1 Механизм процесса

Процесс присоединения воды к алкенам протекает по правилу Марковникова. Изготовление первичного спирта возможно только из этилена, из других алкенов в процессе гидратации образуются вторичные или третичные спирты – в зависимости от строения исходного олефина.

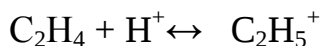
Прямая гидратация этилена является экзотермическим обратимым процессом непосредственного каталитического присоединения молекулы воды к этену с образованием этанола. Процесс гидратации происходит без образования промежуточных продуктов:



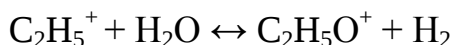
Ортофосфорная кислота H_3PO_4 – катализатор, распределенный на шариковом носителе - силикагель, для процесса гидратации.

По некоторым предположениям реакция проводится в четыре стадии:

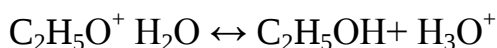
- 1 стадия - растворение газообразного этилена в пленке кислоты;
- 2 стадия - формирование первичного карбокатиона при добавлении протона водорода к этилену:



- 3 стадия - взаимодействие карбокатиона и воды, с формированием иона этилоксония:



- 4 стадия - отщепление протона от иона этилоксония с образованием спирта:



На протяжении цикла работы катализатора ортофосфорная кислота уносится с потоком продуктов, проходящим через реактор, в связи с этим происходит постепенное снижение активности катализатора. Затем чтобы избежать коррозии оборудования унесенной фосфорной кислотой, производят нейтрализацию кислоты. Для нейтрализации кислоты используют впрыскивание водно-спиртового конденсата в парогазовый поток на выходе из реактора, доведенного до слабощелочной среды.

«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)»³

Ректификация водно-спиртового конденсата позволяет получить 93 - 94 % спирт. Затем удаляются небольшие количества ацетилена из выделенного концентрированного спирта.

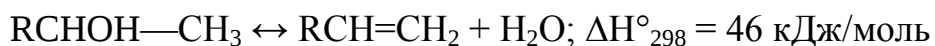
Процесс гидратации этилена - обратимый и сложный химический процесс. Для его протекания используется гетерогенный катализ. При оптимально подобранных условиях гидратации, можно получить водно-спиртовой раствор с концентрацией этилового спирта около 15 – 16 %, а степень превращения этилена после однократного прохождения через реактор при этом будет составлять 4 – 6 %. В целевой продукт превращается 95 %

³ Валакин В.П. Получение синтетического этилового спирта

этилена, остальные 5 % участвуют в побочных процессах с образованием диэтилового эфира (2 %), ацетальдегида (1 %), димеров и полимеров этилена (2 %).

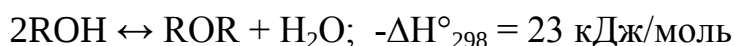
1.2 Термодинамика и кинетика процесса

Реакции гидратации и дегидратации спирта являются обратимыми процессами, равновесие между этими процессами выглядит следующим образом:



«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, ΔG° имеет положительное значение и равновесие смещено в сторону протекания процесса дегидратации. Отличия в термодинамике рассматриваемых реакций являются не значимыми для алкенов разного строения. На положение химического равновесия реакций можно влиять, изменяя давление в системе. Пониженное или обычное давление будет способствовать внутримолекулярной дегидратации, проходящей с увеличением числа молей газообразных веществ. Высокое давление, наоборот, способствует гидратации непредельных углеводородов (в том числе этилена), увеличивая равновесную степень конверсии алкенового углеводорода. Так, конверсия олефина при температуре от 250 до 300 °С и атмосферном давлении составляет всего 0,1 - 0,2 %, что крайне мало для применения в практических целях, но при давлении в 7 - 8 МПа при тех же температурах, конверсия возрастает до 12 - 20 %»⁴

Представим равновесную систему, в которой одновременно протекает межмолекулярная дегидратация спирта и гидролиз простого эфира:



⁴ Лебедев, Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза.

Уравнение равновесия системы в случае с этанолом показывает, что при снижении температуры происходит смещение равновесия вправо:

$$\lg K_p = -1,40 + \frac{1200}{T}$$

«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»⁵

«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»⁶

3.3 Катализаторы

Факторы, влияющие на смещение равновесия в сторону целевых продуктов:

1. При повышении давления увеличивается выход спирта, так как реакция протекает с уменьшением количества молей газообразных веществ;

⁵ Лебедев, Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза..

⁶ Maki, Y. Structures of H₃PO₄/SiO₂ catalysts and catalytic performance in the hydration of ethane

2. При понижении величины температуры равновесие процесса смещается в сторону получения этилового спирта, но при этом следует учитывать, что скорость гидратации при температуре ниже 280 °С очень низка.

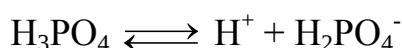
Изменение температуры практически не оказывает влияния на тепловой эффект:

$$-\Delta H_{298}^0 = 45,25 \text{ кДж/моль}; -\Delta H_{600}^0 = 46,88 \text{ кДж/моль}$$

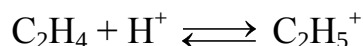
Для повышения избирательности процесса и скорости прямой реакции используется катализатор. Стандартным катализатором, используемым в промышленности для проведения прямой гидратации этилена, является фосфорная кислота, нанесенная на широкопористый носитель. В качестве носителя применяется силикагель или таблетированный синтетический алюмосиликат. Для максимальной активности катализатора, концентрация ортофосфорной кислоты на поверхности носителя должна находиться в 83 - 85 %. В температурном интервале от 280 до 300 °С катализатор наиболее высокоэффективен. Полная конверсия этилена при использовании катализатора приближается к 95 %.

Стадии механизма прямой гидратации этилена:

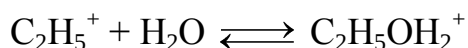
1. Растворение этилена в пленке фосфорной кислоты на твердом носителе и диссоциация фосфорной кислоты по первой ступени:



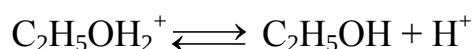
2. Образование первичного этилкарбокатиона:



3. Взаимодействие карбокатиона с молекулой воды с образованием этилоксониевого иона:



4. Возврат катализатора в систему (отщепление протона):



«Одним из числа требований к катализаторам прямой гидратации является то, что они не должны разрушаться от влаги. Вследствие этого,

фосфорная кислота на кизельгуре не может быть применима, поскольку такой катализатор не имеет скелета и легко разрушается. Для фосфорной кислоты в роли носителя берется силикагель или алюмосиликат. В большей части случаев употребляется широкопористый шариковый силикагель, заблаговременно обработанный водяным паром для уменьшения величины удельной поверхности и подавления побочных реакций уплотнения»⁷

Носитель пропитывают фосфорной кислотой (в концентрации 65 %) и сушат при $t = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Подготовленный, следовательно, катализатор содержит 35 - 40 % ортофосфорной кислоты (в концентрации 85 %).

При протекании реакции фосфорная кислота растворена в пленке воды, которая адсорбирована на поверхности пор. Потому фактически реакция идет в жидкой пленке ортофосфорной кислоты. Стало быть, кислотный катализ представляет собой гомогенный катализ в жидкостной пленке катализатора.

Способность вызывать коррозию и постепенный унос фосфорной кислоты с поверхности носителя значится существенными недостатками фосфорно-кислотного катализатора. Эти недостатки, вероятно, полностью устранить, применяя нейтральные катализаторы – вольфрамовые и кремневольфрамовые.

Существуют процессы гидратации на нейтральном катализаторе в жидкой фазе при $t = 250 - 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $P = 30\text{ МПа}$ и при $t = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $P = 14\text{ МПа}$. При этих параметрах процесс происходит в колонне высокого давления. На тарелках колонны помещен катализатор, представляющий собой оксиды вольфрама (15 - 20 %) на силикагеле. Этилен и вода подается в верхнюю часть колонны, а с нижней части отводят 10 % спирт. В таком процессе не требуется расход большого количества тепла на перегрев водяного пара и испарение воды

«В свою очередь существуют и иные вольфрамовые катализаторы. Они содержат 40 - 60 % триоксида вольфрама на широкопористом силикагеле типа $\text{SiO}_2 \square 12\text{WO}_3 \square 7\text{H}_2\text{O}$ с добавкой борной кислоты. Катализаторы такого

⁷ Адельсон С.В., Вишнякова Т.П., Паушкин Я.М. Технология нефтехимического синтеза.

