Сычева Оксана Игоревна. Разработка реакционно-ректификационного процесса получения этилацетата дегидрированием этанола;[Место защиты: ФГБОУ ВО «МИРЭА - Российский технологический университет»], 2021

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования «МИРЭА - Российский технологический университет»

РТУ МИРЭА

Сычева Оксана Игоревна

На правах рукописи



**РАЗРАБОТКА РЕАКЦИОННО-РЕКТИФИКАЦИОННОГО  
ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ЭТИЛАЦЕТАТА  
ДЕГИДРИРОВАНИЕМ ЭТАНОЛА**05.17.04 - Технология органических веществ

Диссертация

на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель д.т.н., профессор Писаренко Ю. А.

Москва 2021

**ОГЛАВЛЕНИЕ**

[ВВЕДЕНИЕ 4](#bookmark1)

1. [Обзор научной литературы 7](#bookmark16)
   1. [Общие сведения о сфере применения и свойствах этилацетата 7](#bookmark18)
   2. [Методы получения этилацетата 9](#bookmark23)
      1. [Получение из ацетальдегида 9](#bookmark24)
      2. [Этерификация уксусной кислоты этанолом 10](#bookmark27)
      3. [Дегидрирование этанола 12](#bookmark31)
   3. [Общие сведения о совмещенных процессах 24](#bookmark43)
      1. [Преимущества совмещенных процессов, алгоритм и методы их разработки 24](#bookmark45)
      2. [Аппаратурное оформление совмещенных реакционно-ректификационных процессов 28](#bookmark51)
   4. [Термодинамическая оценка процессов разделения 32](#bookmark59)

[Постановка задачи исследования 36](#bookmark61)

1. [Пилотные испытания катализатора получения этилацетата из этанола 39](#bookmark64)
   1. [Описание схемы пилотной установки 39](#bookmark66)
   2. [Результаты испытаний 41](#bookmark69)

[Выводы по разделу 2 44](#bookmark73)

1. [Подготовка исходных данных для моделирования процесса дегидрирования этанола 45](#bookmark75)
   1. [Моделирование фазового равновесия реакционной смеси 45](#bookmark77)
   2. Преобразование кинетической модели 48
   3. [Анализ структуры диаграммы дистилляции 53](#bookmark100)
   4. [Анализ статики 66](#bookmark112)

[Выводы по разделу 3 73](#bookmark124)

1. [Разработка и моделирование процесса получения этилацетата дегидрированием этанола 75](#bookmark135)
   1. [Моделирование рециркуляционной схемы получения этилацетата дегидрированием](#bookmark136)

этанола 75

* 1. [Оценка термодинамической эффективности процесса ректификации 82](#bookmark146)
  2. [Моделирование реакционно-ректификационного процесса и схемы получения этилацетата 87](#bookmark151)
  3. [Сравнение показателей традиционного и совмещенного процессов 99](#bookmark163)

[Выводы по разделу 4 103](#bookmark170)

[ЗАКЛЮЧЕНИЕ](#bookmark172)



[СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ 106](#bookmark174)

[СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ 108](#bookmark175)

[ПРИЛОЖЕНИЕ 1 118](#bookmark278)

[ПРИЛОЖЕНИЕ 2 127](#bookmark281)

[ПРИЛОЖЕНИЕ 3 139](#bookmark282)

**ВВЕДЕНИЕ**

**Актуальность темы исследования и степень её разработанности.** При совер­шенствовании действующих и создании новых технологий получения этилацетата - важ­ного продукта основного органического синтеза - перспективным направлением иссле­дований является поиск энергоэффективных способов организации процессов и альтер­нативных источников сырья. Использование этанола в качестве единственного сырья для процесса получения этилацетата методом дегидрирования делает данный процесс наибо­лее привлекательным для реализации на базе имеющихся предприятий по производству биоэтанола. Разработка непрерывного совмещенного реакционно-ректификационного процесса (далее НСРРП) является актуальной задачей, поскольку позволяет снизить экс­плуатационные и капитальные затраты, увеличить выход продукта, что способствует внедрению процесса в промышленность.

**Цель работы** состоит в разработке непрерывного совмещенного реакционно-рек­тификационного процесса получения этилацетата методом дегидрирования этанола, ха­рактеризующегося высоким уровнем энергосбережения.

Для достижения цели требуется решить **задачи**:

1. Провести пилотные испытания промышленного катализатора НТК-4 в длитель­ном непрерывном режиме.
2. На основе комплексных исследований кинетики и термодинамики химических реакций, фазовых равновесий жидкость-пар определить возможность организации НСРРП, оптимальный способ его реализации и предложить принципиальную технологи­ческую схему.
3. Разработать математические модели технологических систем, основанных на принципе рециркуляции (традиционной) и на принципе совмещения в программном па­кете Aspen Plus®, провести параметрическую оптимизацию систем и сравнить их

показатели.

