**Ефремов Данил Львович. Разработка реакционно-ректификационного процесса регенерации этилацетата : диссертация ... кандидата технических наук : 05.17.04.- Москва, 2001.- 229 с.: ил. РГБ ОД, 61 02-5/462-X**

**МОСКОВСКАЯ ГОСУДАРСТВЕННАЯ АКАДЕМИЯ ТОНКОЙ
ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ ИМЕНИ М. В. ЛОМОНОСОВА**

*на правах рукописи*

Ефр емов Данил Львович

**РАЗРАБОТКА**

**РЕАКЦИОННО-РЕКТИФИКАЦИОННОГО ПРОЦЕССА
РЕГЕНЕРАЦИИ ЭТИПАЦЕТАТА**

1. **технология органических веществ**

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Научный руководитель: доктор технических наук, доцент **Ю. А. Писаренко**

**МОСКВА 2001**

*Содержание*

**СОДЕРЖАНИЕ**

[ВВЕДЕНИЕ 6](#bookmark6)

[ОСНОВНЫЕ ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ 8](#bookmark9)

1. [ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР И](#bookmark13)
	1. [Методы получения этилацетата ' 11](#bookmark16)
		1. [Реакция Тищенко 12](#bookmark14)
		2. [Взаимодействие уксусной кислоты с этиленом 14](#bookmark15)
			1. Жидкофазный процесс 14
			2. Парофазный процесс 15
		3. [Процессы на основе уксусного ангидрида 16](#bookmark18)
		4. [Реакция этерификации ^ 18](#bookmark20)
			1. Жидкофазные процессы'.'" '\* ' ' 18
			2. Парофазные процессы 24
			3. Реакционно-массообменные процессы 28
	2. [Методы регенерации этилацетата 32](#bookmark28)
		1. [Азеотропная ректификация 33](#bookmark22)
		2. [Экстрактивная ректификация 39](#bookmark25)
		3. [Регенерация этилацетата в производстве витамина *Е* 42](#bookmark29)
	3. Совместное получение уксусной кислоты и уксусного ангидрида 46
	4. [Современные методы исследования совмещённых процессов 49](#bookmark34)
		1. [Методы качественного исследования 57](#bookmark40)
			1. [Анализ статики с нелокализованной реакционной зоной 57](#bookmark97)
			2. [Анализ статики с локализованной реакционной зоной 63](#bookmark98)
			3. Анализ статики с несколькими химическими реакциями 68
		2. [Методы математического моделирования 70](#bookmark48)
2. [ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РЕАКЦИОННОЙ СИСТЕМЫ РЕГЕНЕРАЦИИ ЭТИЛАЦЕТАТА 77](#bookmark50)
	1. [Описание и расчёт фазового равновесия 79](#bookmark54)
		1. [Фазовое равновесие жидкость-пар в бинарных составляющих 80](#bookmark51)
			1. Вода—уксусная кислота 84
			2. Уксусная кислота—уксусный ангидрид 84
			3. Этанол—вода 84

2.1.14. Этанол—уксусная кислота 85

1. Этилацетат—вода 85
2. Этилацетат—уксусная кислота 86
3. Этанол—этилацетат 86
4. Этилацетат—уксусный ангидрид 86
5. Вода—уксусный ангидрид ‘ 87
6. Уксусный ангидрид—этанол 87
	* 1. Фазовое равновесие жидкость-жидкость в бинарных

составляющих 89

* + - 1. Этилацетат—вода 90
			2. Вода—уксусный ангидрид 90
		1. [Фазовое равновесие в многокомпонентных составляющих 91](#bookmark61)
			1. Этанол—вода—этилацетат 91
			2. Вода—этилацетат—уксусная кислота 92
			3. Этанол—вода—этилацетат—уксусная кислота 93
1. Анализ структуры диаграммы дистилляционных линий в системе этилацетат—этанол—вода—уксусная кислота—уксусный ангидрид 93
2. Исследование влияния уксусной кислоты и уксусного ангидрида