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»⁸

Больше всего активный катализатор, включает 60 % оксида вольфрама и 5 % борной кислоты на силикагеле, и употребляется при температурах в 200 - 240 °С и давлении 1,5 - 2,5 МПа, то есть в более мягких условиях - при конверсии 5,5 %

Вольфрамовые катализаторы могут работать в более мягких условиях, так как они более активны, чем фосфорнокислотные. Но вольфрам является дефицитным материалом, то такие катализаторы обходятся значительно дороже. Поэтому широкого промышленного применения они не нашли.

В таблице 2 представлены применяемые катализаторы прямой гидратации этилена для получения этанола и условия протекания технологического процесса.

Таблица 2 – Катализаторы прямой гидратации этилена для получения этанола

№ п/п	Катализатор	Показатели процесса			Условия процесса
		Выход продукта	Селективность	Срок службы	
1	2	3	4	5	6
1	Фосфорная кислота	95%	90%	500 □ 600 ч	Т = 280 □ 290°С, Р = 8 -10 МПа, молярное соотношение H ₂ O/ C ₂ H ₄ – (0,6-0,2) : 1, Объёмная доля C ₂ H ₄ в исходном газе - 80-85% об.
2	Гетерополикислота	92%	85%	800 ч	Молярное соотношение воды к олефину: 1, Т= 200 □ 350 °С, Р =10-30МПа, объёмная скорость 5000 ч-1

⁸ 4. Адельсон С.В., Вишнякова Т.П., Паушкин Я.М. Технология нефтехимического синтеза.

Продолжение таблицы 2

1	2	3	4	5	6
3	Вольфрамовый катализатор	88%	75%	790 ч	$T = 220 \div 240^{\circ}\text{C}$, $P = 0,15 - 0,17 \text{ МПа}$, объёмная скорость 2000 ч^{-1} , молярное соотношение воды к олефину: 1
4	Цеолиты	$80 \div 85\%$	72%	600 ч	$T = 115 \div 200^{\circ}\text{C}$, $P = 0,14-0,55 \text{ МПа}$, мольное отношение паров воды и этилена: 5

Предлагается катализатор на основе гетерополикислоты, нанесенный на подложку SiO_2 или силикагеля (в физической форме как гранулы, таблетки, экструдаты), модифицированным добавлением к нему H_3PO_4 или других минеральных кислот. Катализатор готовится пропиткой подложки соли гетерополикислот.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

1 Характеристика сырья и готовой продукции

Важнейшим представителем насыщенных одноатомных спиртов является этиловый спирт. Этот спирт имеет различные названия: этанол, винный спирт метилкарбинол. Химическая формула: C_2H_5OH , молярная масса 46,07 г/моль.

Этиловый спирт является бесцветной жидкостью со жгучим вкусом и характерным запахом. Температура: кипения – 78,3 °С, плавления – минус 112 °С. Плотность этанола - 0,789 г/см³. Нижний предел концентрационного распространения пламени – 3,28 об.%; верхний – 18,95 об.%. ПДК паров этилового спирта в воздухе 1000 мг/м. Этанол в любых соотношениях смешивается с водой, спиртами, глицерином, бензином, эфиром и иными органическими растворителями, горит бесцветным пламенем с выделением внушительного количества тепла.

Физико-химические показатели технического этилового спирта необходимо соответствовать требованиям и нормам по ГОСТ 17299-78, указанным в таблице 3.

Таблица 3 - Характеристики технического этилового спирта

Наименование показателя	Единица измерения	Норма для марки	
		ОКП 91 8213 1100	ОКП 91 8213 1200
1	2	3	4
Внешний вид	-	Прозрачная бесцветная жидкость без посторонних примесей	
Концентрация этилового спирта	% об.	не менее 95,0	не менее 94,0
Массовая концентрация сложных эфиров, в пересчете на уксусноэтиловый эфир	мг/дм	не более 80	не более 180
Массовая концентрация кислот в пересчете на уксусную кислоту	мг/дм	не более 15	не более 30
Массовая концентрация альдегидов	мг/дм	не более 200	не более 350

Продолжение таблицы 3

1	2	3	4
Концентрация метилового спирта	% (по объему)	не более 0,1	не более 0,1
Массовая концентрация сухого остатка	мг/дм	не более 10	не более 20
Массовая концентрация фурфурола	мг/дм	не более 0	не более 5,0
Массовая концентрация серы	мг/дм	Не определяется	не более 10,0

Физико-химические показатели этилена необходимо соответствовать нормам, указанным в таблице 4. ГОСТ 25070-2013.

Таблица 4 - Физико-химические показатели этилена

Наименование показателя	Единица измерения	Норма
1	2	3
Объемная доля:		
- этилена	%	не менее 99,9
- пропилена	%	не более 0,005
- метана и этана	%	не более 0,1
- ацетилена	%	не более 0,001
- диеновых углеводородов (бутадиена и пропандиена)	%	не более 0,0005
- диоксида углерода	%	не более 0,001
- оксида углерода	%	не более 0,0005
- метанола	%	не более 0,001
- кислорода в продукте, поставляемом по трубопроводу	%	не более 0,0002
- аммиака	%	не более 0,0001
Массовая концентрация серы	мг/м	не более 1
Массовая доля воды в продукте, поставляемом по трубопроводу	%	не более 0,001
Массовая доля воды в продукте, поставляемом в цистернах и баллонах	%	0,02

Физико-химические показатели дистиллированной воды необходимо соответствовать требованиям и нормам по ГОСТ 6709-72, указанным в таблице 5.

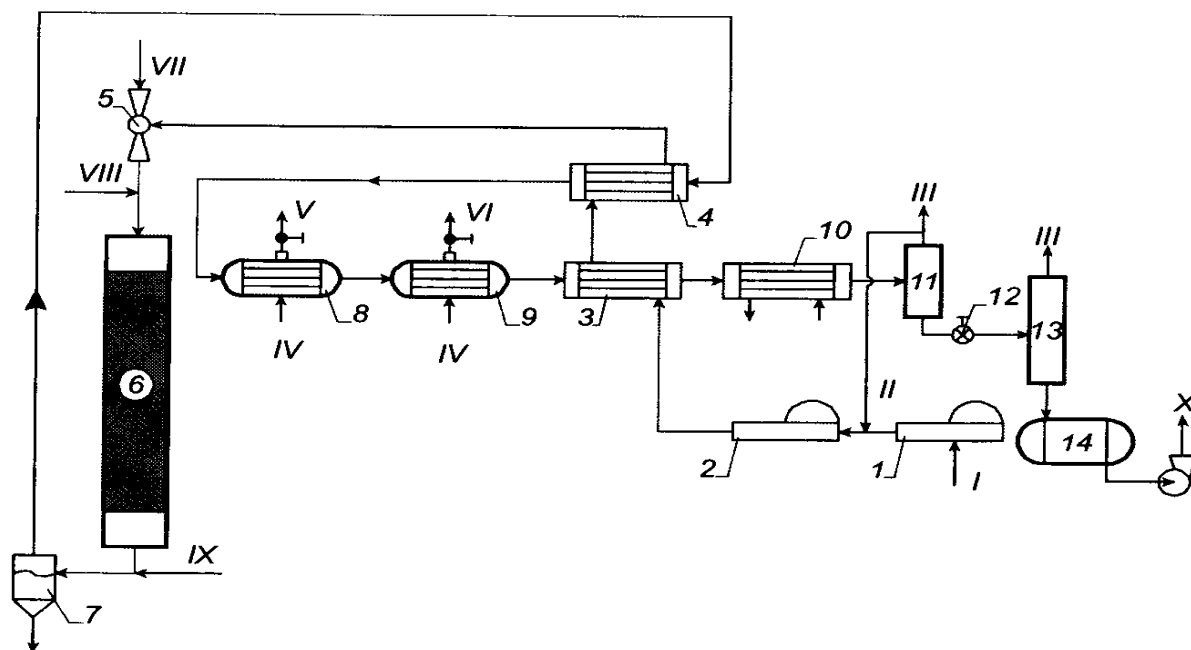
Таблица 5 - Физико-химические показатели дистиллированной воды

Наименование показателя	Единица измерения	Норма
1	2	3
Массовая концентрация:		
- остатка после выпаривания	мг/дм	не более 5
- аммиака и аммонийных солей	мг/дм	0,02

