

Министерство образования и науки Российской Федерации
федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Институт природных ресурсов
Направление подготовки: Химическая технология
Кафедра технологии органических веществ и полимерных материалов

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

Тема работы
Проект узла синтеза ацетальдегида окислением этилена

УДК 547.281.2.057

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2Д2А	Сычев Валерий Игоревич		

Руководитель

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Кукурина Ольга Сергеевна	Кандидат химических наук		

КОНСУЛЬТАНТЫ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Рыжакина Татьяна Гавриловна	Кандидат экономических наук		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ассистент кафедры	Раденков Тимофей Александрович			

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

Зав. кафедрой	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор	Юсубов Мехман Сулейманович	доктор химических наук, профессор		

Томск – 2016 г.

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Институт Природных ресурсов
Направление Химическая технология
Кафедра Технологии органических веществ и полимерных материалов

УТВЕРЖДАЮ:

Зав. кафедрой

_____ М.С. Юсубов

« ____ » _____ 2016 г.

ЗАДАНИЕ

на выполнение выпускной квалификационной работы

В форме:

Бакалаврской работы

Студенту:

Группа	ФИО
2Д2А	Сычеву Валерию Игоревичу

Тема работы:

Проект узла синтеза ацетальдегида окислением этилена	
Утверждена приказом директора (дата, номер)	

Срок сдачи студентом выполненной работы:	
--	--

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

Исходные данные к работе	1. Производительность по этилбензолу – 30000 тонн в год 2. Состав технического этилена: этилен – 99,9 % мас. этан – 0,1 % мас. 3. Годовой фонд рабочего времени – 8000 ч 4. Конверсия этилена 0,98
Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов	1. Литературный обзор. 2. Объекты и методы проектирования. 3. Расчеты. 4. Результаты разработки. 5. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность, ресурсосбережение. 6. Социальная ответственность.
Перечень графического материала	1. Схема технологическая. 2. Реактор. Вид общий. 3. Реактор. Сборочный чертеж.
Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы	

Раздел	Консультант
Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность ресурсосбережение	Рыжакина Т.Г.
Социальная ответственность	Раденков Т.А.
Названия разделов, которые должны быть написаны на иностранном языке:	
Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику	

Задание выдал руководитель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Кукурина О.С.	к.х.н.		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2Д2А	Сычев Валерий Игоревич		

ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА

«СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»

Студенту:

Группа	ФИО
2Д2А	Сычев Валерий Игоревич

Институт	ИПР	Кафедра	ТОВПМ
Уровень образования	бакалавриат	Направление/специальность	180301 Химическая технология

Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:

1. Описание рабочего места (рабочей зоны, технологического процесса, механического оборудования) на предмет возникновения: – вредных проявлений факторов производственной среды (метеоусловия, вредные вещества, освещение, шум, вибрации,) – опасных проявлений факторов производственной среды – негативного воздействия на окружающую природную среду чрезвычайных ситуаций	Часть оборудования процесса производства ацетальдегида находится в закрытом помещении – лаборатории и на открытом воздухе. Метеоусловия влияют на организацию труда, т.е. продолжительность отдыха работника и обогрева помещения; вредные вещества могут причинить вред здоровью и представляют угрозу для жизни; плохая освещенность является причиной снижения качества труда работников; шум и вибрация в лабораторной установке негативно влияет на организм человека.
2. Знакомство и отбор законодательных и нормативных документов по теме	

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

1. Анализ выявленных вредных факторов проектируемой производственной среды в следующей последовательности: – физико-химическая природа вредности, её связь с разрабатываемой темой; – действие фактора на организм человека; – приведение допустимых норм с необходимой размерностью (со ссылкой на соответствующий нормативно-технический документ); – предлагаемые средства защиты (сначала коллективной защиты, затем – индивидуальные защитные средства)	В соответствии с ГОСТ 12.0.003-74 существуют 4 группы вредных веществ, а именно группа физических, химическо-биологических, психофизиологических вредных веществ. В соответствии с ГОСТ 12.01.007-76 существуют 4 класса опасности, где представлены вещества и их влияние на организм человека. Для защиты от опасных веществ на производстве применяются коллективные и индивидуальные средства защиты.
2. Анализ выявленных опасных факторов проектируемой производственной среды в следующей последовательности – электробезопасность (в т.ч. статическое электричество, молниезащита – источники, средства защиты); – пожаровзрывобезопасность (причины, профилактические мероприятия, первичные средства пожаротушения)	Существуют методы защиты от тока: коллективные (заземление рабочего места, установка защитных приспособлений) и индивидуальные (диэлектрические перчатки, боты, коврики, указатели напряжения). Для ликвидации небольших очагов пожара на территории объекта имеются первичные средства тушения пожара – огнетушители, ящики с песком, асбестовые одеяла (кошмы) и т.д.
3. Охрана окружающей среды: – защита селитебной зоны – анализ воздействия объекта на атмосферу (выбросы);	В процессе получения ацетальдегида основным загрязняющим объектом являются сточные воды. На данном производстве целесообразно

– анализ воздействия объекта на гидросферу (сбросы); – анализ воздействия объекта на литосферу (отходы); – разработать решения по обеспечению экологической безопасности со ссылками на НТД по охране окружающей среды.	использовать химические методы очистки сточных вод. В эту группу включают все методы нейтрализации кислот и щелочей. Вследствие различного режима образования сброса сточных вод применяют регулирующие и усредняющее устройства, с помощью которых сточные воды равномерно выпускаются в канализацию через отстойники.
4. Защита в чрезвычайных ситуациях: – перечень возможных ЧС на объекте; – выбор наиболее типичной ЧС; – разработка превентивных мер по предупреждению ЧС; – разработка мер по повышению устойчивости объекта к данной ЧС; – разработка действий в результате возникшей ЧС и мер по ликвидации её последствий	Основная причина ЧС на данном производстве является пожар. Он может произойти от неисправности нагревательных приборов, от неисправности газопроводов и электрических проводов, а также при несоблюдении мер предосторожности. Тушение состоит из двух частей — локализации пожара, то есть прекращения распространения огня и ликвидация очага пожара.
5. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности: – специальные (характерные для проектируемой рабочей зоны) правовые нормы трудового законодательства; – организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны	Проводятся обязательные предварительные и периодические медицинские осмотры работников. Каждому работнику установки выдаются средства индивидуальной защиты. Обеспечиваются нормативные размеры проходов по цеху, удобный и безопасный доступ к оборудованию для его обслуживания и ремонта.
Перечень графического материала:	
При необходимости представить эскизные графические материалы к расчётному заданию (обязательно для специалистов и магистров)	

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику	
---	--

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ассистент кафедры	Раденков Т.А.			