на изменение относительной летучести этилацетата 101

* 1. Исследование химического равновесия 105
	2. [Исследование кинетики 110](#bookmark70)

*Содержание*

1. АНАЛИЗ СТАТИКИ РЕАКЦИОННО-РЕКТИФИКАЦИОННОГО

[ПРОЦЕССА РЕГЕНЕРАЦИИ ЭТИЛАЦЕТАТА 123](#bookmark94)

* 1. [Анализ статики с нелокализованной реакционной зоной 124](#bookmark95)
		1. [Описание процедуры анализа статики 124](#bookmark91)
		2. [Описание алгоритма 128](#bookmark93)
		3. [Анализ статики для процесса регенерации этилацетата 131](#bookmark96)
			1. Первое получёткое разделение 132
			2. Второе получёткое разделение 137
			3. Промежуточные разделения 140
	2. [Анализ статики с локализованной реакционной зоной 141](#bookmark90)
		1. [Описание процедуры анализа статики 142](#bookmark99)
		2. [Анализ статики для процесса регенерации этилацетата 146](#bookmark105)
			1. Первое заданное разделение 147
			2. Второе заданное разделение 155
			3. Промежуточные разделения 158
1. РАСЧЁТ РЕАКЦИОННО-РЕКТИФИКАЦИОННОГО ПРОЦЕССА

РЕГЕНЕРАЦИИ ЭТИЛАЦЕТАТА 164

* 1. [Поиск оптимальных значений рабочих параметров процесса 166](#bookmark109)
		1. Выбор целевой функции и оптимизируемых параметров процесса

регенерации этилацетата 167

* + - 1. Выбор целевой функции и ограничений 168
			2. Выбор варьируемых переменных 169
		1. [Описание используемого метода оптимизации 170](#bookmark114)
		2. Выполнение процедуры оптимизации рабочих параметров

[процесса регенерации этилацетата 172](#bookmark101)

* 1. Технологическая схема процесса регенерации этилацетата 179

*Содержание*

1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

[РЕАКЦИОННО-РЕКТИФИКАЦИОННОГО ПРОЦЕССА РЕГЕНЕРАЦИИ ЭТИЛАЦЕТАТА 187](#bookmark1)

* 1. Разработка методики количественного анализа 188
	2. [Очистка индивидуальных веществ 191](#bookmark122)
		1. [Очистка этилацетата 192](#bookmark124)
			1. Прокаливание хлорида кальция 192
			2. Обезвоживание жидкости 193
			3. Перегонка этилацетата 193
		2. [Очистка этанола 193](#bookmark127)
		3. [Очистка уксусной кислоты 195](#bookmark131)
		4. [Очистка уксусного ангидрида 195](#bookmark132)
	3. Лабораторная установка исследования кинетики 196
	4. Лабораторная реакционно-ректификационная колонна 197
	5. [Экспериментальная проверка результатов анализа статики 199](#bookmark133)
1. ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ РАЗРАБОТАННОГО ПРОЦЕССА

РЕГЕНЕРАЦИИ ЭТИЛАЦЕТАТА \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_ 202

* 1. Оценка затрат и экологической безопасности процесса 202
	2. [Сравнение с существующими способами регенерации 204](#bookmark139)
	3. Сравнение со схемой «реактор—колонна» 206

[ВЫВОДЫ 209](#bookmark142)

[СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ 211](#bookmark145)

[СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ 228](#bookmark158)

[СПИСОК ЛАТИНСКИХ ВЫРАЖЕНИЙ 229](#bookmark160)

*Введение*

**ВВЕДЕНИЕ**

Этилацетат является важным продуктом основного органического синтеза и находит широкое применение в качестве растворителя, *verbi causa*, эфиров целлюлозы, хлоркаучука, виниловых полимеров, жиров. Такое широкое распространение этилацетат получил благодаря хорошей растворяющей способности при его низкой, для растворителей, цене.

