

**СӘТБАЕВ
УНИВЕРСИТЕТІ**



**КАЗАХСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ имени К.И. САТПАЕВА**

**ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКИХ И БИОЛОГИЧЕСКИХ
ТЕХНОЛОГИЙ**

КАФЕДРА ХИМИЧЕСКОЙ И БИОХИМИЧЕСКОЙ ИНЖЕНЕРИИ

ЕЛЕУСИНОВ РАИМБЕК

**«ПРОЕКТ УСТАНОВКИ ПОЛУЧЕНИЯ АЦЕТАЛЬДЕГИДА
ОКИСЛЕНИЕМ ЭТИЛЕНА»**

ДИПЛОМНЫЙ ПРОЕКТ

**5В072100– «ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ
ВЕЩЕСТВ»**

**КАЗАХСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ имени К.И. САТПАЕВА**



**ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКИХ И
БИОЛОГИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ**

**КАФЕДРА ХИМИЧЕСКОЙ И
БИОХИМИЧЕСКОЙ ИНЖЕНЕРИИ**

«Допущен к защите»

Заведующий кафедрой ХиБИ

Д.х.н., проф.

_____ Елигбаева Г.Ж.

«_» _____ 2020 г.

ДИПЛОМНЫЙ ПРОЕКТ

на тему: «ПРОЕКТ УСТАНОВКИ ПОЛУЧЕНИЯ АЦЕТАЛЬДЕГИДА
ОКИСЛЕНИЕМ ЭТИЛЕНА»

по специальности 5В072100 – «Химическая технология органических
веществ»

Выполнил

Р. К. Елеусинов

Научный руководитель

д.х.н., проф. Б.С.Селенова

АЛМАТЫ 2020

РЕФЕРАТ

Данный дипломный проект содержит 38 страниц, 9 таблиц, 8 рисунков и 21 литературных источника.

Основные понятия и слова: окислительный процесс, ацетальдегид, этилен, кислород, установка, технологическая схема, жидкая и паровая фазы.

Объектом исследования выступает вещество ацетальдегид и процесс получения его из этилена посредством окисления.

Целью настоящей работы является исследование физико-химических свойств переработки этилена в ацетальдегид и их воздействия на течение взаимодействия, и проектирование первичных устройств преобразования этилена в ацетальдегид.

По итогу анализа нами был произведён расчёт материального и теплового балансов, конструктивный и механический расчёты реактора барботажного типа.

РЕФЕРАТ

Бұл дипломдық жоба 38 бет, 9 кесте, 8 сурет және 21 әдеби көзден тұрады.

Негізгі ұғымдар мен сөздер: тотығу процесі, ацетальдегид, этилен, оттегі, қондырғы, технологиялық ағындардың диаграммасы, сұйық және бу фазалары.

Зерттеу объектісі - ацетальдегид субстанциясы және оны этиленнен тотығу арқылы алу процесі.

Бұл жұмыстың мақсаты этиленді ацетальдегидке қайта өңдеудің физика-химиялық қасиеттерін және олардың өзара әрекеттесу процесіне әсерін зерттеу және этиленнің ацетальдегидке айналуы үшін бастапқы құрылғыларды жобалау болып табылады.

Талдау негізінде біз материалдық және жылу баланстарын, көпіршікті типтегі реактордың құрылымдық-механикалық есептеулерін есептедік.

ESSAY

This diploma project contains 38 pages, 9 tables, 8 figures and 21 literary sources.

Key concepts and words: oxidative process, acetaldehyde, ethylene, oxygen, installation, process flow diagram, liquid and vapor phases.

The object of the study is the substance acetaldehyde and the process of obtaining it from ethylene by oxidation.

The aim of this work is to study the physicochemical properties of the processing of ethylene into acetaldehyde and their impact on the course of the interaction, and to design primary devices for the conversion of ethylene to acetaldehyde.

Based on the analysis, we calculated the material and thermal balances, and the structural and mechanical calculations of the bubble-type reactor.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	6
1 Литературный обзор	7
1.1 Общие сведения об ацетальдегиде	7
1.2 Получение ацетальдегида из этилена, теоретические основы процесса	8
1.3 Аппаратурное оформление одностадийного способа получения ацетальдегида	11
1.4 Принципы в технологии окисления этилена в ацетальдегид	13
2 Выбор конструкции основного аппарата	15
3 Технологическая часть	17
3.1 Материальный расчет	17
3.2 Расчет основных расходных коэффициентов	25
3.3 Тепловой расчет аппарата	25
3.3.1 Тепловой расчет реактора РТ1	25
3.3.2 Тепловой расчет колонны КЛ1	27
3.4. Технологический расчет аппарата	29
3.4.1 Технологический расчет аппарата РТ1	29
3.4.2 Технологический расчет реактора РТ2	30
3.5 Гидравлический расчет аппарата	31
3.6 Механический расчет	32
4 Автоматизация реактора	33
5 Охрана труда	35
6 Охрана окружающей среды при промышленном производстве ацетальдегида	36
Заключение	37
Список литературы	39

ВВЕДЕНИЕ

В промышленной сфере ацетальдегид, как и формальдегид, занимают ведущее место в числе альдегидов, что обусловлено его существенной актуальностью в качестве переходного продукта органического синтеза [1].

По итогу окислительного процесса ацетальдегида на выходе получаем целый ряд веществ как уксусный ангидрид, уксусную кислоту, надуксусную кислоту. При проведении реакции с различными кислотами, к примеру синильной и последующими затем реакции преобразования циангидрина, образуется ряд веществ: молочная кислота, эфиры акриловой кислоты, акрилонитрил. Также существуют другие методы переработки ацетальдегида – реакция альдольной конденсации, при которой получают кротоновый альдегид, пентаэритрит, бутандиол-1,3 и т.д.

В химической промышленности ацетальдегид извлекают:

- при каталитическом прямом окислении этилена;
- парофазной гидратацией при наличии кадмийкальцийфосфатных катализаторов и жидкофазной гидратацией ацетиленом при наличии ртути содержащих;
- посредством окисления насыщенных легких углеводородов $C_3 - C_4$;
- при окислительном каталитическом дегидрировании этанола;

Наиболее популярным из комплекса технологий получения ацетальдегида стал процесс прямого окисления этилена при $PdCl_2$.

1 Литературный обзор

1.1 Общие сведения об ацетальдегиде

Ацетальдегид активно применяется в нефтехимической промышленной сфере в виде полупродукта: из данного вещества извлекают уксусную кислоту, уксусный ангидрид, этилацетат, бутанол и 2-этилгексанол, на долю которых приходится 95 % выпускаемого ацетальдегида. Тем не менее, в последнее время заметна динамика изменения структуры потребления. Подобная динамика со временем будет только развиваться, поскольку значительную долю бутанола и 2-этилгексанола будут извлекать на основе оксосинтеза, в тоже время уксусную кислоту в основном за счёт карбонилирования метанола и подобными технологиями [1].