Продолжение таблицы 5

1	2	3
- нитратов	мг/дм	не более 0,2
- сульфатов	мг/дм	не более 0,5
- хлоридов	мг/дм	не более 0,02
- алюминия	мг/дм	не более 0,05
- железа	мг/дм	не более 0,05
- кальция	мг/дм	не более 0,8
- меди	мг/дм	не более 0,02
- свинца	мг/дм	не более 0,05
- цинка	мг/дм	не более 0,2
- веществ, восстанавливающих KMnO	мг/дм	не более 0,08
рН воды	-	5,4-6,6
Удельная электрическая проводимость при 20 °С	См/м	не более $5 \cdot 10$

2 Описание технологической схемы



«Рис. 1 Технологическая схема прямой гидратации этилена: 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 – котлел-утилизатор; 10 – конденсатор-холодильник; 11 – сепаратор высокого давления; 12 – дроссельный вентиль; 13 – сепаратор низкого давления; 14 – сборник этанола-сырца; I – свежий этилен; II – рециркулирующий газ; III – отдувка «инертных» газов; IV – конденсат водяного пара; V – водяной пар ($\Delta t = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 0,5\text{ МПа}$); VI – водяной пар ($\Delta t = 125\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 0,25\text{ МПа}$); VII – водяной пар ($\Delta t = 450\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 8\text{ МПа}$); VIII – подпитка H_3PO_4 ; IX – раствор щелочи NaOH ; X – этанол-сырец на ректификацию»⁹

На рис. 1 представлена технологическая схема процесса прямой гидратации этилена. За счет компрессора 1 свежий этилен поступает во всасывающую линию циркуляционного компрессора 2, из которого через теплообменники 3 и 4 рециркулирующая газовая смесь следует в инжектор 5 на

⁹ Тимофеев В.С., Серафинов Л.А. Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза

смещение с водяным паром высокого давления ($\Delta t = 450\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 8\text{ МПа}$), поступающим как правило с ТЭЦ.

Реакционная смесь после прохождения инжектора 5 при температуре $280 - 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ смешивается с подаваемой фосфорной кислотой (так называемая подпитка реактора) и поступает в верхнюю часть колонного реактора 6, заполненного высоким слоем катализатора. Слой катализатора в реакторе составляет 8 - 9 м. Газовый поток на выходе из нижней части реактора смешивается с подаваемым раствором щелочи. Данное смешение необходимо для нейтрализации уносимой из реактора фосфорной кислоты. Далее газовый поток направляется в систему теплообмена через солеотделитель 7 для максимальной регенерации теплоты, последовательно проходя через аппараты 4,8,9 и 3. Пройдя систему теплообмена, газовый поток с выхода теплообменника 3 направляется в холодильник 10 для завершения конденсации паров воды и этанола. После чего газо-жидкостная смесь выдерживает разделение в аппарате 11. Газ возвращается в компрессор 2, помимо этого часть газа отводится на установку разделения для регенерации этилена (отдувка инертных газов). Затем конденсат из сепаратора высокого давления 11 при помощи вентиля 12 выводится в сепаратор низкого давления 13, в результате происходит выделение растворенного под давлением газа, который отводится для выделения этилена. Этанол-сырец (конденсат) собирается в сборник 14, откуда откачивается на ректификацию.

Процесс ректификации происходит в колонне азеотропной ректификации. В этой колонне отгоняется водно-спиртовой азеотроп от избытка воды. Концентрация спирта в спирт-ректификате достигает приблизительно 90 - 92 %, однако в нем также имеется некоторый избыток воды. С нижней части колонны выводится фузельная вода.

3 Описание основного аппарата

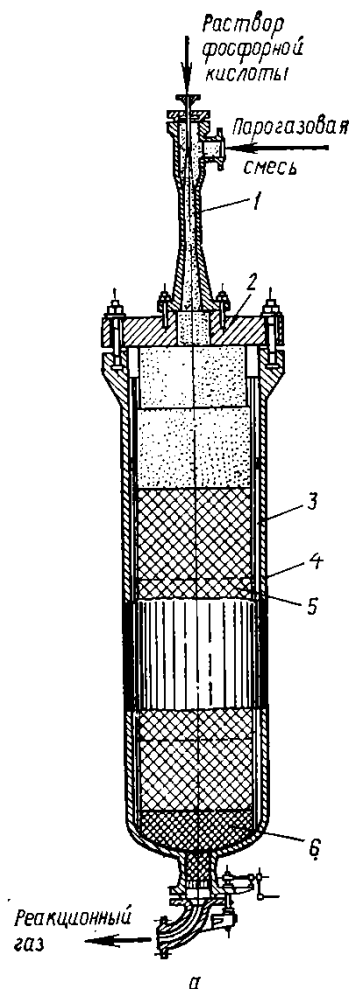


Рис. 2 – Гидрататор стальной: 1 – смеситель; 2 – крышка; 3- медный стакан; 4 – стальной стакан; 5 – катализатор; 6 – насадка.

«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 биметала 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»¹⁰

¹⁰ Адельсон С.В., Вишнякова Т.П., Паушкин Я.М. Технология нефтехимического синтеза

3.1 Коррозионные свойства кислой среды в основном аппарате

Повышенные требования к устройству и эксплуатации оборудования и трубопроводов обусловлены коррозионными свойствами кислой среды, а также высокими значениями давления и температуры, при которых производится процесс синтеза этанола

Реакция гидратации этилена происходит в аппарате непрерывного действия – гидрататоре. Гидрататор состоит из полый стальной колонны диаметром 1,5 м и высотой 10 м. Гидрататор, имеющий днища сферической формы, изготавливается из цельнокованых и литых деталей. Трубопроводы должны быть изготовлены из хорошо сваривающихся малоуглеродистых сталей. Корпус и днища гидрататора выкладываются листами красной меди для того чтобы избежать коррозии под действием фосфорной кислоты. Катализатор в реактор насыпают высоким слоем на опорный перфорированный конус. В верхнюю часть гидрататора поступает, нагретая до температуры реакции, смесь олефина и паров воды. Смесь проследует слой катализатора и отводится с нижней части гидрататора. Для того, чтобы оборудование не подвергалось коррозии из-за унесенной фосфорной кислоты, ее нейтрализуют. Нейтрализация кислоты происходит следующим образом: на выходе из гидрататора в парогазовый поток впрыскивается предварительно подщелаченный водно-спиртовой конденсат.

Существенным недостатком фосфорнокислого катализатора является то, что ортофосфорная кислота H_3PO_4 способна вызывать коррозию аппаратуры и трубопроводов. У нейтральных вольфрамовых и кремний-вольфрамовых катализаторов такого недостатка нет, поэтому для прямой гидратации этилена возможно их использование.

В этом случае реакция протекает при температуре 250-300 °С и давлении 30 МПа, и вода находится в жидком состоянии. Преимущество такого способа заключается в том, что катализатор не вызывает коррозии аппаратов, так как не смывается с носителя.

4 Безопасность и экологичность проекта

Этиловый спирт – является легко воспламеняющейся жидкостью. Группа и категория взрывоопасной смеси этилового спирта с воздухом ПА - Т2 по ГОСТ 12.1.011 - 78 (ГОСТ Р 51330.11 - 99, изм. № 2). Нижний и предел воспламенения насыщенных паров спирта в воздухе составляет 11°C, верхний предел - 41°C. Область концентраций, подверженных возможному воспламенению от 3,6 до 19 об.% .

Пробоотбор и анализ технического этанола нужно проводить при строгом соблюдении санитарных правил техники безопасности, применяющихся при работе с химическими огнеопасными веществами.

Тушение горящего спирта допустимо с применением всех возможных средств пожаротушения: огнетушителями, водой, песком, кошмой.

Мерами предосторожности в условиях производства является герметизация реализуемых со спиртом производственных процессов. Применяемые средства индивидуальной защиты - промышленный фильтрующий противогаз марки А.

4.1 Мероприятия по технике безопасности, промышленной санитарии, пожарной безопасности и охране труда

«Изготовление этилового спирта имеет отношение к взрыво-пожароопасным производству. В большей степени употребляются едкие и токсичные вещества. В цехе наибольшую опасность представляют:

1. Присутствие газообразных и жидких продуктов, которые имеют взрывоопасные смеси с воздухом с низким пределом взрываемости;
2. Развитие процесса при высокой температуре (до 450 °C) и давлении (до 10 МПа);
3. Токсичность применяемого сырья, вспомогательных материалов и получаемой готовой продукции;

4. Присутствие токов высокого напряжения для питания электродвигателей;
5. Формирование зарядов статического электричества, возникающих при движении газов и жидкостей по аппаратам и трубопроводам;
6. Осуществление сварочных работ внутри технологических аппаратов (реакторов)»¹¹

4.2 Оценка производства по взрыво- и пожароопасности

«Процессы гидратации этилена, ректификации и очистки спирта происходит непрерывно. Возникновение опасных газов или паров в производственных помещениях вероятно только при появлении неисправностей оборудования или аварий. Оценка по взрывоопасности: В-1а – помещения цеха; В-1г – наружные установки; невзрывоопасное помещение – катализаторное отделение.