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2Д2А	Сычев Валерий Игоревич		

ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ»

Студенту:

Группа	ФИО
2Д2А	Сычеву Валерию Игоревичу

Институт	Природных ресурсов	Кафедра	ТОВПМ
Уровень образования	Бакалавриат	Направление/специальность	180301 Химическая технология

Исходные данные к разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»:

1. Стоимость ресурсов научного исследования (НИ): материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих	Работа с информацией, представленной в российских и иностранных научных публикациях, аналитических материалах, статических бюллетенях и изданиях, нормативно-правовых документах; анкетирование; опрос.
2. Нормы и нормативы расходования ресурсов	
3. Используемая система налогообложения, ставки налогов, отчислений, дисконтирования и кредитования	

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

1. Оценка коммерческого потенциала, перспективности и альтернатив проведения НИ с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения	Проведение предпроектного анализа. Определение целевого рынка и проведение его сегментирования. Выполнение SWOT-анализа проекта
2. Определение возможных альтернатив проведения научных исследований	Определение целей и ожиданий, требований проекта. Определение заинтересованных сторон и их ожиданий.
3. Планирование процесса управления НИ: структура и график проведения, бюджет, риски и организация закупок	Составление календарного плана проекта. Определение бюджета НИ
4. Определение ресурсной, финансовой, экономической эффективности	Проведение оценки экономической эффективности синтеза ацетальдегида окислением этилена

Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей):

1. Оценка конкурентоспособности технических решений
2. Матрица SWOT
3. График проведения и бюджет НИ
4. Расчёт денежного потока
5. Оценка ресурсной, финансовой и экономической эффективности НИ

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Рыжакина Татьяна Гавриловна	Кандидат экономических наук		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2Д2А	Сычев Валерий Игоревич		

Реферат

Выпускная квалификационная работа содержит 97 – страниц, 26 – таблиц, 7 – рисунков, 29 – литературных источника.

Ключевые слова: Окисление, ацетальдегид, этилен, кислород, змеевиковый реактор, технологическая схема, газожидкостное окисление.

Объектом исследования является ацетальдегид, а также проектирование узла синтеза ацетальдегида окислением этилена.

Цель данной работы – изучение всех физико-химических свойств процесса и их влияния на протекание реакции, а также конструирование основного аппарата получения ацетальдегида синтезом этилена.

В результате исследования был выполнен расчет материального и теплового балансов, также конструктивный и механический расчеты, на основании которых был выполнен чертеж основного аппарата – реактора змеевикового типа.

Выпускная квалификационная работа набрана в текстовом редакторе Microsoft Word 2010, чертежи сделаны в программе Компас 2014.

Abstract

The final qualification work includes 97 pages, 26 tables, 7 figures, 29 sources of literature.

Key words: Oxidation, acetaldehyde, ethylene, oxygen, coil reactor, process scheme, gas-liquid oxidation.

The object of the study is acetaldehyde, and also design a component for the synthesis of acetaldehyde by oxidation of ethylene.

The work purpose is study of all physico-chemical properties of the process and their influence on the reaction, as well as the construction of the main unit of acetaldehyde synthesis from oxidation of ethylene.

A result of research was carried out payment of material and heat balances, the constructive and mechanical calculations on the basis of which has been made the main unit drawing - a tray reactor – coil reactor.

The thesis is performed in Microsoft® Office Word 2010, drawings made in the program of Compass 2014.

Оглавление

Введение	10
1. Области технического применения.....	11
2. Катализаторы процесса.....	14
2.1 Гидратация с ртутным катализатором	14
2.2 Гидратация с нертутными катализаторами	15
3. Механизм основной реакции.....	18
4. Выбор конструкции основного аппарата.....	23
5. Выбор и обоснование технологической схемы процесса	28
6. Описание технологической схемы процесса.....	30
Заключение	31

Введение

Ацетальдегид – класс альдегидов, химическая формула $CH_3 - CHO$, органическое соединение. Является одним из наиболее используемых альдегидов, широко встречается в природе и производится в больших промышленных количествах. Он встречается в спелых фруктах, в кофе, хлебе, и синтезируется метаболизмом растений. Помимо этого получают при окислении этанола. Это бесцветная дымящая жидкость с едким сильным запахом. Самопроизвольно окисляется до уксусной кислоты. В присутствии минеральных кислот легко полимеризуется в паральдегид и метальдегид [1].

В производственном масштабе ацетальдегид, как и формальдегид, занимает лидирующее место среди альдегидов, что объясняется значительной ценностью его, как промежуточного продукта органического синтеза. Из окисления ацетальдегида получают уксусный ангидрид, уксусную кислоту, надуксусную кислоту. При реакции с синильной кислотой и следующими после реакции превращениями циангидрина получают молочную кислоту, эфиры акриловой кислоты, акрилонитрил. Остальные методы переработки ацетальдегида заключаются в реакции альдольной конденсации (получение кротонового альдегида, пентаэритрита, бутандиола-1,3 и другое).

В промышленности ацетальдегид получают:

- каталитическим прямым окислением этилена.
- парофазной гидратацией в присутствии кадмийкальцийфосфатных катализаторов и жидкофазной гидратацией ацетилен в присутствии ртутисодержащих;
- окислением насыщенных легких углеводородов $C_3 - C_4$;
- окислительным каталитическим дегидрированием этанола;

Наибольшее распространение, из всех методов получения ацетальдегида, получил процесс прямого окисления этилена при $PdCl_2$ [1].