Ацетальдегид в нефтехимической сфере извлекают:

- из ацетилена по реакции Кучерова в присутствии ртутного катализатора (жидкофазный процесс) и на нертутном кадмий-кальцийфосфатном катализаторе Горина (гетерогенный процесс);
- из этанола как каталитическим дегидрированием, так окислительным;
- из этилена (жидкофазный процесс) в присутствии катализаторах в одну и две стадии.

Ключевые преобразования на базе ацетальдегида представлены на рисунке 1.

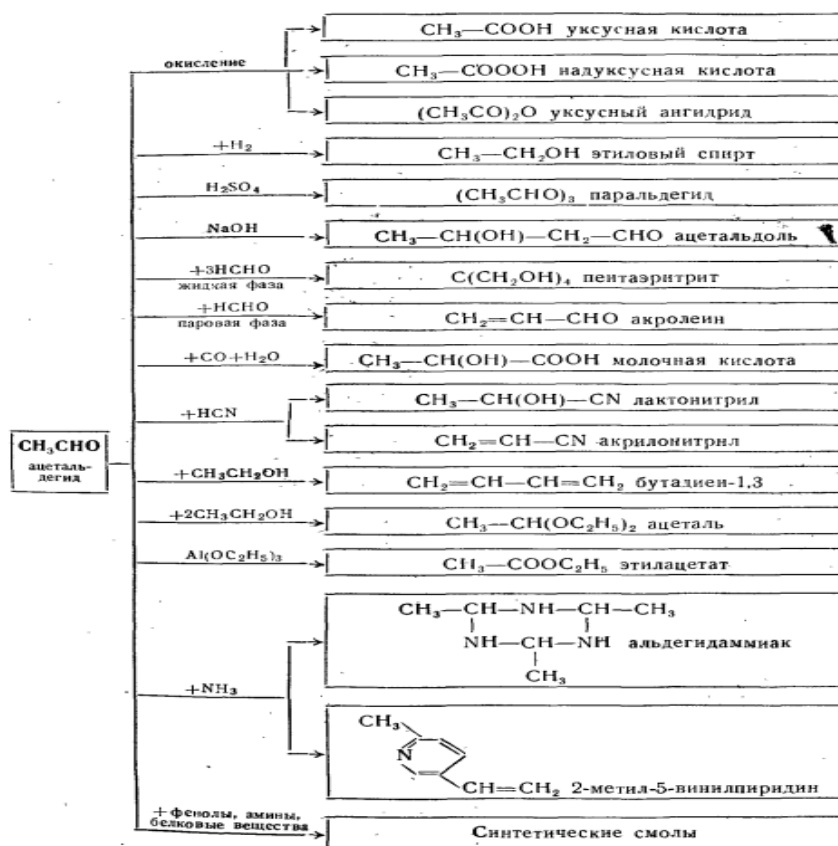
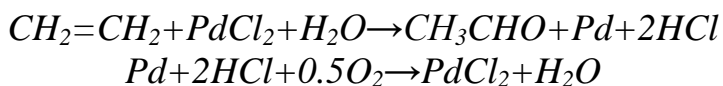


Рисунок 1— Синтезы на основе ацетальдегида

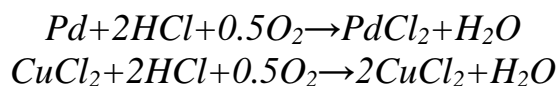
1.2 Получение ацетальдегида из этилена, теоретические основы процесса

С недавних пор широкое применение получил метод извлечения ацетальдегида на основе этилена. Получение ацетальдегида при реакции этилена с водным раствором хлорида палладия (PdCl_2) в первый раз было изложено еще в 1894 г. [2]. При реакции палладиевого комплекса с водой происходит окисление активированного олефина с формированием ацетальдегида и выделением PdHCl . Постоянный процесс синтеза ацетальдегида, при котором восстановление до металлического Pd комбинируется с постоянным его окислением кислородом воздуха, был описан в 1959 г. Я.К. Сыркиным, И. И. Моисеевым и М.Н. Варгафтиком [3,4]. Существует два типа протекания данного процесса: в одну стадию (в одном аппарате осуществляется как окисление этилена, так и образующегося палладия); в две стадии: окисление/карбонилирование олефина посредством стадии формирования активного комплекса и восстановление Pd происходит в одном аппарате, а окислительный процесс металлического Pd — во втором:

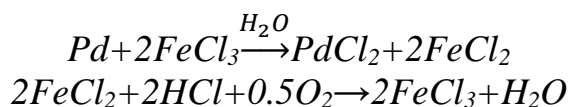


В одностадийном типе условия синтеза и относительные доли реагентов должны соответствовать следующим требованиям - скорости окисления этилена и Pd были идентичными (или последняя выше). На ряду с этим, скорость второй реакции существенно меньше, чем первой, следовательно, активность катализатора в одностадийном типе быстро стремительно снижается [5].

В целях увеличения скорости окисления Pd были рекомендованы промоторы, что является ключевым результатом в производственной имплементации данного процесса — соли меди или железа в среде хлороводородной кислоты, выступающие как переносчики кислорода, которые окисляя палладий, медь или железо регенерируются по следующим реакциям:



или



Соли Cu_2Cl_2 и FeCl_2 легко подвержены окислению кислородом воздуха, к тому же металл преобразовывается в свое начальное высшее валентное состояние. Исходя из этого, комбинирование указанных выше процессов формирует условия для реализации в индустриальном диапазоне синтеза

ацетальдегида посредством прямого окисления этилена молекулярным кислородом [6].

Впрочем, в случае протекания реакции одном аппарате, в целях предотвращения разжижения непрореагировавшего этилена окисление нужно производить чистым кислородом. Излишек этилена применяется для скорейшего вывода ацетальдегида из реакции, также и в целях формирования пропорции компонентов не во взрывоопасных концентрациях.

При двухстадийном процессе, то есть когда процесс синтеза ацетальдегида и окисления Pd протекают в одном аппарате, а окислительный процесс Si_2Cl_2 или FeCl_2 - во втором, применим кислород воздуха, поскольку вводы этилена и воздуха отдельные. Структура метода, который был предложен И. И. Моисеевым, М.Н. Варгафтиком и др., учитывает переходное формирование палладиевого комплекса и определяется моделью на рисунке 2.