По взрыво- и пожароопасности цех имеет отношение к категории «А». Во всех отделениях обращаются вещества, имеющие нижний предел взрываемости 10 % и менее, и легковоспламеняющиеся жидкости (температура воспламенения которых 28 °С и ниже). Число таких веществ в помещениях достаточно, для образования взрывоопасных смесей: в отделении ректификации и компрессорном зале, где имеется этилен; на установке отделения ацетилена от паров спирта, где фигурирует этиловый спирт и диэтиловый эфир; в катализаторном отделении, поскольку в качестве топлива используют метано-водородную фракцию.

Вероятно возникновение взрыва, если концентрация этих продуктов в воздухе оказывается между пределами взрываемости в присутствии источника воспламенения. Появление пожара возможно при концентрации этих продуктов

¹¹ Обеспечение безопасности жизнедеятельности [Электронный ресурс]

выше верхнего предела взрываемости и при наличии источника воспламенения»¹²

При монтаже электрооборудования необходимо принимать во внимание характеристики технологической среды производственных помещений установки по взрываемости. Согласно «Правилам изготовления взрывобезопасного и рудничного электрооборудования»¹³, технологическая среда производственных помещений гидратации этанола имеет отношение к классам: 3T1 по этилену, 2T2 по этанолу, 2T4 по диэтиловому эфиру.

В этой классификации первая цифра – категория взрывоопасной смеси, а T1, T2, T4 – группы взрывоопасности смеси.

Производство этанола согласно санитарным условиям относится к производствам П-д. Для таких производств в бытовых помещениях должны быть предусмотрены гардеробная комната, душевая и умывальная. Помещения, в которых находятся реактор и паровые коллекторы относятся к горячим отделениям по количеству выделяющегося от оборудования тепла; для таких производственных помещений предусмотрен восьмикратный обмен воздуха в час

4.3 Основные правила пожарной безопасности

При концентрации такого рода веществ как спирт, углеводороды, диэтиловый эфир, в интервалах от нижних до верхних пределов взрываемости случается пожар или взрыв.

Возбудителями взрыва или воспламенения являются:

1. Присутствие пламени в открытом виде (при проведении огневых работ или курении в цехе);
2. Самовоспламенение продуктов (например, сернистого железа);
3. Возникновение искр при неисправности электрического оборудования;

¹² Обеспечение безопасности жизнедеятельности [Электронный ресурс]

¹³ Руководящий документ. Электрооборудование взрывозащищенное. РД 16.407 – 2000

4. Возникновение искр при ударе металлических предметов о металл или бетон;
5. Атмосферное или статическое электричество.

Территорию цеха, технологические установки, резервуарные парки, склады, мастерские, и иные объекты надлежит сохранять в чистоте и порядке, в целях соблюдения мер пожарной безопасности и недопущения пожаров и загораний. Равным образом не допускается загромождение посторонними предметами проходов и выходов из зданий, путей эвакуации, дорог, подъездов, подступов к зданиям, подступов к средствам пожаротушения и средствам связи.

4.4 Свойства сырья и вспомогательных материалов

Этиленовая фракция значителен горючим газом, включающим в свой состав 98 - 99 % этилена. Смесь этилена с воздухом является взрывоопасной и токсичной. Она проявляет отрицательное влияние на центральную нервную систему человека. ПДК этилена в помещении составляет 500 мг/м^3 .

Метано-водородная фракция содержит в своем составе 89 - 90 % метана и 5 - 10 % водорода, с воздухом текущая фракция развивает взрывоопасные смеси. Метан и водород не являются ядовитыми газами, но при внушительном содержании этих газов в воздухе возникает недостаток кислорода и затрудняется дыхание.

Этиловый спирт представляет собой токсичное соединение. Он причиняет отрицательное воздействие на ЦНС человека, при попадании в организм вызывает опьянение, а в большей степени — наркотическое состояние, которое время от времени заканчивается летальным исходом.

Диэтиловый эфир обладает наркотическим действием на центральную нервную систему человека. Пары диэтилового эфира в смеси с воздухом являются взрывоопасными. ПДК паров диэтилового эфира в воздухе помещения 300 мг/м^3 .

«Инертный газ включает в свой состав до 86 % азота, до 12 % двуокиси углерода и до 2 % кислорода. Окиси углерода в составе инертного газа быть не должно. При большой концентрации инертного газа в помещении, происходит снижение содержания кислорода, что приведет к кислородному голоданию человеческого организма. Время от времени в инертном газе содержится примесь монооксида углерода, при вдыхании незначительных количеств которой возникают головные боли, а при попадании в организм более высоких доз угарного газа возможно наступление обморочного состояния и смерти»¹⁴

Азот не является токсичным соединением, но при большом скоплении в помещении снижает концентрацию кислорода в воздухе, что приводит к кислородному голоданию. Предоставляемый в цех технический азот содержит до 0,1 % кислорода.

Фосфорнокислый катализатор содержит в составе не менее 48 % ортофосфорной кислоты и до 52 % силикагеля. Катализаторная пыль способна вызвать раздражение дыхательных путей. Предельно допустимая концентрация катализаторной пыли в производственном помещении составляет 2 мг/м³.

Раствор фосфорной кислоты с концентрацией 60-80 % при попадании на кожу вызывает химические ожоги.

Едкий натр (40% раствор гидроксида натрия) – едкая жидкость, вызывающая при попадании на кожу ожоги и язвы. Главная опасность представляет попадание щелочи в глаза

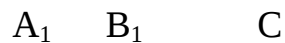
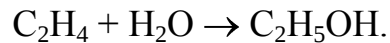
¹⁴ 14. Обеспечение безопасности жизнедеятельности [Электронный ресурс]

РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

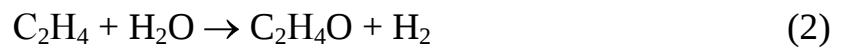
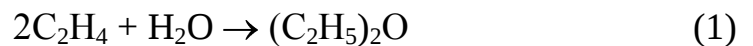
1 Материального баланса прямой гидратации этилена

1.1 Исходные данные

Основная реакция:



Побочные реакции:



Вещество	Формула	Молекулярная масса	Буквенный индекс в расчетах
этилен	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	28,06	A
вода	H_2O	18,02	B
этанол	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	46,08	C
диэтиловый эфир	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	74,14	D
ацетальдегид	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$	44,06	E
водород	H_2	2,02	F
этан	C_2H_6	30,08	

Исходные данные, необходимые для расчета материального баланса составляем на основе литературных данных [1, 2]:

годовая производительность установки по этанолу, т	100000;
- годовой фонд рабочего времени, ч	8000;
- потери этанола на последующих стадиях, % масс	2,5;
- концентрация этанола в ректификате, % масс.	95;
- конверсия этилена, %	0,05;
- состав этилен-этановой фракции (% об.):	
- этилен	97
- этан	3;

- селективность по этилену	95
по диэтиловому эфиру	3
по ацетальдегиду	2;
- соотношение вода/этилен на входе в реактор, мольные доли	0,7/1.