1. Области технического применения

Производство ацетальдегида налажено сегодня во всем мире. Данный продукт получают в основном из этилена, хотя некоторые производители до сих пор используют этанол и ацетилен. Спрос на ацетальдегид на мировом рынке демонстрирует постепенное снижение, это в первую очередь связано с сокращением доли его использования при производстве уксусной кислоты – данная отрасль переходит сегодня на более эффективные и менее затратные методы производства, как, например, карбонилирование метанола. Так, в Северной Америке производство уксусной кислоты на основе ацетальдегида было полностью остановлено, в Европе значительные производственные мощности были закрыты на неопределенный срок. В Азии производители продолжают использовать ацетальдегид для получения уксусной кислоты, однако этот способ также находится здесь под угрозой – все большее распространение получает технология карбонилирования метанола.

Спрос на ацетальдегид со стороны производства смягчителей также падает, так как здесь расширяется применение оксосинтеза. Доля производства же на основе ацетальдегида снижается – во многих странах Западной Европы, а также других районах (Мексика) производители уже отказались от такого метода. Кроме того, в последние годы на спрос на рынке ацетальдегида в значительной мере повлиял мировой финансовый кризис, а также самостоятельность и развитость рынков конечных продуктов. Еще одной негативной тенденцией для рынка ацетальдегида стала замена продуктов, получаемых на его основе, на другие, более выгодные химические материалы.[2]

С момента открытия М.Г. Кучеровым реакции прямой гидратации ацетилен в жидкой фазе (1881год), она в течение 60 лет была единственным общепринятым промышленным способом получения ацетальдегида. Недостатки гидратации в присутствии ртутного катализатора – сложность

регенерации раствора и токсичность, агрессивная серноокислая среда, значительные потери ртути – все это привело к разработке более выгодного метода гидратации ацетилена на менее токсичном катализаторе с кадмием в паровой фазе. В одно время с этим приобрела промышленное значение методика производства ацетальдегида через бутилвиниловый эфир из ацетилена. В наши дни основная масса ацетальдегида практически во всех странах производится не из другого сырья, которое дешевле – этилена, окислением его воздухом или кислородом при палладиевом катализаторе. Реакция, описанная выше, была впервые зарегистрирована в 1894 году, а для промышленных целей была использована в первый раз в 1959 году. Сегодня мировое производство этой методикой больше 2 млн. тонн в год, а в Японии этот метод является единственным.

В России ацетальдегид производится в промышленном масштабе с 1948 года из этилена через этанол и по методике Кучерова. В нынешнее время много ацетальдегида производится на ртутном катализаторе прямой гидратацией ацетилена, но из-за неудобства и опасности работы с ртутью этот метод стараются заменить более приемлемым. С 1963 до 1968 годов, основываясь на исследованиях ВНИИСКА, разработки кадмийкальцийфосфатных катализаторов (С.М. Момозон и Ю.А. Гарин), а так же процесса парофазной гидратации ацетилена, в эксплуатацию были введены широкомасштабные производства ацетальдегида по этому методу на Невинномысском и Лисичанском химических комбинатах. В 1970 году Омский завод синтетического каучука запустил более экономичное производство прямого окисления этилена воздухом по двухстадийной системе для получения ацетальдегида мощностью 270 тыс. тонн в год. В дальнейшем, из-за недостатков этой схемы, была разработана одностадийная схема – кислородный метод окисления, новая технология производства ацетальдегида. Предполагается, что в будущем весь ацетальдегид будут получать на основе этилена. В настоящее время ацетальдегид производится на Омском, Невинномысском, Ангарском химических комбинатах.[3]

В 1994 году объем производства ацетальдегида в мире - 2,5 млн т/год.

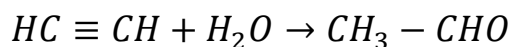
Ацетальдегид используется полупродуктом многочисленных промышленных синтезов (уксусного ангидрида, производства уксусной и надуксусной кислот, этилацетата, кротонового альдегида, хлораля, пиридинов, 2-этилгексанола, 1-бутанола, и др.)

Окислением этилена получают 85% мирового ацетальдегида, это основной промышленный способ его синтеза.[3]

По масштабам производства среди альдегидов ацетальдегид на первом месте. В Германии в 1958 г. произвели 220 тыс. т ацетальдегида и 103 тыс. т формальдегида, в этом же году в США было произведено 386 тыс. т ацетальдегида, а формальдегида 233 тыс. т.. Поскольку большую часть ацетальдегида используют для получения уксусной кислоты и ее ангидрида, необходимых для получения искусственного волокна, нужда в ацетальдегиде постоянно увеличивается. Но не так давно единственными источниками сырья для производства ацетальдегида были карбид кальция и этиловый спирт, которые требовали больших затрат энергии и пищевых продуктов. Из-за этого промышленность часто отказывалась от процессов, где исходным сырьем является ацетальдегид, и заменяла их на другие. Скорее всего эти тенденции исчезнут, когда разовьется наиболее прогрессивный метод получения ацетальдегида — окисление газов углеводорода.[4]

2. Катализаторы процесса

Гидратация ацетиленов по реакции Кучерова:

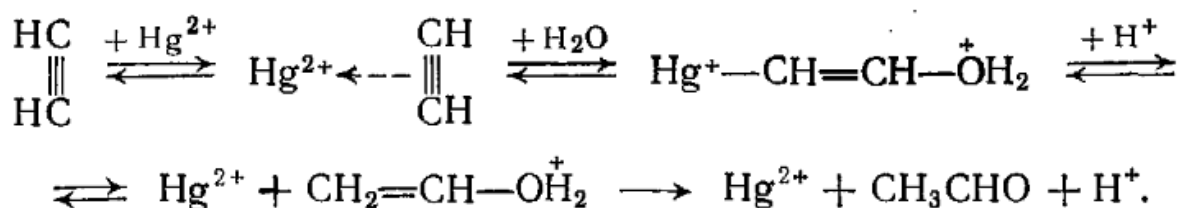


Эта реакция была единственным промышленным методом получения ацетальдегида в течение долгого времени, но теперь есть более эффективный способ его синтеза из менее дорогого этилена. В связи с этим гидратация ацетиленов стала менее перспективной, однако созданные раньше цеха получения ацетальдегида из ацетиленов пока работают.