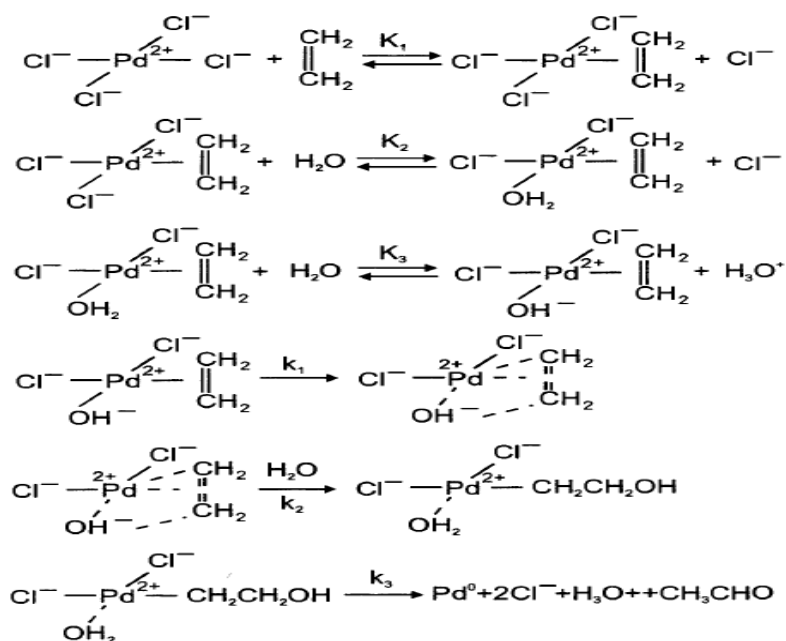
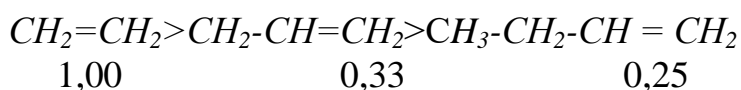


Рисунок 2 - Механизм процесса, предложенный И. И. Моисеевым, М.Н. Варгафтиком с промежуточным образованием палладиевого комплекса [7]

Окислительный процесс в любом случае происходит путем наименьшего гидрогенизированного атома углерода у двойной связи, в результате которого лишь из этилена получается ацетальдегид, тогда как из остальных непредельных углеводородов — кетоны. Реакционная способность олефинов в настоящем процессе варьируется в порядке, типичной для катализа комплексами металлов [8]:



Совокупный процесс получения ацетальдегида дополняется образованием существенного количества тепла:



Скорость отдельно взятых реакций и, таким образом, скорость синтеза сопутствующих продуктов взаимосвязана с условиями протекания реакций. На скорость совокупности реакций, избирательность процесса и образование ацетальдегида значительное влияние оказывает структура катализаторного раствора (содержание $PdCl_2$; $CuCl_2$ и $FeCl_2$), кислотность среды, давление, температура, пропорции этилена и окисляющего агента.

-Необходимо чтобы пропорция совокупного содержания металлов окислительно-восстановительной системы (Cu , Fe или смеси) и Pd были больше 15:1. В практической реализации применяется пропорция (25:1)-(50:1). Подобный профицит меди или железа объясняется высокой стоимостью Pd .

-Преобразование олефина взаимосвязано с мольной пропорцией меди (железа) и галогена в катализаторе; соотношение сохраняется в маленьком интервале (1:1,4—1:1,8). Следовательно, вводимый во время реакции галоген в форме хлорида или этилхлорида, надлежит точному дозированию, поскольку если пропорция будет меньше, чем 1:1, уменьшается преобразование этилена, а в пропорциях 1:2 и выше процесс притормаживает. При таких случаях вводят ацетат меди [8].

-Реакцию необходимо производить в кислой ($pH=0,8-3,0$) или нейтральной среде ($pH=6,0-7,5$), поскольку при увеличении кислотности из катализаторного раствора образуется хлорид меди (I), что вызывает уменьшение образования ацетальдегида и закупоривания отверстий газораспределительного аппарата. Растворимость хлорида $Cu(I)$ повышается путем введения в катализаторный раствор муравьиной, уксусной, а наиболее эффективно- трихлоруксусной кислоты. Тем не менее, эти кислоты необходимо вводить в несущественных объёмах, в частности, уксусную кислоту, поскольку карбоновые кислоты формируют с Cu малоактивные соли. На ряду с этим, уксусная кислота растворяет продукты реакции, что вызывает формирование сопутствующих хлорированных продуктов.

- Растворимость солей в водной среде имеет предел, по этой причине получают разжиженные растворы катализатора, приводящий к незначительной удельной эффективности. Исходя из этого, целесообразнее использовать катализатор, который находится в форме суспензии в воде или в разжиженной уксусной кислоте (шламовый катализатор). Использование такого катализатора даёт возможность комбинировать высокую концентрацию катализатора с существенным отводом тепла; формировать устойчивую пену, со своей стороны приводящий к качественному диспергированию газа [9,10].

Процедура непосредственного окисления этилена в ацетальдегид допускается проводить с применением жидкого катализаторного раствора (гомогенно-каталитический процесс) или твердого катализатора (гетерогенно-каталитический процесс). В ходе гомогенного процесса качественные продукты синтезируются при использовании водного раствора, который содержит 0,3-0,5 % $PdCl_2$ 12-33 % $CuCl_2 \cdot H_2O$, 2- 3 % $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$. В некоторых случаях допускается добавление незначительной дозы уксусной кислоты.

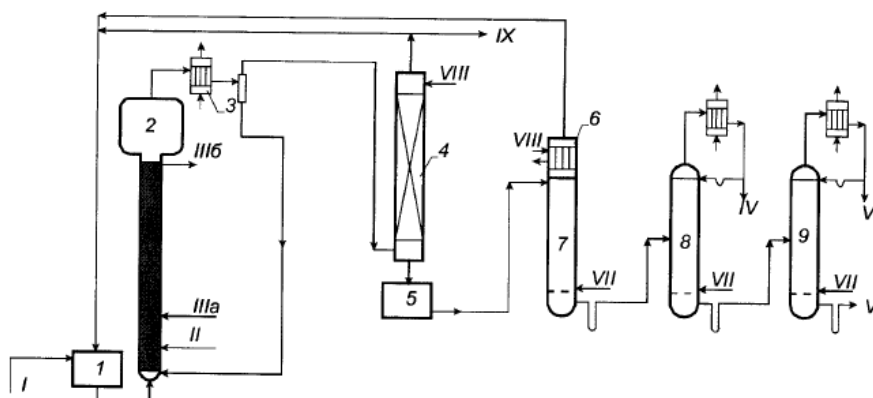
Гетерогенный процесс допускается производить в присутствии катализатора, являющийся смесью хлоридов Pd и Cu на носителе (оксид алюминия, силикагель, пемза, активированный уголь), к примеру, допустимо применить катализатор такого состава: 2% $PdCl_2$ и 10% $CuCl_2$ нанесенные на активированный уголь. Данную процедуру также допускается проводить в присутствии катализатора со статичным слоем (в трубчатом аппарате и в колонном аппарате с катализатором на полках), также и при наличии катализатора в псевдооживленной фазе. Эта технология сопровождается сложностями отвода тепла, выделяющегося в ходе реакции, тем не менее, они устранимы. А именно, одним из методов отвода тепла может послужить ввод водного конденсата между слоями катализатора, с его последующим испарением. С другой стороны, данная методика создаёт альтернативную сложность – очистка загрязненной воды. По этой причине целесообразнее выводить тепло в стандартном трубчатом устройстве, который параллельно выполняет функцию котла-утилизатора [11,12].