1.2 Расчет

Часовая производительность по этанолу с учетом содержания в ректификате

$$G_c = \frac{\Pi \cdot 1000 \cdot x}{8000}$$

$$G_c = \frac{100000 \cdot 1000 \cdot 0,95}{8000} = 11875 \text{ кг/ч}$$

Перевод производительности по этанолу из единиц массового потока в единицы мольного потока:

$$N_c = \frac{G_D}{M_c}$$

$$N_c = \frac{11875}{46,08} = 257,704 \text{ кмоль/ч}$$

С учетом потерь:

$$N_c = 1,025 \cdot 257,704 = 264,147 \text{ кмоль/ч}$$

$$G_c = 264,147 \cdot 46,08 = 1217,9 \text{ кмоль/ч}$$

1.2.1 Основная реакция

Расход этилена:

$$N_{A_1} = N_c \cdot \frac{v_{A_1}}{v_c}$$

$$N_{A_1} = 264,147 \cdot \frac{1}{1} = 264,147 \text{ кмоль/ч}$$

$$G_{A_1} = 264,147 \cdot 28,06 = 7412,0 \text{ кг/ч}$$

Расход воды:

$$N_{B_1} = N_C \cdot \frac{V_{B_1}}{V_C}$$

$$N_{B_1} = 264,147 \cdot \frac{1}{1} = 264,147 \text{ кмоль/ч}$$

$$G_{B_1} = 264,147 \cdot 18,02 = 4759,9 \text{ кг/ч}$$

1.2.2 Побочная реакция (1)

Количество образовавшегося диэтилового эфира:

$$N_D = N_C \cdot \frac{\Phi_D}{\Phi_C}$$

$$N_D = 264,147 \cdot \frac{3}{95} = 8,341 \text{ кмоль/ч}$$

$$G_D = 8,341 \cdot 74,14 = 618,4 \text{ кг/ч}$$

Расход этилена:

$$N_{A_2} = N_D \cdot \frac{V_{A_2}}{V_D}$$

$$N_{A_2} = 8,341 \cdot \frac{2}{1} = 16,682 \text{ кмоль/ч}$$

$$G_{A_2} = 16,682 \cdot 28,06 = 468,1 \text{ кг/ч}$$

Расход воды:

$$N_{B_2} = N_D \cdot \frac{V_{B_2}}{V_D}$$

$$N_{B_2} = 8,341 \cdot \frac{1}{1} = 8,341 \text{ кмоль/ч}$$

$$G_{B_2} = 8,341 \cdot 18,02 = 150,3 \text{ кг/ч}$$

1.2.3 Побочная реакция (2)

Количество образовавшегося ацетальдегида:

$$N_E = N_C \cdot \frac{\Phi_E}{\Phi_C}$$

$$N_E = 264,147 \cdot \frac{2}{95} = 5,561 \text{ кмоль/ч}$$

$$G_E = 5,561 \cdot 44,06 = 245,0 \text{ кг/ч}$$

Расход этилена:

$$N_{A_3} = N_E \cdot \frac{V_{A_3}}{V_E}$$

$$N_{A_3} = 5,561 \cdot \frac{1}{1} = 5,561 \text{ кмоль/ч}$$

$$G_3 = 5,561 \cdot 28,06 = 156,0 \text{ кг/ч}$$

Расход воды:

$$N_{B_3} = N_E \cdot \frac{V_{B_3}}{V_E}$$

$$N_{B_3} = 5,561 \cdot \frac{1}{1} = 5,561 \text{ кмоль/ч}$$

$$G_{B_3} = 5,561 \cdot 18,02 = 100,2 \text{ кг/ч}$$

Количество образовавшегося водорода:

$$N_F = N_E \cdot \frac{V_F}{V_E}$$

$$N_F = 5,561 \cdot \frac{1}{1} = 5,561 \text{ кмоль/ч}$$

$$G_F = 5,561 \cdot 2,02 = 11,2 \text{ кг/ч}$$

1.2.4 Расход сырья

Количество прореагировавшего этилена:

$$N_A = N_{Ai}$$

$$N_A = 264,147 + 16,682 + 5,561 = 286,39 \text{ кмоль/ч}$$

$$G_A = 286,39 \cdot 28,06 = 8036,1 \text{ кг/ч}$$

Расчет количества этилена с учетом степени превращения:

$$N_A = \frac{N_A'}{x}$$

$$N_A = \frac{286,390}{0,05} = 5727,800 \text{ кмоль/ч}$$

$$G_A = 5727,8 \cdot 28,06 = 160722,1 \text{ кг/ч}$$

Расчет количества технического этилена:

$$N_{A_{\text{техн}}} = \frac{N_A}{\varphi}$$

$$N_{A_{\text{техн}}} = \frac{5727,800}{0,97} = 5904,948 \text{ кмоль/ч}$$

в том числе примесей:

$$N_{\text{прим}} = \varphi \cdot N_{A_{\text{техн}}}$$

$$N_{\text{этан}} = 0,03 \cdot 5904,948 = 177,148 \text{ кмоль/ч}$$

$$G_{\text{этан}} = 177,148 \cdot 30,08 = 5328,6 \text{ кг/ч}$$

Количество прореагировавшей воды:

$$N_B' = N_{B_i}$$

$$N_B' = 264,147 + 8,341 + 5,561 = 278,049 \text{ кмоль/ч}$$

$$G_B' = 278,049 \cdot 18,02 = 5010,4 \text{ кг/ч}$$

Расчет количества воды исходя из мольного соотношения:

$$N_B = 0,7 \cdot N_A$$

$$N_B = 0,7 \cdot 5727,800 = 4009,460 \text{ кмоль/ч}$$

$$G_B = 4009,46 \cdot 18,02 = 72250,5 \text{ кг/ч}$$

1.2.5 Расчет непрореагировавшего сырья

Количество непрореагировавшего этилена:

$$N_A'' = N_A - N_A'$$

$$N_A'' = 5727,800 - 286,390 = 5441,410 \text{ кмоль/ч}$$

$$G_A'' = 5441,41 \cdot 28,06 = 152686,0 \text{ кг/ч}$$

Количество непрореагировавшего водяного пара:

$$N_B'' = N_B - N_B'$$

$$N_B'' = 4009,460 - 278,049 = 3731,411 \text{ кмоль/ч}$$

$$G_B'' = 3731,411 \cdot 18,02 = 67240,1 \text{ кг/ч}$$

Результаты расчетов сведены в таблицу материального баланса 6

Таблица 6 - Материальный баланс стадии гидратации этилена

ПРИХОД					РАСХОД				
Вещество	кг/ч	% масс.	кмоль/ч	% мол.	Вещество	кг/ч	% масс.	кмоль/ч	% мол.
1. Этилен, в т.ч.	166050,7	100	5904,948	100	1. Реакционный газ, в т.ч.	238301,2	100	9633,579	100
этилен	160722,1	96,79	5727,800	97,00	этанол	12171,9	5,11	264,147	2,74
этан	5328,6	3,21	177,148	3,00	диэтиловый эфир	618,4	0,26	8,341	0,09
2. Водяной пар	72250,5	100	4009,460	100	ацетальдегид	245,0	0,10	5,561	0,06
					водород	11,2	0,00	5,561	0,06
					этилен	152686,0	64,07	5441,410	56,48
					этан	5328,6	2,24	177,148	1,84
					водяной пар	67240,1	28,22	3731,411	38,73
ИТОГО	238301,2	100	9914,408	100	ИТОГО	238301,2	100	9633,579	100

1.3 Конструкционные размеры гидрататора

Этилен на входе в реактор – 5904,948 кмоль/ч (166050,7 кг/ч)

Водяной пар на входе в реактор – 4009,460 кмоль/ч (72250,5 кг/ч)

Объем газообразного сырья V_1 :

$$\frac{P_0 V_0}{T_0} = \frac{P_1 V_1}{T_1} \rightarrow V_1 = \frac{V_0 P_0 T_1}{P_1 T_0}$$

$$V_1 = \frac{5904,948 + 4009,460 \cdot 22,4 \cdot 0,101 \cdot 553}{7 \cdot 273} = 6491 \text{ м}^3 \text{ ч}$$

Объем реактора V_R :

$$V_R = V_1 \cdot \tau$$

где τ - среднее фиктивное время пребывания паров реакционной смеси в реакторе. Принимаем $\tau=19$ с, тогда

$$V_R = \frac{6491 \cdot 19}{3600} = 34,3 \text{ м}^3$$

Примем среднюю фиктивную скорость 0.5 м/с. Тогда

$$S = \frac{V_1}{u} = \frac{6491}{0,5 \cdot 3600} = 3,61 \text{ м}^2$$

$$D = \frac{4 \cdot S}{\pi} = \frac{4 \cdot 3,61}{3,14} = 2,1 \text{ м}$$

Длина реактора

$$L = \frac{V_R}{S} = \frac{34,3}{3,61} = 9,5 \text{ м}$$

2 Тепловой баланс

2.1 Исходные данные для расчета теплового баланса:

Реагенты попадают в гидратор при температуре синтеза.