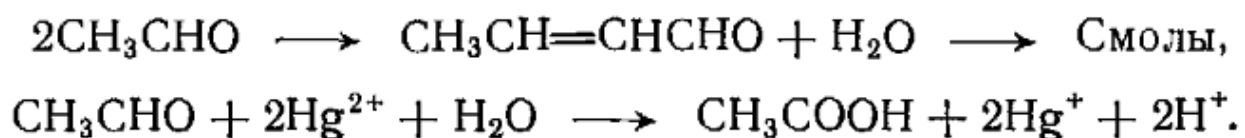
2.1 Гидратация с ртутным катализатором

Гидратация при присутствии ртутного катализатора, который предложил М.Г. Кучеров, проводится жидкофазным путем барботирования ацетиленов через серную кислоту концентрацией 10-20%, в которой содержится 0.5-0.6% HgO , находящаяся в растворе в виде HgSO_4 .

Реакция почти необратима и имеет не такой механизм, как гидратация олефинов. Образуется комплекс ацетиленов с Hg_2^{2+} , чьи превращения в дальнейшем ведут к получению ацетальдегида:

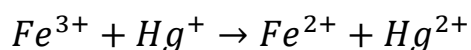


В этих условиях вместе с гидратацией ацетиленов проходят два нежелательных процесса – восстановление солей ртути ацетальдегидом с превращением в неактивную форму, а так же конденсация ацетальдегида с образованием кротонового альдегида и смол:



Развитие нежелательных реакций можно уменьшить, понизив концентрацию альдегида в реакционной жидкости. Этого добиваются путем постоянной отдувки образующегося ацетальдегида в токе непревратившегося ацетилен, который подают на реакцию как правило в 2-кратном избытке.

Из-за нежелательности восстановления солей ртути и их быстрого дезактивирования в практических условиях применяют способ увеличения срока службы катализатора. Добавляется соль трехвалентного железа в реакционный раствор, которая окисляет восстановленную форму ртути опять в состояние двухвалентной:



По отношению к ртути соль железа добавляют в избытке, из-за чего катализаторный раствор работает длительное время, как и нужно. Но в нем постепенно копятя соли двухвалентного железа, и проводят регенерацию раствора, которая состоит в окислении азотной кислотой. Независимо от всех этих мероприятий, ртуть все-таки теряется в виде шлама совместно с продуктами осмоления. Расход ртути составляет примерно 1,3 килограмма на тонну ацетальдегида.

2.2 Гидратация с нертутными катализаторами

Один из наибольших недостатков выше описанного способа в применении дорогостоящих и токсичных ртутных солей как катализаторов. Из-за этого много времени велись поиски катализаторов, в которых нет ртути, таких как фосфаты магния, фосфорная кислота, кадмия и цинка. Они все менее активны в сравнении с солями ртути и работают только при больших температурах как и гетерогенные катализаторы. Из них

практическое применение нашла смесь $CdHPO_4 \times Ca_3(PO_4)_2$, которая обладает кислотными свойствами и содержит металл из той же группы периодической системы, что и ртуть. Активность смеси происходит при 350-400°C.

Получение ацетальдегида процессом окисления этилена может проходить на твердом катализаторе (гетерогенно-каталитический процесс), а так же с использованием жидкого раствора катализатора (гомогенно-каталитический процесс). Катализатор в твердой фазе может быть использован в псевдооживленном слое, либо в виде стационарной фазы. Носителями катализатору служат пемза, силикагель, уголь и др. Гетерогенно-каталитический процесс имеет трудности, связанные с отводом большого количества тепла от реакции. Жидкого катализатор проще решает проблему отвода тепла, так как испаряется часть воды, которая содержится в растворе катализатора.

Побочными продуктами окисления этилена в ацетальдегид являются муравьиная и уксусная кислоты, хлорсодержащие продукты (ацетальдегидхлорид, метилхлорид, этилхлорид), диоксид углерода и продукты конденсации (кротоновый альдегид и др.). На выход ацетальдегида, скорость реакции и селективность процесса основное влияние оказывает состав катализатора (содержание двухвалентной меди и хлорида палладия), температура, давление, кислотность среды, соотношение окисляющего агента и этилена.

Между общим количеством металлов окислительно-восстановительной системы, а именно медью и палладием, соотношение должно быть в диапазоне 25:1 - 50:1. Протекание процесса с катализатором этого состава экономично, потому что палладий – металл с высокой ценой. У олефина конверсия зависит также от соотношения молей в катализаторе меди и галогена (рекомендуемым является соотношение 1:1,4 - 1:1,8). Добавляемый в ходе процесса галоген (в виде этилхлорида или хлороводорода), для соблюдения условий должен дозироваться с необходимой точностью. При

содержании маленького количества хлора в катализаторе (соотношение медь : хлор меньше 1:1), уменьшается конверсия этилена. А если большее количество галогена, при соотношении медь : галоген=1:2, реакция протекает медленнее. В этом случае добавляется ацетат меди в катализатор.