Ключевая разница между двумя вышеописанными технологиями, заключается в том, что преобразование этилена за один цикл при двухстадийном методе почти достигает 100% и, как следствие, нет необходимости проведения дополнительных циклов; к тому же двухстадийном варианте допускается применение менее чистого этилена, чем в одностадийном. Однако, в первом случае условия технике безопасности более мягкие и двухстадийный способ требует существенных финансовых затрат.

1.3 Аппаратурное оформление одностадийного способа получения ацетальдегида

При одностадийном методе синтеза ацетальдегида из этилена протекает в одном реакторе колонного типа. Технологическая схема одностадийного метода показана на рисунке 3. Необработанный этилен перемешивается с обратным в смесителе 7 и далее отправляется в днище реактора 2. Так же в днище реактора подается кислород на высоте около одного метра. Парогазовой комплекс из верхушки реактора 2 переходит в холодильник-конденсатор 3, где в основном конденсируется вода, и жидкая вода возвращается обратно в реактор 2. Парогазовая смесь из холодильника-конденсатора 3, которая не сконденсировалась, идёт в нижнюю часть скруббера-абсорбера 4, где при контакте с водой протекает процесс абсорбции, то есть конденсация продуктов процесса. Несконденсированная часть этилена поступает в смеситель 7. Некоторая доля потока отводится из процесса в целях очистки и для вывода инертных газов. Сконденсировавшаяся смесь поступает в колонну 7 посредством сборника 5. Отгонная колонна 7 имеет реверсивную холодильную установку и служит чтобы отпаривать этилен и кислород «острым паром». Газообразные вещества поступают обратно в смеситель 7, а кубовый продукт в ректификационную колонну 8 для синтеза ацетальдегида. Вещества внутри

колонны нагреваются «острым паром». Далее кубовый продукт поступает в ректификационную колонну 9, которая также обогревается «острым паром» и служит чтобы отделить кротоновый альдегид в форме гетеро-азеотропа с водой [13].



*1 – смеситель; 2 – реактор; 3 – холодильник-конденсатор, 4 – абсорбер, 5 – сборник; 6 – параллельный конденсатор; 7 – отгонная колонна; 8,9 – ректификационная колонна
I – свежий этилен; II – технический кислород; IIIa – катализатор с регенерации; IIIб – катализатор на регенерацию, IV – ацетальдегид, V – азеотропкротоновый альдегид-вода; VI – фезельная вода на очистку, VII – пар; VIII – вода; IX – этилен на очистку*

Рисунок 3 – Технология производства ацетальдегида из этилена (однореакторный вариант)

Данный метод дифференциации более целесообразен, чем двухстадийный процесс обработки. В первую очередь по той причине, что растворенные газообразные вещества моментально отводятся от продуктов в колонне с реверсивным конденсатором. К тому же, в вышеописанном методе вещества в ректификационных колоннах нагреваются «острым паром». Данная технология нагрева допустима, поскольку в смеси присутствует жидкая вода, однако, первоначальная смесь поэтапно разжиживается водой, что приводит к затруднению синтеза целевых продуктов, на ряду с этим вызывает образование значительного количества загрязнённой воды, требующей очистки. Не смотря на вышесказанное, оба метода идентичны по экономическим показателям и успешно применяются в индустрии.

Процесс непосредственного окисления этилена в паровой фазе допустим только одностадийным методом, и стоит обратить внимание на то, что процесс может быть реализован в аппарате колонного типа.

Данный способ не имеет дефектов, как коррозия и применение вторичного цикла по катализаторному раствору, но ему характерны трудности отвода тепла.

Жидкофазные (гомогенные) процессы имеют такие достоинства как: гомогенный катализатор растворяется в полном объёме и гипотетически каждый атом вещества (металла) способен взаимодействовать с реагентами, по сравнению с гетерогенным, где задействованы лишь поверхностные атомы;

гомогенные катализаторы это высокоизбирательными вещества; в жидкофазном способе, традиционно, концепция реактора проще; вывод тепла осуществляется гораздо проще, сравнительно с гетерогенным процессом, посредством улетучивания продуктов синтеза или начальных реагентов под воздействием температур.

Тем не менее, вышеописанный способ не обделён значительными дефектами: появляются сложности отделения продуктов от смеси, который содержит катализаторные вещества; есть необходимость проведения повторных циклов и восстановления катализатора; неустойчивость и высокая восприимчивость катализатора к отравлению; коррозионная активность катализаторной смеси [14].

1.4 Принципы в технологии окисления этилена в ацетальдегид

Метод синтеза ацетальдегида прямым окислением этилена является одностадийным (в двухстадийном типе вторая стадия — это восстановление катализаторной смеси), постоянным и основан на недорогом и доступном сырье (этилен, технический кислород или воздух). Процесс обладает высокой производительностью, то есть обеспечивается соотношение ацетальдегида к этилену в диапазоне 92-95 %. Преобразование за единичный цикл для обеих методов, используемых в промышленности, различны. Таким образом, однореакторный вариант характеризуется 30-50 % преобразованием этилена в результате одного цикла, и для двухреакторного — 100%. Может сложиться впечатление, что двухреакторный процесс эффективнее. Тем не менее, подобное преобразование этилена осуществляется посредством применения двух дорогих реакторов. Помимо этого, для данного способа необходимо обеспечить обращение каталитической смеси среди реакционных устройств, что приводит к существенным затратам на коррозионностойкие насосные устройства, трубопроводы, запорную арматуру и т. п. На ряду с этим, в однореакторном варианте применяется дорогостоящий окислительный реагент — технический кислород. В совокупности в этом заключается конкурентоспособность рассматриваемых технологий. При преобразовании этилена в ацетальдегид используется концепция рециркуляции. В общем, как в одно-реакторном, так и в двух-реакторных методах рециркуляционные циклы предназначены для использования реагентов в полном объёме [15].

Исходя из вышесказанного, наиболее удобным и эффективным методом синтеза ацетальдегида является окисление этилена в водном растворе хлорида палладия. Данная реакция имеет высокий показатель выхода ацетальдегида - до 98%. Этилен — это сравнительно недорогой и общедоступное сырьё. Аппаратная часть производства вполне простое и не требует значительных финансовых затрат. Себестоимость ацетальдегида, производимого таким образом вдвое ниже себестоимости продукта, получаемого другими методами. По этим причинам, для синтеза ацетальдегида выбран процесс окисления этилена [16].

2 Выбор конструкции основного аппарата

Степень эффективности технологического процесса тесно связан с актуальностью выбора реактора и его достоинств [17].