Температура подачи сырья – 280 °С (553 К);

Режим адиабатический. Потери тепла принимаем 1,0 % от прихода

Таблица 7 - Исходные данные для составления теплового баланса

Вещество	N _i , кмоль/ч	N _j , кмоль/ч	ΔH _{f,298} , кДж/моль	C _p = f(T)			
				a	в·10 ³	с·10 ⁶	с'·10 ⁻⁵
этилен	5727,800	5441,410	52,28	4,196	154,59	- 81,09	-----
этан	177,148	177,148	- 84,67	4,494	182,26	-74,86	-----
вода	4009,460	3731,411	- 241,84	30,00	10,71	-----	0,33
этанол	-----	264,147	- 253,3	19,07	212,7	- 108,6	
диэтиловый эфир	-----	8,341	- 279,4	34,28	312,8	- 65,23	
ацетальдегид	-----	5,561	- 166,0	13,00	153,5	- 53,7	
водород	-----	5,561	0	27,28	3,26	-----	0,502

$$Q_{\text{прих}} = Q_{\text{расх}}$$

$$Q_{\text{исх.в-в}} \pm Q_{\text{ф.п}} \pm Q_p = Q_{\text{прод}} + Q_{\text{нагр}} \pm \Delta Q + Q_{\text{потерь}}$$

$$Q_{\text{C}_2\text{H}_4} + Q_{\text{C}_2\text{H}_6} + Q_{\text{H}_2\text{O}} \pm Q_{\text{ф.п}} \pm Q_p$$

$$= Q_{\text{C}_2\text{H}_4} + Q_{\text{C}_2\text{H}_6} + Q_{\text{H}_2\text{O}} + Q_{\text{этанол}} + Q_{\text{ДЭЭ}} + Q_{\text{ацетальд}} + Q_{\text{H}_2} + Q_{\text{нагр}} \\ \pm \Delta Q + Q_{\text{потерь}}$$

$$C_{p_{\text{орг}}} = a + b \cdot T + c \cdot T^2$$

$$C_{p_{\text{неорг}}} = a + b \cdot T + \frac{c}{T^2}$$

2.2 Приход

Рассчитаем теплоемкости исходных веществ при 553 К:

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

$$C_{pC_2H_6} = 4,494 + 182,26 \cdot 10^{-3} \cdot 553 - 74,86 \cdot 10^{-6} \cdot 553^2$$

$$= 82,39 \text{ кДж}/(\text{кмоль} \cdot \text{K})$$

$$C_{pH_2O} = 30,00 + 3,26 \cdot 10^{-3} \cdot 55 + 0,502 \cdot 10^{-5} \cdot 553^{-2} = 36,03 \text{ кДж}/(\text{кмоль} \cdot \text{K})$$

Рассчитаем тепло, приносимое с исходными веществами

$$Q_{исх} = N_i \cdot C_{p_i} \cdot T_{нач}$$

$$Q_{исх.в-в} = \frac{(64,89 \cdot 5727,800 + 82,39 \cdot 177,148 + 36,03 \cdot 4009,460) \cdot 10^3 \cdot 553}{3600}$$

$$= 81523518 \text{ Вт}$$

Рассчитаем тепло, выделяющееся при протекании основной и побочных реакций:

$$Q_p = - \Delta H_{r,T}^0 \cdot N_j$$

Тепловой эффект реакций находим по закону Гесса:

$$\Delta H_{298}^0 = \sum_{j=1}^m (\vartheta_j \cdot \Delta H_j)_{кон} - \sum_{j=1}^m (\vartheta_j \cdot \Delta H_j)_{исх}$$

$$\Delta H_T = \Delta H_{298}^0 + \Delta a \cdot T - 298 + \Delta b \cdot \frac{T^2 \cdot 298^2}{2} + \Delta c \cdot \frac{T^3 - 298^3}{3} - \Delta c' \cdot \frac{1}{T - 298}$$

Поправочные коэффициенты:

$$\Delta a = \sum_{j=1}^m (\vartheta_j \cdot \Delta a_j)_{кон} - \sum_{j=1}^m (\vartheta_j \cdot \Delta a_j)_{исх}$$

$$\Delta b = \sum_{j=1}^m (\vartheta_j \cdot \Delta b_j)_{кон} - \sum_{j=1}^m (\vartheta_j \cdot \Delta b_j)_{исх}$$

$$\Delta c = \sum_{j=1}^m (\vartheta_j \cdot \Delta c_j)_{кон} - \sum_{j=1}^m (\vartheta_j \cdot \Delta c_j)_{исх}$$

Основная реакция:

$$\Delta H_{298}^0 = -253,3 - 52,28 + 241,84 = -63,74 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta a = 19,07 - 4,196 - 30,00 = -15,126 \text{ Дж/моль}$$

$$\Delta b \cdot 10^3 = 212,7 - 154,59 - 10,71 = 47,4 \text{ Дж/моль}$$

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

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

$$\begin{aligned} \Delta H_{T_{\text{осн}}} = & -63740 - 15,126 \cdot 553 - 298 + 47,4 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{553^2 - 298^2}{2} - 27,51 \cdot \\ & \cdot 10^{-6} \cdot \frac{553^3 - 298^3}{3} + 0,33 \cdot 10^5 \cdot \frac{1}{553 - 298} = -63802 \text{ Дж/моль} \end{aligned}$$

Тепловой эффект реакции гидратации этилена при стандартных условиях составляет -45760 Дж/моль, что свидетельствует о его увеличении при увеличении температуры.

Побочная реакция (1)

$$\Delta H_{298}^0 = -279,4 - 2 \cdot 52,28 + 241,84 = -142,12 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta a_{34,28} - 2 \cdot 4,196 - 30,00 = -4,112 \text{ Дж/моль}$$

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

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

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

$$\begin{aligned} \Delta H_{T_{\text{поб1}}} = & -142120 - 4,112 \cdot 553 - 298 + 7,09 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{553^2 - 298^2}{2} + 96,95 \cdot \\ & \cdot 10^{-6} \cdot \frac{553^3 - 298^3}{3} + 0,33 \cdot 10^5 \cdot \frac{1}{553 - 298} = -139234 \text{ Дж/моль} \end{aligned}$$

Побочная реакция (2)

$$\Delta H_{298}^0 = -166,0 - 52,28 + 241,84 = 23,56 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta a = 13,00 - 4,196 - 30,00 = -21,196 \text{ Дж/моль}$$

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

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

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

$$\begin{aligned} \Delta H_{T_{\text{поб2}}} = & 23560 - 21,196 \cdot 553 - 298 + 11,8 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{553^2 - 298^2}{2} + 27,39 \cdot \\ & \cdot 10^{-6} \cdot \frac{553^3 - 298^3}{3} + 0,33 \cdot 10^5 \cdot \frac{1}{553 - 298} = 20870 \text{ Дж/моль} \end{aligned}$$

$$Q_p = \frac{(\Delta H_{T_{\text{осн}}} \cdot N_{j_{\text{этанол}}} + \Delta H_{T_{\text{поб1}}} \cdot N_{j_{\text{ДЭЭ}}} + \Delta H_{T_{\text{поб2}}} \cdot N_{j_{\text{ацетальд}}}) \cdot 10^3}{3600}$$

$$Q_p = \frac{(-63802 \cdot 264,147 - 139234 \cdot 8,341 + 20870 \cdot 5,561) \cdot 10^3}{3600} =$$

$$= -17898398 \text{ Вт}$$

Теплота фазовых переходов не будет учитываться, так как в данном процессе вещества не претерпевают таких превращений, $Q_{ф.п.} = 0$.