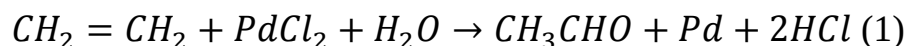
Окисление этилена в ацетальдегид проводится в кислой (pH 0,8–3) или нейтральной среде (pH 6–7,5). Повышение pH приводит к выпадению из катализаторного раствора хлорида одновалентной меди, забивающей отверстия газораспределительного устройства, снижается выход альдегида. Растворимость хлорида одновалентной меди повышают добавлением в раствор муравьиной, уксусной кислот или, лучше, трихлоруксусной кислоты. Однако повышение концентрации карбоновых кислот (особенно уксусной) оказывает неблагоприятное влияние на ход реакции, так как кислоты образуют с ионами меди соли, каталитически малоактивные, в результате чего понижается содержание активной меди в катализаторе. Кроме того, накопление в растворе катализатора образующейся уксусной кислоты повышает растворимость в ней продуктов реакции и тем самым создает благоприятные условия для образования хлорированных побочных соединений. Поэтому концентрация уксусной кислоты в катализаторном растворе должна поддерживаться на возможно более низком уровне.

Растворимость в воде солей, составляющих катализатор, ограничена, и на практике приходится работать с сильно разбавленными растворами катализатора, удельная производительность которых невелика. Более выгодно использовать суспензии катализатора в воде или в водных растворах уксусной кислоты (так называемый шламовый катализатор). Это дает возможность сочетать высокую концентрацию катализатора (до 90% от общего объема реакционной массы) с хорошим отводом тепла. Применение шламового катализатора способствует также образованию стабильной пены, тем самым диспергированию газа, что, естественно, благоприятствует реакции. Для приготовления шламового катализатора используют соли железа, которые при гидролизе образуют тонкодисперсный шламообразный

осадок гидропероксидов железа, особенно подходящий для ведения процесса.

3. Механизм основной реакции

Образование карбонильных соединений из олефинов основано на известной реакции хлорида палладия с олефинами, при которой хлористый палладий восстанавливается до металла:



Непрерывный процесс получения ацетальдегида: восстановление металлического палладия совмещается с непрерывным его окислением кислородом воздуха: $Pd + 2HCl + 0,5O_2 \rightarrow PdCl_2 + H_2O$ (2)

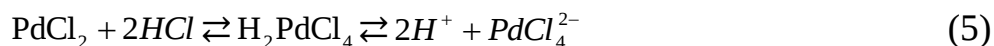
Скорость второй реакции значительно ниже, чем первой, поэтому активность катализатора быстро падает.

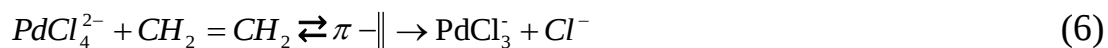
Для повышения скорости окисления палладия применяются сокатализаторы—соли меди в солянокислой среде, играющие роль переносчиков кислорода: $Pd + 2CuCl_2 \rightarrow PdCl_2 + 2CuCl$ (3)

При избытке $CuCl_2$ реакция (3) протекает количественно. Конечной реакцией является окисление одновалентной меди в двухвалентную: $2CuCl + 2HCl + 0,5O_2 \rightarrow 2CuCl_2 + H_2O$ (4)

Совмещение реакции (1) с реакциями (3) и (4) создало предпосылки для осуществления в промышленном масштабе получения ацетальдегида прямым окислением этилена молекулярным кислородом.

Процесс образования ацетальдегида в присутствии хлорида палладия из этилена в водной среде включает промежуточные стадии замещения хлорид-анионов в палладиевом координационном комплексе молекулами олефина и воды:

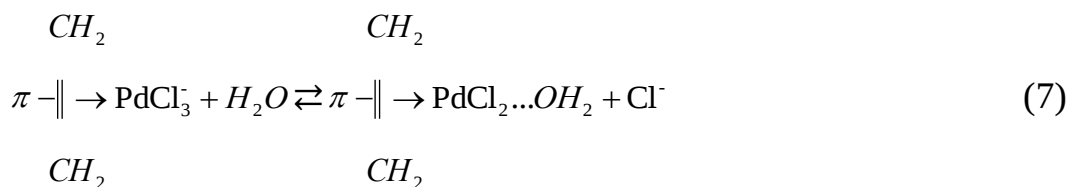




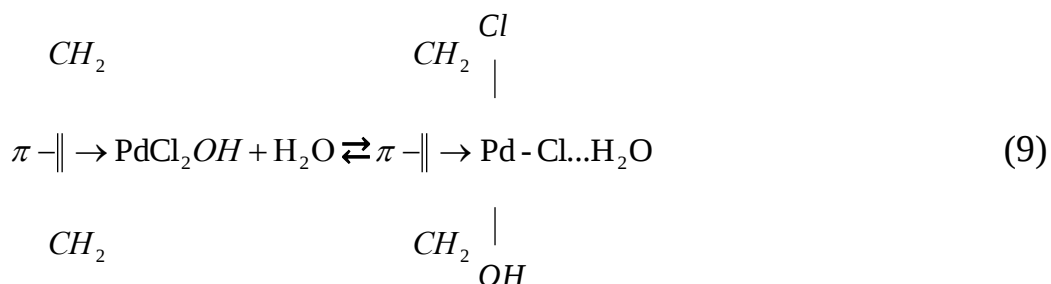
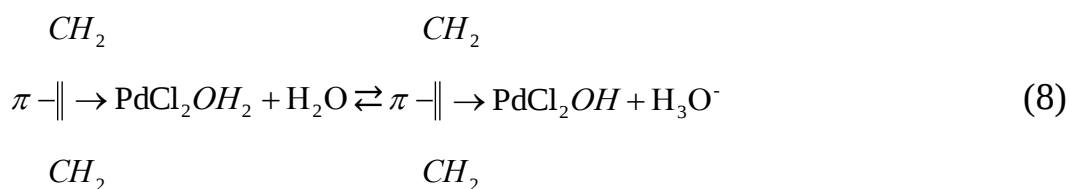
Окисление протекает по наименее гидрированному атому углерода у двойной связи, вследствие чего ацетальдегид образуется только из этилена, а из других олефинов—кетоны.