Самым популярным типом конструкции является змеевиковый реактор, (Рисунок 4) состоящий из ряд вертикальных труб 1, последовательно соединенных калачами 3. В нижней части трубы 1 установлен газожидкостный смеситель 2. Последняя труба соединяется с сепаратором 4, где осуществляется отделение газа от жидкости [18].

Данный реактор служит в целях окисления этилена в ацетальдегид с применением катализаторного раствора. Для расчетов был выбран вертикальный змеевиковый реактор, который состоит из U-образных труб, соединенных в нижней части ретурбентами. На шести конечных витках реактора имеется паровая рубашка, которая необходима для подогрева катализаторной смеси.

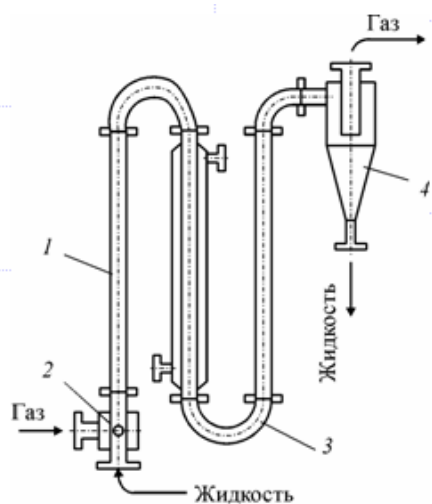


Рисунок 4 – реактор змеевикового типа

Относительная лёгкость дизайне барботажных колонн (Рисунок 5) даёт возможность разрабатывать их на промышленные объемы, также позволяет монтаж антикоррозионной футеровки и обеспечивает высокую надежность в использовании. Для барботажной колонны характерна неорганизованная и низкое обращение жидкости, исходя из этого при исследовании гидродинамики этого аппарата, как правило, принимают за факто то, что газ барботирует через жидкость, которое не имеет конкретное направление движения. Низкая циркуляция не даёт перерабатывать в таком реакторе гетерогенные жидкости (суспензии, эмульсии), состоящие из нескольких фаз с значительными отличиями в плотности [19].

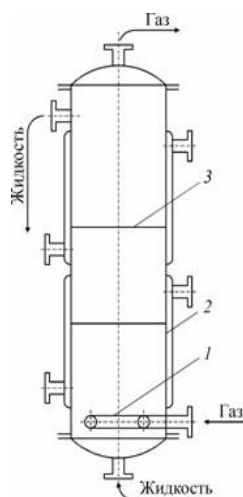


Рисунок 5 - Реактор барботажный колонный

Газлифтный реактор, представленный на рисунке 6, имеет конструкционные отличия от типичных барботажных колонн, и состоит из корпуса 1, в который встроена одна или несколько барботажных труб 2, в которые посредством газораспределителя 3 вводится газ. При введении газа в аппарат, наполненный жидкостью, в барботажных трубах формируется газожидкостный раствор, чья плотность меньше плотности гомогенной жидкости в межтрубном пространстве, благодаря этому в реакторе появляется циркуляция жидкости с восходящим потоком [7].

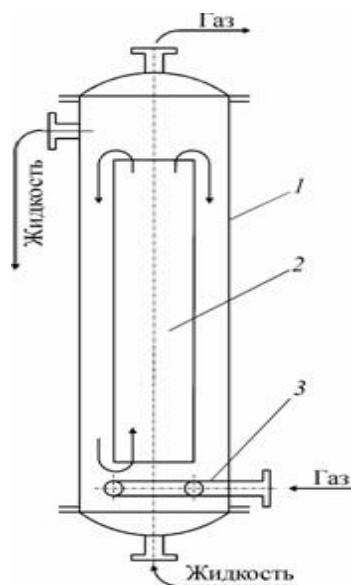


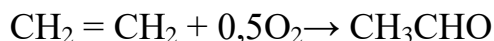
Рисунок 6 - Реактор барботажный газлифтный

Таким образом, из базовых видов реакторов, которые применяются в синтезе ацетальдегида, и принимая во внимание легкость реализации, высокую надежность в процессе и значительный потенциал многотоннажного производства, нами было выбрано реактор барботажного типа.

3 Технологическая часть

3.1 Материальный расчет

Процесс окисления ацетальдегида в ацетилен протекает согласно следующему уравнению химической реакции:



В таблице 1 приведены основные физические свойства реагентов и продуктов реакции

Таблица 1 – Основные физические свойства реагентов и продуктов реакции

Вещество	Фазовое состояние	Плотность, кг/м ³	Tкип/Tпл, °C	Примечание
Ацетальдегид	жидкость	773	20,8 / -123,5	Токсичен, ПДК составляет 5 мг/м ³ . Неограниченно растворим в воде.
Этилен	газ	1,26	-103,7/-169,15	
Кислород	газ	1,43	-182,98/-218,7	

Исходные данные:

Годовая производительность установки по ацетальдегиду 70720 т;

Годовой фонд рабочего времени 8000 ч;

Состав технического этилена, [$\varphi_i(x_i)$, %] :

- этилен–99,90;

- этан–0,10;

Степень конверсии этилена 0,98.

Доля этилена, расходуемого на образование продуктов окисления, [$\varphi_i(x_i)$, %]:

- ацетальдегид–93;

- уксусная кислота–1;

- диоксид углерода–2,5;

- щавелевая кислота–0,6;

- кротоновый альдегид–0,3;

- высокомолекулярные и полимерные продукты–0,9;

- этилхлорид–0,08;

- монохлорацетальдегид–1,03;

- дихлормеацетальдегид–0,3;

- трихлорацетальдегид–0,15;

- трихлорметан–0,07;

- дихлорметан–0,07.

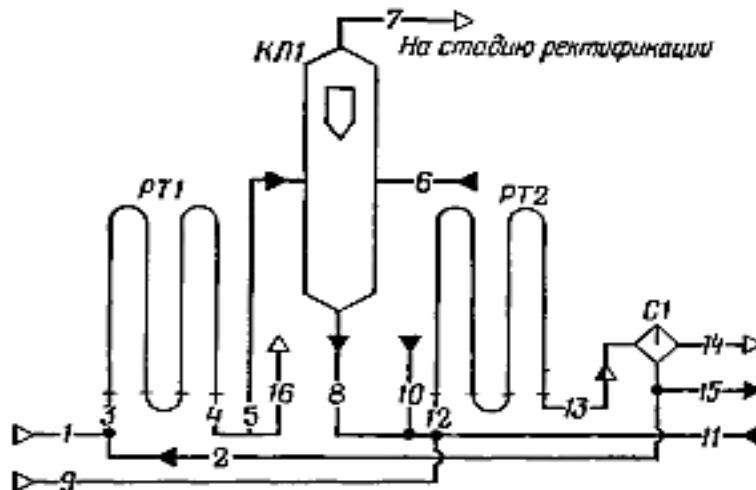
Потери, (%):

- ацетальдегида на стадии ректификации–2,0;

- этилена на стадии синтеза–2,1;

Объемная доля кислорода в отработанном воздухе - 0,04

В расчетах используем схему потоков стадии синтеза (рисунок 4).