Показательным примером может служить производство витамина *Е,* в котором в качестве растворителя используется бутилацетат. Однако, температура кипения бутилацетата, при которой проводится синтез витамина, способствует образованию трудноотделимых побочных продуктов, близких по химической структуре к целевому продукту. Использование этилацетата позволяет значительно снизить температуру синтеза (около 80 °С), что, безусловно, благоприятствует повышению качества витамина *Е.* В фармацевтической промышленности, однако, этилацетат не нашел широкого применения, вследствие сложности его дальнейшей регенерации. Тем не менее, его использование в витаминных производствах является весьма перспективным.

Использование больших количеств растворителя заставляет наряду с отработкой самой методики синтеза решать проблему регенерации отработанного этилацетата. Трудности, возникающие при этом, связаны со способностью этилацетата подвергаться гидролизу. Особенность процесса регенерации состоит в том, что требуется удаление реактантов гидролиза этилацетата: примесей этанола, уксусной кислоты и воды из многокомпонентной смеси, характеризующейся сложной азеотропией. Это приводит к росту энергетических, капитальных и эксплуатационных затрат, усложнению

*Введение*

технологической схемы, понижению надёжности и экологической безопасности производства.

На наш взгляд удачным решением этой проблемы, которое позволит облегчить разделение, усовершенствовать процесс, будет так называемый способ химической очистки с использованием принципа совмещения химического и разделительных процессов, а в качестве реагента — уксусного ангидрида, обладающего высоким химическим сродством к реакциям этерификации уксусного ангидрида этанолом и гидратации уксусного ангидрида.

Использование принципа совмещения является одним из прогрессивных направлений современной химической технологии. Этот принцип позволяет сократить капитальные затраты на производство, снизить его энергоемкость и уменьшить количество выбросов и сточных вод. Кроме этого, совмещенный процесс снижает число рециклов непрореагировавших веществ. Преимущества совмещенных процессов позволяют создать компактные и более энергетически выгодные технологические схемы.

Применение данного принципа в рассматриваемом процессе позволит получить продукт требуемого качества, значительно снизив капитальные и эксплуатационные затраты.

Разработка экономичного и экологически чистого способа регенерации этилацетата, таким образом, является актуальной задачей в настоящий момент.

*Основные задачи исследования*

**ОСНОВНЫЕ ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ**

В настоящей диссертационной работе поставлена задача создания экономичного и экологически чистого варианта технологии регенерации этилацетата с использованием совмещённого реакционно-ректификационного процесса.

Для выполнения поставленной задачи в разделах: работы:

**Глава 1.** Рассмотрено состояние проблемы получения и регенерации этилацетата, дан критический анализ основных существующих методов, намечены пути усовершенствования технологии регенерации этилацетата за счёт использования принципа совмещения реакционного и ректификационного процессов в одном аппарате, а также за счёт химического и экстрактивного действия. Рассмотрены преимущества совмещённых реакционно­ректификационных процессов, современные методы их исследования.

**Глава 2.** Выполнено систематическое исследование физико-химических свойств в пятикомпонентной системе этилацетат—этанол—вода—уксусная кислота— уксусный ангидрид и различных её составляющих. Обоснован выбор уравнения для описания фазового равновесия, проведена оценка его параметров для бинарных составляющих исследуемой системы, сравнение экспериментальных и расчётных данных по фазовому равновесию для систем с меньшей компонентностью. Построена структура диаграммы дистилляционных линий для исследуемой пятикомпонентной системы. Теоретически обоснована возможность использования уксусного ангидрида для химического «разрушения» азеотропов в регенерируемой системе, а также как автоэкстрактивного агента и катализатора в совмещённом процессе регенерации этилацетата. Проведено экспериментальное исследование

*Основные* задачи *исследования*

кинетики в системе с двумя химическими реакциями: этерификацией и гидролизом уксусного ангидрида.

**Глава 3.** Проведён анализ статики непрерывного совмещённого реакционно­ректификационного процесса регенерации этилацетата, протекающего в пятикомпонентной системе с двумя химическими реакциями, с нелокализованной и с локализованной реакционной зоной. В результате установлено предельное стационарное состояние и вариант организации процесса, соответствующий ему.