Исследованиями установлено, что первым промежуточным соединением является π -комплекс этилен – палладийхлорид. Причиной образования π -комплекса является более высокое энергетическое расположение π -орбиталей этилена, чем σ -орбиталей связей С–С и С–Н. π -Комплекс образуется за счет донорно-акцепторного взаимодействия, в результате которого атом палладия предоставляет вакантную d-орбиталь, а пару электронов – соответствующая разрыхляющая молекулярная орбиталь этилена. Дативное взаимодействие также играет существенную роль в процессе образования π -комплекса, так как у центрального атома имеются электроны на π -орбиталях, способные дативные связи. Этилен при образовании комплекса с палладием ведет себя как донор и акцептор электронов. Дативное взаимодействие на стадии образования π -комплекса снижает энергию активации и облегчает протекание этой стадии (6).

Вторым промежуточным соединением является гидрокомплекс, получающийся путем замещения иона хлора в π -комплексе этилен – палладийхлорид молекулой воды:



Так как гидрокомплекс $\pi - C_2H_4PdCl_2...OH_2$ является слабой кислотой, то подвергается сразу диссоциации:



Дальнейшая реакция протекает внутри нового π -комплекса, который изомеризуется в σ -комплекс. Гидроксильный ион атакует один из ненасыщенных углеродных атомов этилена с одновременной миграцией гидрид-иона к соседнему атому углерода.

В результате гетеролитического распада σ -комплекса образуется ацетальдегид. Реакция гетеролиза связи Pd–C является необратимой. Комплексы палладия с нулевой валентностью нестабильны – быстро распадаются с выделением металлического палладия.

На основании механизма окисления этилена кинетическое уравнение скорости реакции окисления этилена хлоридами палладия следующее:

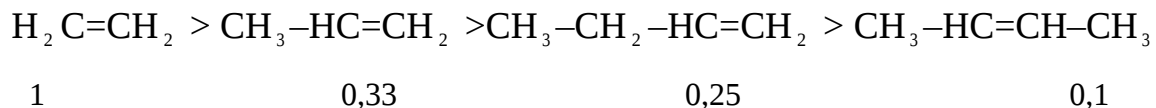
$$W = k \frac{[C_{C_2H_4}] \cdot [C_{Pd^{2+}}]}{[C_{H^+}] \cdot [C_{Cl^-}]^2} \quad (10)$$

Существенное влияние на скорость реакции оказывает содержание ионов Cl^- . Скорость реакции обратно пропорциональна квадрату концентрации ионов хлора, поэтому уменьшение концентрации ионов хлора приводит к увеличению скорости реакции.

Однако при недостатке ионов хлора наблюдается образование оксихлорида меди $Cu(OH)Cl_2$, который обладает низкой окислительной активностью по отношению к нульвалентному палладию. Поэтому в

катализаторном растворе солей $[\text{PdCl}_2, \text{CuCl}_2, \text{Cu}(\text{OAc})]$ концентрация ионов должна быть $[\text{Cu}^-]:[\text{Pd}] > 100$ и $1 \leq \text{Cl}:\text{Cu} \leq 2$.

Реакционная способность олефинов в этой реакции изменяется в последовательности, характерной для катализа комплексами металлов:



Окисление всегда протекает по наименее гидрогенизированному атому углерода у двойной связи, вследствие чего только из этилена образуется альдегид, а из других непредельных углеводородов – кетоны.

Кроме гомологов этилена к этой реакции способны циклоолефины и жирноароматические соединения с двойной связью в боковой цепи.

Реакция окисления этилена в ацетальдегид сопровождается выделением значительного количества тепла:



Превращение этилена в ацетальдегид происходит уже при 20°C , но скорость реакции очень мала. Сравнительно интенсивно реакция протекает при $100\text{--}130^\circ\text{C}$. В этом случае для поддержания реакционной массы в жидком состоянии требуется повышенное давление $0,3\text{--}1,11$ МПа, которые способствует также ускорению процесса за счет улучшения растворимости газов.

Для полного окисления олефинов в соответствующие альдегиды или кетоны мольное соотношение олефин:кислород должно составлять 2:1. С целью безопасности работают обычно с недостатком кислорода (соотношение олефин:кислород от 2,5: до 4:1).

Во избежание побочных реакций конденсации и хлорирования (образование хлоральдегида) предусматривается непрерывный отвод ацетальдегида из зоны реакции по мере образования. Выход ацетальдегида в

зависимости от условий реакции и состава катализатора колеблется в пределах 84–98% (масс.).

Таким образом, описываемый синтез нашел практическое применение главным образом для производства ацетальдегида. Производство ацетальдегида окислением на палладиевом катализаторе имеет экономические преимущества перед другими методами.

Реакция окисления этилена в ацетальдегид сопровождается выделением значительного количества тепла.

4. Выбор конструкции основного аппарата

Химический реактор – это аппарат, в котором протекают химические процессы, а именно химические реакции с массо- и теплопереносом. Разновидности типичных реакторов – контактные аппараты, промышленные печи, реакторы с струйным или механическим перемешиванием, варочные котлы и другие. Эффективность технологического процесса зависит от правильности выбора реактора и его совершенств.

Требования к промышленным реакторам:

- высокий выход продукта и наибольшая селективность процесса. Они обеспечиваются оптимальным режимом работы реактора: (температурой, давлением, концентрацией исходных веществ; для каталитических процессов – эффективным применением катализатора);
- максимальная производительность и интенсивность работы;
- легкая управляемость и безопасность работы обеспечивается конструкцией реактора и малыми колебаниями параметров технологического режима, позволяющими легко автоматизировать работу реактора;
- устойчивость работы при значительных изменениях основных параметров режима (концентрации, температуры, давления и др.).
- маленькие энергетические затраты на перемешивание и транспортировку материалов через реактор, а также лучшее

использование теплоты экзотермических реакций или теплоты, подводимой в реактор для нагрева реагирующих веществ до оптимальных температур (затраты меньше с уменьшением скоростей потоков, числом оборотов мешалки, но при этом, уменьшается и интенсивность работы реактора, степень превращения);

- низкая стоимость изготовления реактора и ремонта его (простота конструкции и применение дешевых конструкционных материалов);

Наиболее распространенная конструкция змеевикового реактора (Рисунок 1) представляет собой ряд вертикальных труб 1, последовательно соединенных калачами 3. В нижней части первой трубы установлен смеситель (газа и жидкости) 2. Последняя труба соединена с сепаратором 4, в котором происходит отделение газа от жидкости.