1, 16 – этилен, 2, 13, 15 – окисленный катализаторный раствор, 3 – газожидкостная смесь, 4, 5 – продукты реакции, 6 – кубовая жидкость со стадии ректификации, 7 – ацетальдегид-сырец, 8 – катализаторный раствор на окисление, 9 – воздух, 10 – конденсат, 11 – активированный катализаторный раствор, 12 – катализаторно-воздушная смесь, 14 – отработанный воздух. РТ1, РТ2 – реакторы, КЛ1 – отпарная колонна, С1 – сепаратор

Рисунок 7 – Схема потоков стадий синтеза

Часовая производительность установки по ацетальдегиду:

$$П_{ч} = (П_{год} / T_{эф}) \cdot 1000 \quad (1)$$

где $П_{год}$ - производительность в год, кг/ч;

$T_{эф}$ - время эффективное, ч;

$$П_{ч} = 11250 \text{ кг/ч или } 11250/44 = 255,681 \text{ кмоль/ч.}$$

С учетом 2 % потерь на стадии ректификации необходимо получить ацетальдегида на стадии синтеза:

$$П_{ч}^n = П_{ч} \cdot 100 / (100 - \alpha) \quad (2)$$

$$П_{ч}^n = 255,681 \cdot 100 / (100 - 2) = 260,899 \text{ кмоль/ч или } 11479,5 \text{ кг/ч.}$$

Расходуется этилена на получение ацетальдегида:

$$П_{1-4э} = П_{ч}^n / \varphi \quad (3)$$

$$П_{1-4э} = 260,899 / 0,93 = 280,537 \text{ кмоль/ч.}$$

Расходуется этилена с учетом степени конверсии:

$$280,537 / 0,98 = 286,262 \text{ кмоль/ч.}$$

Содержание этилена в продуктах реакции:

$$286,262 - 280,537 = 5,725 \text{ кмоль/ч.}$$

Расходуется этилена с учетом потерь на стадии синтеза:

$$286,262 \cdot 100 / (100,0 - 2,1) = 292,402 \text{ кмоль/ч или}$$

$$292,402 \cdot 28 = 8187,3 \text{ кг/ч.}$$

Потери этилена (поток 16):

$$292,402 - 286,262 = 6,141 \text{ кмоль/ч или } 171,9 \text{ кг/ч.}$$

Расходуется технического этилена:

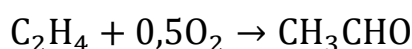
$$292,402 / 0,999 = 292,694 \text{ кмоль/ч.}$$

Количество этана, содержащегося в техническом этилене:

$$292,402 - 292,694 = 0,292 \text{ кмоль/ч или } 8,8 \text{ кг/ч.}$$

Выполняем материальный расчет системы из двух реакторов (условно принимаем, что окисление этилена происходит воздухом и хлороводородом).

По основной реакции



- расходуется:

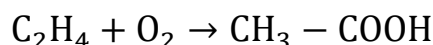
$$\text{этилена: } 260,899 \text{ кмоль/ч или } 7305,1 \text{ кг/ч;}$$

$$\text{кислорода: } 0,5 \cdot 260,899 = 130,45 \text{ кмоль/ч или } 4174,38 \text{ кг/ч;}$$

- образуется

$$\text{ацетальдегида: } 260,899 \text{ кмоль/ч или } 11479,5 \text{ кг/ч.}$$

По реакции



- расходуется:

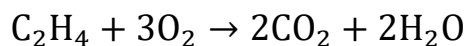
$$\text{этилена: } 0,01 \cdot 280,537 = 2,805 \text{ кмоль/ч или } 78,48 \text{ кг/ч;}$$

$$\text{кислорода: } 2,805 \text{ кмоль/ч или } 95,6 \text{ кг/ч.}$$

- образуется:

$$\text{уксусной кислоты: } 2,805 \text{ кмоль/ч или } 168,3 \text{ кг/ч.}$$

По реакции



- расходуется:

$$\text{этилена: } 0,025 \cdot 280,537 = 7,013 \text{ кмоль/ч или } 196,3 \text{ кг/ч;}$$

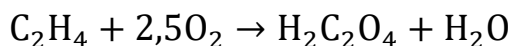
$$\text{кислорода: } 3 \cdot 7,013 = 21,039 \text{ кмоль/ч или } 673,2 \text{ кг/ч.}$$

- образуется:

$$\text{диоксида углерода: } 2 \cdot 7,013 = 14,026 \text{ кмоль/ч или } 617,0 \text{ кг/ч;}$$

$$\text{водяного пара: } 14,026 \text{ кмоль/ч или } 252,5 \text{ кг/ч.}$$

По реакции



- расходуется:

$$\text{этилена: } 0,006 \cdot 280,537 = 1,683 \text{ кмоль/ч или } 47,2 \text{ кг/ч;}$$

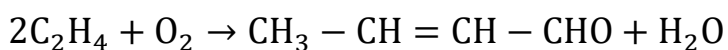
$$\text{кислорода: } 2,5 \cdot 1,683 = 4,208 \text{ кмоль/ч или } 134,6 \text{ кг/ч.}$$

- образуется:

$$\text{щавелевой кислоты: } 1,683 \text{ кмоль/ч или } 151,56 \text{ кг/ч;}$$

$$\text{водяного пар: } 1,683 \text{ кмоль/ч или } 30,2 \text{ кг/ч.}$$

По реакции



- расходуется:

этилена: $0,003 \cdot 280,537 = 0,842$ кмоль/ч или 23,6 кг/ч;

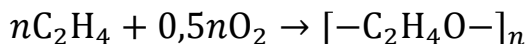
кислорода: $0,5 \cdot 0,842 = 0,421$ кмоль/ч или 13,5 кг/ч.

- образуется:

кротонового альдегида: 0,421 кмоль/ч или 29,5 кг/ч;

водяного пара: 0,421 кмоль/ч или 7,5 кг/ч.

По реакции



- расходуется:

этилена: $0,009 \cdot 280,537 = 2,525$ кмоль/ч или 70,7 кг/ч;

кислорода: $0,5 \cdot 2,525 = 1,263$ кмоль/ч или 40,5 кг/ч.

- образуется:

высокомолекулярных и полимерных продуктов (массовых расход определяем по сумме расходов этилена и кислорода): 2,525 кмоль/ч или 111,2 кг/ч.