$$Q_{прих} = Q_{исх.в-в} \pm Q_p$$

$$Q_{прих} = 81523518 + 17898398 = 99421916 \text{ Вт}$$

2.3 Расход

$$Q_{расх} = Q_{прод} + Q_{нагр} + Q_{потерь} + \Delta Q$$

Рассчитаем теплоемкости конечных веществ при 553 К:

$$C_{pC_2H_4} = 4,196 + 154,59 \cdot 10^{-3} \cdot 553 - 81,09 \cdot 10^{-6} \cdot 553^2 =$$

$$= 64,89 \text{ кДж/(кмоль} \cdot \text{К)}$$

$$C_{pC_2H_6} = 4,196 + 182,26 \cdot 10^{-3} \cdot 553 - 74,86 \cdot 10^{-6} \cdot 553^2 =$$

$$= 82,39 \text{ кДж/(кмоль} \cdot \text{К)}$$

$$C_{pH_2O} = 30,00 + 3,26 \cdot 10^{-3} \cdot 553 + 0,502 \cdot 10^{-5} \cdot 553^{-2} =$$

$$= 36,03 \text{ кДж/(кмоль} \cdot \text{К)}$$

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

$$= 103,48 \text{ кДж/(кмоль} \cdot \text{К)}$$

$$C_{p\text{дээ}} = 34,28 + 312,8 \cdot 10^{-3} \cdot 553 - 65,23 \cdot 10^{-6} \cdot 553^2 =$$

$$= 187,31 \text{ кДж/(кмоль} \cdot \text{К)}$$

$$C_{p\text{ацетальд}} = 13,00 + 153,5 \cdot 10^{-3} \cdot 553 - 53,7 \cdot 10^{-6} \cdot 553^2 =$$

$$= 81,46 \text{ кДж/(кмоль} \cdot \text{К)}$$

$$C_{pH_2} = 27,28 + 3,26 \cdot 10^{-3} \cdot 553 + 0,502 \cdot 10^{-5} \cdot 553^{-2} =$$

$$= 29,25 \text{ кДж/(кмоль} \cdot \text{К)}$$

Рассчитаем тепло, уносимое реакционным газом:

$$Q_{прод} = N_j \cdot C_{p_j} \cdot T_{кон}$$

$$Q_{\text{прод}} = (64,89 \cdot 5441,410 + 82,39 \cdot 177,148 + 36,03 \cdot 3731,411 + 103,48 \cdot 264,147 + 187,31 \cdot 8,341 + 81,46 \cdot 5,561 + 29,25 \cdot 5,561 \cdot 10^3 \cdot 553) / 3600 = 81663538 \text{ Вт}$$

Теплота нагрева не учитывается, так как вещества приходят при температуре реакции, $Q_{\text{нагр.}} = 0$.

$$T_2 - T_1 = 553 - 323 = 230 \text{ К}$$

Расчет теплоты потерь:

$$Q_{\text{потерь}} = Q_{\text{прих}} \cdot 0,01$$

$$Q_{\text{потерь}} = 99421916 \cdot 0,01 = 994219 \text{ Вт}$$

$$Q_{\text{расх}} = 81663538 + 994219 = 82657757 \text{ Вт}$$

Расчет теплоты, пошедшей на адиабатическое нагревание:

$$\Delta Q = Q_{\text{прих}} - Q_{\text{расх}}$$

$$\Delta Q = 99421916 - 82657757 = 16764159 \text{ Вт}$$

Полученные результаты сведены в таблицу 8.

Таблица 8 – Тепловая стадия гидратации этилена.

Приход			Расход		
Тепловой поток	Вт	%	Тепловой поток	Вт	%
$Q_{\text{исх}}$	81523518	82,00	$Q_{\text{кон}}$	81663538	82,14
$Q_{\text{Г(экзо)}}$	17898398	18,00	$Q_{\text{нагр.}}$	0	0,00
$Q_{\text{ф.п.}}$	0	0,00	$Q_{\text{потерь}}$	994219	1,00
			ΔQ	16764159	16,86
Итого:	99421916	100	Итого:	99421916	100

Определение тепловой нагрузки

Целью теплового расчета является определение необходимой поверхности теплопередачи, которая определяется из основного уравнения теплопередачи:

$$F = \frac{Q}{K \cdot \Delta t_{\text{ср}}}$$

где $\Delta t_{\text{ср}}$ – средняя разность температур потоков теплоносителей, °С.

Исходя из значений расхода и температур исходного раствора, определяем тепловую нагрузку:

$$Q = G_n \cdot c_n \cdot (t_{2к} - t_{2н})$$

На основании теплового баланса определяем расход второго теплоносителя. Охлаждающим теплоносителем является насыщенный вода:

$$G_2 = 1,05 \cdot \frac{347914}{2207 \cdot 10^3 \cdot 3,75} = 0,169 \text{ кг/с}$$

3 Определение средней разности температур теплоносителей

Раствор охлаждаем от начальной температуры $t_{2н} = 280 \text{ }^{\circ}\text{C}$ до температуры $t_{2к} = 50 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Движущей силой при теплообмене является разность температур. Чаще всего температура теплоносителя изменяется по длине теплообменника, поэтому рассчитываем среднюю разность температур, которая зависит от схемы движения теплоносителей:

$$t_{1н} = 280 \rightarrow t_{1к} = 116$$

$$t_{2к} = 50 \leftarrow t_{2н} = 280$$

По схеме рассчитываем разность температур на концах теплообменника:

$$\Delta t = t_{1н} - t_{2к}$$

$$\Delta t = t_{1к} - t_{2н}$$

и определяем отношение большей разности температур Δt_6 к меньшей Δt_m :

$$\Delta t_m = 116 - 50 = 66 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$\Delta t_6 = 280 - 50 = 230 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

Расчет средней разности температур осуществляем по средне логарифмической зависимости:

$$\Delta t_{cp} = \frac{\Delta t_6 - \Delta t_m}{\ln \frac{\Delta t_6}{\Delta t_m}}$$

$$\Delta t_{cp} = \frac{230 - 66}{\ln \frac{230}{66}} = 131 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

Решение вопроса об использовании определенного вида теплоносителя в трубном пространстве, обусловлено его температурой, давлением, способностью загрязнять поверхности теплообмена и вызывать коррозию, расходом и некоторыми другими параметрами.

Определение оверхности теплообмена и выбор теплообменника

Проводим расчет поверхности теплопередачи. Для заданных теплоносителей принимаем минимальное значение коэффициента

теплопередачи K , соответствующее турбулентному течению: $K_{\text{оп}} = 800 \text{ Вт/(м}^2 \cdot \text{К)}$. При этом значение поверхности теплообмена составит:

$$F = \frac{94434}{80 \cdot 131} = 7,2 \text{ м}^2$$

На основе полученного значения F выбираем теплообменник:

Наружный диаметр кожуха – D , мм	325
Внутренний диаметр труб – d , мм	16
Толщина стенки труб – мм	2
Проходное сечение трубного пространства, м^2	$2 \cdot 10^{-2}$
Проходное сечение межтрубного пространства – S_m , м^2	2,0
Число ходов	1
Общее число труб, шт.	100

4 Загрузка катализатора

В результате многолетних исследовательских работ и опыта эксплуатации промышленных установок сформировались следующие оптимальные параметры процесса прямой гидратации этилена указанные в таблице 9.

Таблица 9 - параметры процесса прямой гидратации этилена

Наименование показателя	Единица измерения	Норма
1	2	3
Температура	°С	285-300
Давление	атм.	80
Объемная скорость по этилену	ч ⁻¹	2200-2400
Молярное отношение $H_2O : C_2H_4$	-	0,7-0,9
Концентрация этилена в циркуляционном газе	%	85
Концентрация этилена в свежем газе	%	96

Наибольшее влияние на показатели процесса получения этилового спирта оказывает качество используемого катализатора, а также его срок эксплуатации.

Промышленный фосфорнокислотный катализатор после снижения активности примерно на 15—20% подвергается регенерации. Для этого отработанный катализатор промывают, прокаливают с целью выжига отложившихся полимеров и углерода и затем пропитывают раствором фосфорной кислоты.

Процесс прямой гидратации этилена в этиловый спирт характеризуется следующими расходными показателями на 1 тонну спирта (без учета затрат на производство этилена) указанные в таблице 10.

Таблица 10 - Расходными показателями на 1 тонну спирта

Вещество	Единица измерения	Норма
1	2	3
Этилен	т	0,685
Фосфорная кислота	кг	5,6
Едкий натр (42%)	кг	16,0
Электроэнергия	кВт-ч	400

Продолжение таблицы 10

1	2	3
Пар	Мкал	7,5
Вода	м ³	250

По исходным данным известно:

- 1 Под влиянием физико-химических факторов в процессе работы активность катализатора снижается, через 400-600 часов составляет 60 - 70 % от первоначальной (далее катализатор перегружают);
- 2 Соотношение вода/этилен на входе в реактор, мольные доли: 0,7/1;
- 3 Часовая производительность по этанолу с учетом потерь:

$$G_C = 264,147 \cdot 46,08 = 12171,9 \text{ кг/ч (12,1719 т/ч);}$$

- 4 Расход этилена:

$$G_{A1} = 264,147 \cdot 28,06 = 7412,0 \text{ кг/ч (7,4120 т/ч);}$$

Масса этилена, которая расходуется на получение 1 тонны этанола (с учетом расхода на образование побочных продуктов):

$$m_{C_2H_4} = \frac{G_{A1}}{G_C}$$

$$\frac{7,4120 \text{ т/час}}{12,1719 \text{ т/час}} = 0,6089 \text{ т}$$

Масса чистой фосфорной кислоты, необходимой для получения 12,1719 тонн этанола, который по условию расчета получают за час работы установки. Поскольку для получения 1-й тонны спирта в среднем необходимо 5,6 кг фосфорной кислоты, то:

$$12,1719 \cdot 5,6 = 68,1626 \text{ кг}$$

Масса исходного раствора фосфорной кислоты, который будет использоваться для приготовления катализатора:

$$m_{p - pa} = \frac{m(p - va)}{W(\%)}$$

$$m_{p - pa} = \frac{68,1626}{65} = 1,0486 \text{ кг}$$

Масса катализатора, для получения с учетом того, что свободной фосфорной кислоты в нем по массе 40%:

$$\frac{68,1626}{x} = \frac{40\%}{100\%}$$

$x = 170,4065$ кг - масса катализатора для получения 1-й тонны спирта.