Реактор предназначен для окисления этилена в ацетальдегид катализаторным раствором. Для расчета выбран вертикальный змеевиковый реактор, состоящий из U-образных труб, соединенных в нижней части ретурбентами. На шести последних витках змеевика предусмотрена паровая рубашка для подогрева катализаторного раствора в пусковой период.

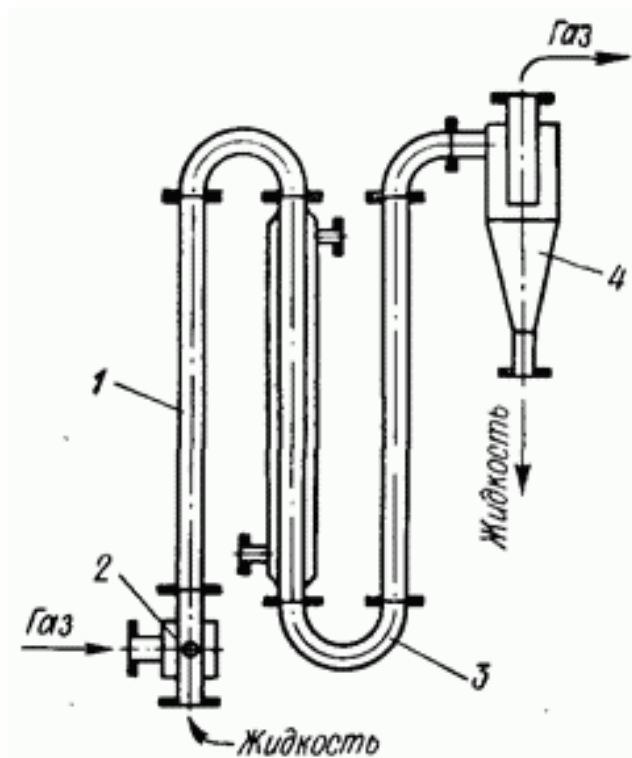


Рисунок 1 – реактор змеевикового типа

Сравнительная простота конструкции барботажных колонн (Рисунок 2) позволяет проектировать их на большие объемы, допускает установку антикоррозионной футеровки и гарантирует высокую надежность в эксплуатации. Характерным признаком работы барботажной колонны является неорганизованная и слабая циркуляция жидкости, поэтому при анализе гидродинамики такого аппарата обычно считают, что газ барботирует через жидкость, не имеющую направленного движения. Слабая циркуляция не позволяет обрабатывать в барботажной колонне неоднородные жидкости (суспензии, эмульсии), состоящие из фаз с сильно отличающимися плотностями.

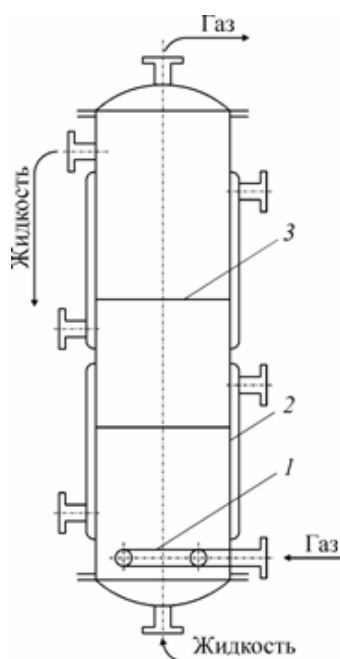


Рисунок 2 - Реактор барботажный колонный

Газлифтный реактор (Рисунок 3) отличается от барботажных колонн тем, что внутри корпуса 1 установлены одна или несколько барботажных труб 2, в которые с помощью газораспределителя 3 вводится газ. При подаче газа в заполненный жидкостью аппарат в барботажных трубах образуется газожидкостная смесь, плотность которой меньше плотности однородной жидкости в циркуляционной зоне (в межтрубном пространстве), вследствие чего в аппарате возникает циркуляция жидкости с восходящим потоком смеси в барботажных трубах.

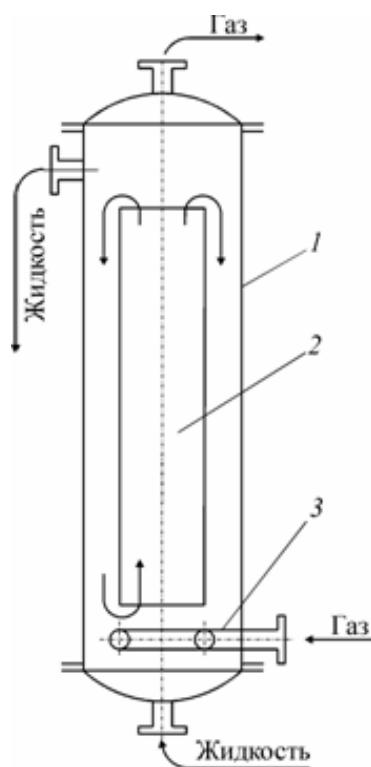


Рисунок 3 - Реактор барботажный газлифтный

В наши дни при производстве ацетальдегида используют змеевиковый реактор.

5. Выбор и обоснование технологической схемы процесса

Существуют два варианта технологического оформления гомогенно-каталитического процесса – одностадийный (карбонилирование и окисление катализатора в одном аппарате) и двухстадийный (карбонилирование в одном аппарате, окисление металлического палладия – в другом).

При одностадийном варианте условия процесса и соотношение реагентов должны быть такими, чтобы скорости реакций карбонилирования, окисления палладия хлоридом двухвалентной меди и окисления хлорида одновалентной меди были одинаковы. В качестве окисляющего агента при одностадийном процессе во избежание разбавления циркуляционного газа используется технический кислород при двухстадийном процессе – воздух.