По реакции



- расходуется:

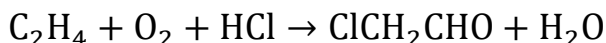
этилена: $0,0008 \cdot 280,537 = 0,225$ кмоль/ч или 6,3 кг/ч;

хлороводорода: 0,225 кмоль/ч или 8,1 кг/ч.

- образуется:

этилхлорида: 0,225 кмоль/ч или 14,5 кг/ч.

По реакции



расходуется:

этилена: $0,0103 \cdot 280,537 = 2,889$ кмоль/ч или 80,8 кг/ч;

кислорода: 2,889 кмоль/ч или 92,5 кг/ч;

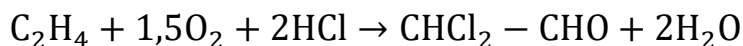
хлороводорода: 2,889 кмоль/ч или 105,5 кг/ч.

Образуется:

монохлорацетальдегида: 2,889 кмоль/ч или 226,6 кг/ч;

водяного пара: 2,889 кмоль/ч или 52,0 кг/ч.

По реакции



расходуется:

этилена: $0,003 \cdot 280,537 = 0,842$ кмоль/ч или 23,6 кг/ч;

кислорода: $1,5 \cdot 0,842 = 0,702$ кмоль/ч или 40,5 кг/ч;

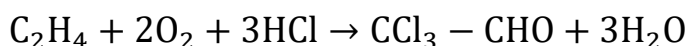
хлороводорода: $2 \cdot 0,842 = 0,936$ кмоль/ч или 59,8 кг/ч.

Образуется:

дихлорацетальдегида: 0,842 кмоль/ч или 95,2 кг/ч;

водяного пара: 1,684 кмоль/ч или 30,2 кг/ч.

По реакции

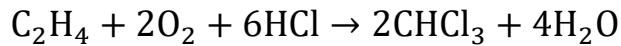


расходуется:

этилена: $0,0015 \cdot 280,537 = 0,421$ кмоль/ч или 11,7 кг/ч;
кислорода: $2 \cdot 0,421 = 0,842$ кмоль/ч или 23,8 кг/ч;
хлороводорода: $3 \cdot 0,421 = 1,263$ кмоль/ч или 46,1 кг/ч.
Образуется:

трихлорацетальдегида: 0,421 кмоль/ч или 62,1 кг/ч;
водяного пару: 1,263 кмоль/ч или 22,6 кг/ч.

По реакции



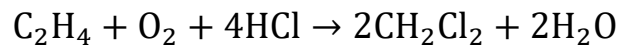
расходуется:

этилена: $0,0007 \cdot 280,537 = 0,196$ кмоль/ч или 5,6 кг/ч;
кислорода: $2 \cdot 0,196 = 0,392$ кмоль/ч или 12,4 кг/ч;
хлороводорода: $6 \cdot 0,196 = 1,177$ кмоль/ч или 43,0 кг/ч.

Образуется:

трихлорметана: 0,392 кмоль/ч или 46,8 кг/ч;
водяного пару: $4 \cdot 0,196 = 0,784$ кмоль/ч или 14,0 кг/ч.

По реакции



расходуется:

этилена: $0,0007 \cdot 280,537 = 0,196$ кмоль/ч или 5,6 кг/ч;
кислорода: 0,196 кмоль/ч или 6,3 кг/ч;
хлороводорода: $4 \cdot 0,196 = 0,784$ кмоль/ч или 28,6 кг/ч.

Образуется:

дихлорметана: $2 \cdot 0,196 = 0,392$ кмоль/ч или 33,3 кг/ч;
водяного пару: 0,392 кмоль/ч или 7,0 кг/ч.

Всего расходуется кислорода по реакциям 3.1 - 3.6, 3.8 - 3.12:

$$130,450 + 2,804 + 21,038 + 4,208 + 0,421 + 1,264 + 2,889 + 1,264 + 0,842 + 0,392 + 0,196 = 165,769 \text{ кмоль/ч или } 5304,6 \text{ кг/ч.}$$

Всего расходуется хлороводорода:

$$0,225 + 2,889 + 1,685 + 1,264 + 1,178 + 0,785 = 8,024 \text{ кмоль/ч или } 292,8 \text{ кг/ч.}$$

Всего образуется водяного пара:

$$14,026 + 1,683 + 0,421 + 2,889 + 1,264 + 1,685 + 0,785 + 0,392 = 23,144 \text{ кмоль/ч или } 416,5 \text{ кг/ч.}$$

Расход воздуха на окисление находим из уравнения

$$0,209 \cdot V_x - \varphi_{\text{O}_2} \cdot (V_x - V_{\text{O}_2}) = V_{\text{O}_2} \quad (4)$$

где V_x – расход воздуха, м³/ч;

0,209 – объемная доля кислорода в воздухе, доли ед.;

φ_{O_2} – объемная доля кислорода в отработанном воздухе, доли ед.;

V_{O_2} – расход кислорода на окисление этилена, м³/ч.

Расход кислорода на окисление этилена:

$$V_{\text{O}_2} = 165,769 \cdot 22,4 = 3713,2 \text{ м}^3/\text{ч.}$$

Расход воздуха:

$$0,209 \cdot V_x - 0,04 \cdot (V_x - 3713,2) = 3713,2$$

$$V_x = 22850,5 \text{ м}^3/\text{ч}.$$

Рассчитываем состав воздуха:

кислород: $0,209 \cdot 22850,5 = 4775,8 \text{ м}^3/\text{ч}$ или $213,203 \text{ кмоль}/\text{ч}$ или $6822,5 \text{ кг}/\text{ч}$.

азот: $22850,5 - 4775,8 = 18074,7 \text{ м}^3/\text{ч}$ или $806,906 \text{ кмоль}/\text{ч}$ или $22593,4 \text{ кг}/\text{ч}$.

Содержится кислорода в продуктах реакции:

$213,203 - 165,769 = 47,434 \text{ кмоль}/\text{ч}$ или $1517,9 \text{ кг}/\text{ч}$.

Количество отработанного воздуха (поток 2):

$47,434 + 806,906 = 854,339 \text{ кмоль}/\text{ч}$ или $24111,0 \text{ кг}/\text{ч}$.

Составляем таблицу 2 материального баланса стадии синтеза.

Таблица 2 – Материальный баланс стадии синтеза

Приход	кг/ч	кмоль/ч	Расход	кг/ч	кмоль/ч
Этилен технический: C ₂ H ₄ C ₂ H ₆	8187,3 8,8	292,401 0,292	Продукты реакции: CH ₃ CHO CH ₃ COOH H ₂ C ₂ O ₄ CH ₃ CHCHCHO CH ₂ ClCHO CHCl ₂ CHO CCl ₃ CHO CH ₃ CH ₂ Cl CH ₂ Cl ₂ CHCl ₃	11479,5 168,3 151,5 29,5 226,6 95,2 62,1 14,6 33,3 46,8	260,899 2,804 1,683 0,421 2,889 0,842 0,421 0,225 0,392 0,392
Воздух: O ₂ N ₂	6822,5 22593,4	213,203 806,906	H ₂ O C ₂ H ₄ полимеры C ₂ H ₆ O ₂ N ₂ CO ₂	416,5 160,4 111,2 8,8 1517,9 22593,6 617,0	23,144 5,726 2,525 0,292 47,434 2731,837 14,026
Хлороводород	292,8	8,024	Потери этилена	171,9	6,140
	37904,9	1320,826	Всего	37904,9	1177,155

Так как в действительности в реакторе РТ1 окисление этилена осуществляется катализаторным раствором, допускаем, что расход последнего равен расходу кислорода и хлороводорода на образование продуктов реакции.