**Глава 4.** Проведено компьютерное моделирование процесса, в результате которого с использованием метода последовательного квадратичного программирования были найдены оптимальные технологические параметры реакционно-ректификационной колонны., обеспечивающие получение целевого продукта необходимого качества.

**Глава 5.** Экспериментально подтверждена принципиальная возможность получения на лабораторной реакционно-ректификационной колонне чистого этилацетата, соответствующего ГОСТ 22300—76 марки ХЧ, который может быть использован в качестве растворителя в производстве витамина *Е.*

**Глава 6.** Рассчитаны материальные и энергетические затраты в процессе регенерации этилацетата на примере производства витамина *Е.* Показано преимущество разработанного процесса на основе сравнения материальных и энергетических затрат с существующим способом регенерации этилацетата. Проведено сравнение разработанного процесса с альтернативным вариантом по схеме «реактор—колонна» и выявлено преимущество разработанного процесса регенерации этилацетата.

*Основные замчи исследования* "

совмещённом реакционно-ректификационном процессе с использованием уксусного ангидрида, который обеспечивает химическое «разрушение» азеотропов, а также выполняет роль автоэкстрактивного агента. Предлагаемый процесс характеризуется высоким выходом и качеством продукта, практически 100 %-ой конверсией реагентов, отсутствием отходов.

Результаты работы могут быть использованы при производстве витамина *Е,* а также в других производствах, где существует необходимость регенерации этилацетата, содержащего примеси этанола, воды и уксусной кислоты. По данному способу получен патент Российской Федерации № 2166496.

Работа выполнена на кафедре Химии и технологии основного органического синтеза Московской государственной академии тонкой химической технологии имени М. Б. Ломоносова.

*Выводы*

**ВЫВОДЫ:**

1. Разработан реакционно-ректификационный процесс регенерации этилацетата, обеспечивающий выделение в качестве дистиллята чистого этилацетата, соответствующего ГОСТ 22300—76 марки ХЧ и в кубе — чистой уксусной кислоты, соответствующей ГОСТ 61—75, марки ХЧ.
2. Предложен алгоритм выделения стационарных состояний совмещённых реакционно-ректификационных процессов с нелокализованной реакционной зоной и множеством химических реакций, реализованный в виде компьютерной программы.
3. Впервые проведён анализ статики с локализованной реакционной зоной для пятикомпонентной системы с двумя химическими реакциями, в результате которого предложена технологическая схема организации процесса.
4. На основании проведённого анализа теоретически обоснован и, в результате вычислительного и натурного эксперимента, подтверждён приём, позволяющий использовать уксусный ангидрид, обладающий высоким химическим сродством, для химического «разрушения» азеотропов в регенерируемой системе, а также как автоэкстрактивный агент, в совмещённом процессе регенерации этилацетата.
5. Предложен способ определения оптимальных технологических параметров реакционно-ректификационной колонны, основанный на использовании метода последовательного квадратичного программирования.
6. С привлечением метода математического моделирования получена адекватная математическая модель и уточнена информация о фазовом равновесии в системах, содержащих уксусный ангидрид (в том числе и с химической реакцией): уксусный ангидрид—этанол, уксусный ангидрид—вода, уксусный ангидрид—этилацетат, уксусный ангидрид—уксусная кислота, а

*Выводы*

также пятикомпонентной системы этилацетат—этанол—вода—уксусная кислота—уксусный ангидрид.

1. Проведено экспериментальное исследование кинетики параллельных реакций этерификации этанолом и гидратации уксусного ангидрида и получена модель, адекватно воспроизводящая эксперимент.
2. Разработана методика газохроматографического анализа системы, удовлетворяющего требованиям как физико-химических, так и технологических исследований.

В результате оценки экономической эффективности и экологической безопасности и сравнения с существующими способами и возможным альтернативным вариантом «реактор—колонна», выявлено преимущество разработанного процесса регенерации этилацетата.