Основное различие двух вариантов процесса состоит в том, что степень превращения этилена за проход при двухстадийном варианте около 98% и поэтому рециркуляция этилена не требуется. Отсюда вытекают менее жесткие требования к чистоте исходного этилена по сравнению с таковыми в одностадийном варианте, в котором из-за значительно более низкой конверсии этилена применяется его рециркуляция. При двухстадийном варианте не требуется таких строгих мер техники безопасности, как при одностадийном, так как этиленовый и воздушный потоки разделены. Преимуществом одностадийного процесса являются меньшие капитальные затраты.

В гетерогенно-каталитическом процессе смесь этилена с кислородом, предварительно насыщенная водяным паром при 100°C и атмосферном давлении, проходит через стационарный катализатор (хлорид палладия с активаторами на носителе) и поступает в скруббер, где образовавшийся ацетальдегид абсорбируется из реакционных газов водой. Водный раствор из скруббера поступает в отпарную колонну, где из него извлекается сырой ацетальдегид. Во избежание создания взрывных концентраций требуется очень точная дозировка кислорода и этилена. Тепло реакции используется

для отпарки ацетальдегида из водного раствора. За один проход достигается практически полное превращение этилена. Селективность выше 90%. Побочным продуктом является уксусная кислота. К недостаткам процесса относится сложность точной дозировки кислорода и этилена, отвод тепла.

В данной работе рассматривается двухстадийный процесс окисления этилена в ацетальдегид.

6. Описание технологической схемы процесса

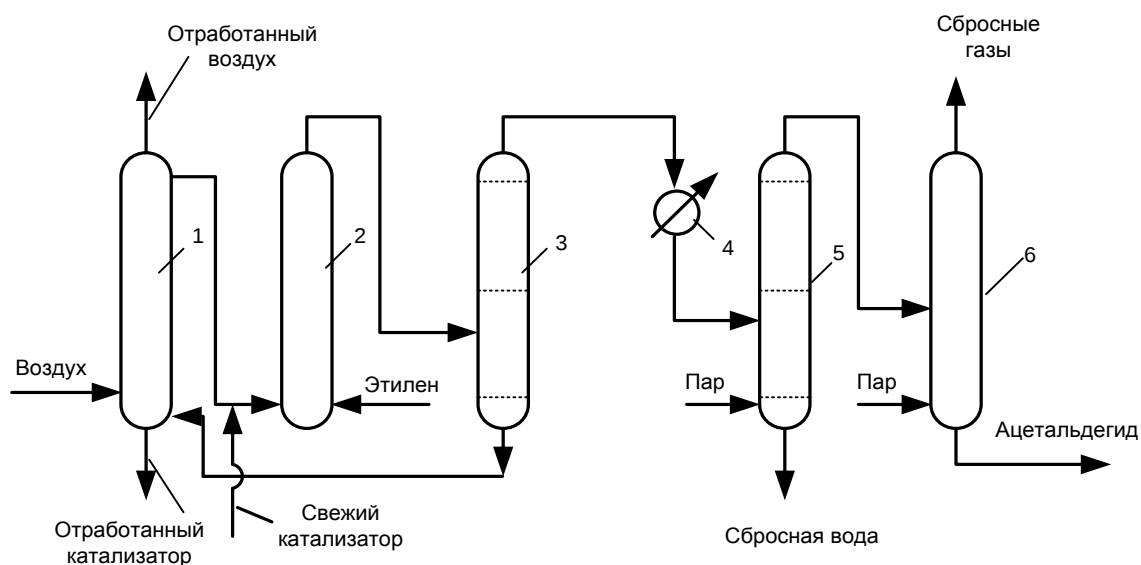


Рисунок 4 - Технологическая схема двухстадийного процесса окисления этилена в ацетальдегид:

1–регенератор; 2–реактор; 3–отпарная колонна; 4–холодильник; 5–ректификационная колонна; 6–колонна для выделения ацетальдегида

В двухстадийном варианте процесса окисление этилена при 100–120°C и 0,78–1,32 МПа и окисление металлического палладия проводят отдельно. В этом случае в реактор 2, заполненный катализаторным раствором, вводят только этилен. Реакционные газы вместе с увлеченным раствором катализатора выводят из реактора сверху и направляют в отпарную колонну 3. При этом понижении давления, и весь ацетальдегид переходит в газовую фазу. Отработанный раствор катализатора из колонны 3 насосом перекачивают в регенератор 1, в который снизу подают воздух. Регенерированный раствор катализатора возвращается в реактор 2. Отходящие из отпарной колонны 3 пары ацетальдегида охлаждаются в холодильнике 4 и поступают сначала в колонну 5 для отделения от воды, а затем в колонну 6 для отделения растворенного в ацетальдегиде газа. Выход

ацетальдегида на пропущенный этилен составляет 95%. Одновременно образуется 1–1,5 % уксусной кислоты и 1–1,3 % хлорпроизводных.

Заключение

Всесоюзным научно-исследовательским институтом органического синтеза (ВНИИОС) создан новый катализатор и разработан процесс окисления этилена кислородом. Новый катализатор значительно активнее и дешевле существующих в настоящее время, побочные реакции хлорирования сильно подавлены. Применение нового катализатора и кислорода в процессе окисления этилена в ацетальдегид позволяет значительно увеличить производительность реакционного узла и обеспечить съём ацетальдегида 15–16 г/л катализаторного раствора против 5–7 г/л при существующем методе. Это достигается одновременным проведением реакций образования ацетальдегида и окисления катализаторного раствора в одном трубчатом реакторе, что позволяет несколько раз за проход повторить реакции восстановления и окисления ионов меди и тем самым повысить производительность катализаторного раствора.

С разработкой нового процесса появилась возможность создания установок большой единичной мощности, 200–250 тыс. т/год при одновременном упрощении схемы.

При одинаковых габаритах основного оборудования производительность установки получения ацетальдегида новым методом более чем в два раза превышает производительность установок по двухстадийной схеме.

В последнее время появились сообщения о получении ацетальдегида окислением природного газа и пропана в присутствии гетерогенных каталитических систем.