**Научная новизна**

1. На основе анализа статики НСРРП выделено предельное стационарное состоя­ние, характеризующееся максимальным выходом этилацетата, установлен способ орга­низации совмещенного процесса и предложена принципиальная технологическая схема.
2. Экспериментально установлены побочные продукты процесса дегидрирования этанола в этилацетат на катализаторе НТК-4. Предложены химические реакции, приводя­щие к их образованию.
3. Определены параметры кинетической модели для обратных реакций процесса и для реакций образования побочных продуктов.
4. С использованием метода ориентированных графов построена структурная мат­рица диаграммы дистилляции семикомпонентной реакционной смеси, определены взаи­мосвязи между особыми точками, установлена структура сепаратрических многообразий, накладывающих ограничения на процесс ректификации.
5. Предложено выражение для расчета работы разделения, на основании которого определены оптимальные статические параметры НСРРП получения этилацетата.

**Практическая значимость**

1. Проведены испытания промышленного катализатора дегидрирования этанола в этилацетат на длительность в непрерывном режиме на пилотной установке, показана ста­бильная работа катализатора в различных режимах в течение 1250 часов. Катализатор мо­жет быть применен на промышленной установке, в том числе при организации НСРРП.
2. Разработан реакционно-ректификационный процесс получения этилацетата де­гидрированием этанола, обеспечивающий конверсию сырья 99,15% и выход продукта 93,19%. Показано, что в сравнении с традиционной схемой НСРРП характеризуется мень­шим количеством единиц оборудования и снижением общих энергозатрат в 5,2 раза.

**Объекты исследования**

Процесс получения этилацетата методом дегидрирования этанола, реализуемый в виде НСРРП; семикомпонентная реакционная система; технологическая схема процесса.

**Методология и методы исследования**

Термодинамико-топологический анализ (ТТА) фазовых диаграмм, анализ статики РРП, элементы теории графов, термодинамическая оценка процессов разделения. Мате­матическое моделирование с использованием лицензионного программного комплекса Aspen Plus V.9®. Хроматографический метод анализа.

**Положения, выносимые на защиту**

Технологическая схема НСРРП получения этилацетата дегидрированием этанола. Результаты сравнения показателей совмещенного и рециркуляционного процессов полу­чения этилацетата. Доказанная эффективность и целесообразность реализации процесса в виде совмещенного.

**Апробация работы**

Отдельные разделы диссертационной работы докладывались на XVI Международ­ной научно-технической конференции «Наукоемкие химические технологии - 2016» (г. Москва, 2016); XIX Международной научно-практической конференции «Химия и хими­ческая технология в XXI веке» (г. Томск, 2018 г.); Международной научно-практической конференции «Современные научные исследования и разработки» (г. Прага, 2021 г.).

**Публикации**

Материалы диссертации представлены в 7 печатных работах: 4 научные статьи в рецензируемых журналах, включённых в перечень ВАК, в том числе 3 статьи в журналах, входящих в международные системы цитирования Web of Science и Scopus; 3 работы в виде материалов научных конференций.

**Структура и объем диссертации**

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, списка литературы из 120 наименований, приложений. Работа изложена на 139 страницах, содержит 48 рисун­ков, 50 таблиц.

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Проведены испытания промышленного катализатора получения этилацетата НТК-4 на пилотной установке в течение 1250 ч. Катализатор показал стабильную работу с сохранением основных показателей. Определены побочные продукты и предложены ре­акции их образования, протекающие в условиях процесса дегидрирования этанола в эти­лацетат на катализаторе НТК-4.

Выполнено моделирование фазового равновесия, определены особые точки иссле­дуемой смеси: семь индивидуальных компонентов, девять бинарных азеотропов и пять трехкомпонентных, и проанализированы их взаимосвязи между собой. Выполнен пере­ход к методу орграфов и построена структурная матрица исследуемой смеси. Преобразо­ванием матрицы выделены три области ректификации и установлены сепаратрические многообразия, разделяющие их.

Определены параметры кинетической модели: предэкспоненциальные множители и энергии активации для обратных реакций и кинетические параметры побочных реак­ций. Выполнена проверка адекватности кинетической модели, рассчитана технологиче­ская схема рециркуляционного процесса с показателями: конверсия этанола -50,85% выход этилацетата - 92,08%.

Проведен анализ статики, определено предельное стационарное состояние, обеспе­чивающее максимальный выход этилацетата. Предложена принципиальная технологиче­ская схема НСРРП его реализующая.

Смоделирован НСРРП, состоящий из двух колонн. Первая - реакционно-ректифи­кационная, работающая при давлении 20 атм., где со 2-ой по 5-ю тарелки располагается катализатор. Вторая колонна ректификационная, работающая при давлении 1 атм. Про­ведена параметрическая оптимизация технологической системы, в том числе с использо­ванием предложенного выражения для работы разделения. Основные показатели про­цесса: конверсия этанола - 99,15%, выход этилацетата - 93,19%.

Проведено сравнение традиционного рециркуляционного и совмещенного процес­сов получения этилацетата по затратам энергии, затратам энергоносителей и вспомога­тельных ресурсов. Для совмещенного процесса количество единиц оборудования меньше: 13 против 16, общие затраты энергии ниже: 612,5 кВт против 3206,7 кВт.

В результате исследования разработан совмещенный реакционно-ректификацион­ный процесс получения этилацетата методом дегидрирования этанола, характеризую­щийся высоким уровнем энергосбережения.