Загрузка катализатора в реактор. Насыпная плотность катализатора $0,85 \text{ г/см}^3$, или 850 кг/м^3 . Диаметр реактора - 9,5 м. Радиус – 2,1 м. Реактор заполняется катализатором на высоту 7 м.

Объем, который занимает катализатор в реакторе:

$$V = \pi \cdot r^2 \cdot h$$

$$V = 3,14 \cdot 2,1^2 \cdot 7 = 96,9318 \text{ м}^3$$

С учетом этого масса загружаемого катализатора:

$$m = \rho \cdot V$$

$$m = 815 \cdot 96,9318 = 78999,417 (\approx 79 \text{ т})$$

Унос кислоты при среднем давлении в нижней части реактора ($P_{\text{ср}} = 66 \text{ кг/см}^2$) можно рассчитать по уравнению:

$$G = 7,8 + 3,3 \cdot n - 2,02 + 0,091 \cdot (t - 296)$$

где, G – унос кислоты, кг/ч;

n – мольная скорость подачи реагентов в реактор, моль/ч;

t – температура в нижней части реактора, °С.

Унос кислоты из реактора с учетом давления:

$$G_p = G \frac{66}{P}$$

где P – давление в кубе реактора, кг/см²

При гидратации этилена существует эффективный объем кислоты в реакторе. Это такой объем кислоты, выше которого скорость процесса (съем спирта с реактора) не зависит от уноса кислоты с катализатора.

Эффективный объем характеризует ту минимальную толщину жидкой кислотной пленки на поверхности пор носителя, при которой вся кислота участвует в актах катализа; дальнейшее уменьшение ее толщины снижает скорость катализа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе представлена оптимизированная технологическая схема прямой гидратации этилена с получением этанола в присутствии гетерополикислотного катализатора.

Представлены сравнительные характеристики применяемых и предлагаемых катализаторов прямой гидратации.

Приведен полный расчет материального и теплового баланса процесса гидратации этилена.

Выполнен технологический расчет гидрататора.

Приведены характеристики исходного сырья, готовой продукции, а также вспомогательных материалов.

Представлена характеристика производства по взрыво- и пожароопасности.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Лебедев Н. Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза : Учебник для вузов. 4–е изд., перераб. и доп. М. : Химия, 1988 г. 592 с.
2. Тимофеев В. С., Серафинов Л. А. Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза : учеб. пособие для вузов. 2-е изд., М. : 2003г., 536 с. (Высшая школа).
3. Огородников С. К. Справочник нефтехимика. Том 1. Л. : Химия, 1978. 496 с.
4. Адельсон С. В., Вишнякова Т. П., Паушкин Я. М. Технология нефтехимического синтеза : учебник для вузов. 2-е изд., М. : Химия, 1985. 608 с.
5. Мухлёнов И. П. Справочник: расчёты химико-технологических процессов. Л. : Химия, 1976. 304 с.
6. Юкельсон И. Ю. Технология основного органического синтеза. М. : Химия, 1968. 848 с.
7. Исмаилова Х. Д., Сафарова Г. Э. Характеристика и получение этилового спирта в производстве // Молодой ученый. 2016. №6. С. 28-31.
8. Кононова Г. Н., Сафонов В. В. Производство этилового спирта прямой гидратацией этилена : учеб. пособие. 3-е Изд., перераб. М. : МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 2006. 26 с.
9. Руководящий документ. РД 16.407-89 Электрооборудование взрывозащищенное (2000).
10. Валакин В. П. Получение синтетического этилового спирта. М. : «Химия», 1976. 104 с.
11. Сафаров А. Р. Расчет материального баланса прямой гидратации этилена и конструкционных размеров гидратора // KİMYA PROBLEMLƏRİ. 2015. № 3. С. 298 – 305.
12. Мищенко К. П., Равдель А. А. Краткий справочник физико-химических

- величин. Л. : Химия, 1974. 232 с.
13. Исмаилова Х. Д., Сафарова Г. Э. Характеристика и получение этилового спирта в производстве // Молодой ученый. 2016. №6. С. 28-31. URL: <https://moluch.ru/archive/110/27198/> (дата обращения: 07.06.2018).
 14. Производство этанола [Электронный ресурс]. URL: <https://studopedia.org/13-120842.html> (Дата обращения: 11.02.2018).
 15. Этанол [Электронный ресурс]. URL: <http://nado.znate.ru/%D0%AD%D1%82%D0%B0%D0%BD%D0%BE%D0%BB#link3> (Дата обращения: 11.02.2018).
 16. Википедия - свободная энциклопедия [Электронный ресурс]. URL: <https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%AD%D1%82%D0%B8%D0%BB%D0%B5%D0%BD> (Дата обращения: 11.02.2018).
 17. Обеспечение безопасности жизнедеятельности [Электронный ресурс]. URL: https://studwood.ru/1117959/matematika_himiya_fizika/obespechenie_bezopasnosti_zhiznedeyatelnosti (Дата обращения: 11.02.2018).
 18. Leading the U.S. Ethanol Industry [Электронный ресурс]. URL: <http://www.ethanolrfa.org/> (Дата обращения: 11.02.2018).
 19. Электронный фонд правовой и нормативно-технической документации [Электронный ресурс] : «Техэксперт». URL: <http://docs.cntd.ru/> (Дата обращения 11.02.2018).
 20. Патент РФ №2219156, дата подачи 24.03.1999, МПК C07C29/04, C07C31/08, C07C31/02, C07C27/00, B01J21/06, B01J23/30, B01J27/188.
 21. Патент РФ №2395487, дата подачи 08.09.2005, МПК C07C67/04, B01J21/08, B01J23/30, B01J35/10, B01J37/10, C07C69/14, B01J23/16, B01J27/188.
 22. Modeling direct ethylene hydration over zirconium tungsten catalyst: fundamental of ethanol production using the biggest global ethylene feeding pipeline in Iran / Roozbehani B., Moqadam S.I., Mirdrikvand M., Roshan A.C. // Energy and Environment Research. Vol.2. 2, pp.28-36 (2012).

23. Utilization of sugar refinery waste (molasses) for ethanol production using *Saccharomyces Cervicae* / O.A. Osunkoya, N.J. Okwudinka // American journal of scientific and industrial research. 2(4), pp.694-706. (2011).
24. Gas-phase direct hydration of ethylene over proton-exchanged zeolite catalysts at atmospheric pressure / M. Iwamoto, M. Tajima, S. Kacawa // Journal of catalysis. 101, pp.195-200 (1986).
25. Hydration of ethylene in the vapour phase over NAPO-5 and ZAPO-5 / C. Kannan, S.P. Elangovan, M. Palanichamy, V. Murugesan // Proc. Indian Acad. SO. (Chem. Sci.). Vol. 110. 5, pp. 491-497 (1998).
26. Momose H. Vapor-Phase Direct Hydration of Ethylene over Zirconium
27. Journal of catalysis Tungstate Catalyst / H. Momose, K. Kusumoto, Y. Izumi, Y. Mizutani. 77, pp.554-557 (1982).
28. Speight J. G. Chemical and process design handbook / J.G. Speight. - McGraw-Hill, 2002. 634 p.
29. 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).
30. Direct hydration of ethylene to ethanol: Pat US № 3686334, C07C29/04, (IPC1-7): C07C29/04, C07C29/08 / R. Britton; ESSO research and Eng. Co. 04/790831.