Определяем расход катализаторного раствора:

$$11479,5/6,0 = 1913,4 \text{ м}^3/\text{ч},$$

где 11479,5 – производительность установки по ацетальдегиду, кг/ч;

6,0 – производительность катализаторного раствора по ацетальдегиду, кг/м³ катализаторного раствора. Принимаем, что плотность катализаторного раствора равна 1100 кг/м³, тогда его расход составит $1913,4 \cdot 1100 = 2104574 \text{ кг}/\text{ч}$. Рассчитываем состав катализаторного раствора, который представлен в табл. 3.

Таблица 3 – Состав катализаторного раствора

	PdCl ₂	CuCl ₂	CH ₃ COOH	HCl	H ₂ O	Σ
ω _i , %	0,2	12,2	3,3	1,5	82,8	100,0
m _т , кг/ч	4208	256757	69451	31568	1742689	2104574

Допускают, что количество катализаторного раствора на выходе из реактора уменьшится за счет прореагировавших воды и хлороводорода:

$$2104574 - (292,8 + 5304,6) = 2098976,5 \text{ кг/ч,}$$

где 5304 – расход кислорода на образование продуктов реакции, кг/ч.

Составляем таблицу материального баланса по реактору РТ1 (таблица 4).

Таблица 4 - Материальный баланс реактора РТ1

Приход	кг/ч	%	Расход	кг/ч	%
1	2	3	4	5	6
Этилен технический: C ₂ H ₄ C ₂ H ₆	8196,1 8,8	99,9 0,1	Продукты реакции: CH ₃ CHO CH ₃ COOH H ₂ C ₂ O ₄	11479,5 168,3 151,5	84,3 1,2 1,1
Катализаторный раствор: PdCl ₂ CuCl ₂ CH ₃ COOH HCl H ₂ O	4208 256757 69451 31568 1742589	0,2 12,2 3,3 1,5 82,8	CH ₃ CHCHCHO CH ₂ ClCHO CHCl ₂ CHO CCl ₃ CHO CH ₃ CH ₂ Cl CH ₂ Cl ₂ CHCl ₃ H ₂ O C ₂ H ₄ полимеры C ₂ H ₆ CO ₂	29,5 226,6 95,2 62,1 14,6 33,3 46,8 416,5 160,4 111,2 8,8 617,0	0,2 1,7 0,7 0,5 0,1 0,3 0,3 3,1 1,2 0,8 - 4,5
			Потери этилена	171,9	100
			Катализаторный раствор: PdCl ₂ CuCl ₂ CH ₃ COOH HCl H ₂ O	7575,1 256757 69451 31275 1737284	0,2 12,2 3,3 1,5 82,8
Всего	2112770,5	-	Всего	2112770,5	-

Рассчитываем материальный баланс отпорной колонны. В колонну КЛ1 поступает реакционная смесь с катализаторным раствором из реактора РТ1 для отделения ацетальдегида и побочных продуктов от катализаторного раствора (табл. 5).

Таблица 5- Материальный баланс отпарной колонны

Приход	кг/ч	Расход	кг/ч
Продукты реакции: ацетальдегид и другие кислородсодержащие соединения хлорорганические соединения углеводороды Н ₂ O СО ₂	11828,8 478,6 280,2 416,9 617,2	Ацетальдегид- сырец: СН ₃ СНО СН ₃ СООН СН ₃ СНСНО хлорорганические соединения углеводороды Н ₂ O СО ₂	10985,94 168,3 29,5 478,6 280,2 22228,0 617,2
Катализаторный раствор Кубовая жидкость со стадии ректификации	2098976,9 21811,1	Катализаторный раствор: СН ₃ СНО Н ₂ С ₂ О ₄ PdCl ₂ CuCl ₂ СН ₃ СООН HCl Н ₂ O	493,6 151,5 4208,4 256757 69451,2 31275,5 1737284
Итого	2134409,9		2134409,9

Для поддержания постоянной концентрации катализаторного раствора в колонну подают постоянное количество кубовой жидкости со стадии ректификации (1,8 – 2,0 т на одну тонну ацетальдегида, температура 84 - 94°С). Принимают, что в газовую фазу переходит 95,7% ацетальдегида и все компоненты, кроме щавелевой кислоты и катализаторного раствора.

Количество ацетальдегида, переходящего в газовую фазу:

$$11479,5 \cdot 0,957 = 10985,9 \text{ кг/ч}$$

Расходуется кубовой жидкости из отделения ректификации:

$$1,9 \cdot 11479,5 = 21811,1 \text{ кг/ч.}$$

Выполняем материальный расчет реактора РТ2 (табл. 6).

Таблица 6 – Материальный баланс реактора РТ2

Приход	кг/ч	Расход	кг/ч
Воздух: кислород азот	6822,4 22593,0	Катализаторный раствор: в реактор РТ2 на активацию	2104593,3 23885,6
Окисленный катализаторный раствор Конденсат Активированный катализаторный раствор	2099640,8 2295,9 21237,5	Отработанный воздух: кислород азот	1517,8 22593,0
Всего	2152589,6	Всего	2152589,6

Расход воздуха по таблице 8: 29415,4 кг/ч.

Расход катализаторного раствора, поступающего на окисление таблице 3.3: 2098976,9 кг.

Расход конденсата: $0,2 \cdot 11479,5 = 2295,9$ кг/ч.

где 0,2 – удельный расход конденсата, тонн на одну тону ацетальдегида.

Расход активированного катализаторного раствора:

$1,85 \cdot 11479,5 = 21237,075$ кг/ч.

где 1,85 – удельный расход катализаторного раствора, тонн на одну тонну ацетальдегида.

Рассчитывают количество катализаторного раствора, подаваемого на активацию:

$(29415,9 + 2098976,9 + 2295,9 + 21237,075) - (2104574,4 + 24111,0) = 23885,41$ кг/ч.

где 2104574,4 – расход катализаторного раствора в реактор РТ1, кг/ч;

24111,0 – количество отработанного воздуха, кг/ч.

Потери катализаторного раствора при активации:

$100 - (21237,075/24111) \cdot 100 = 11,1\%$,

что соответствует оптимальному технологическому режиму.

3.2 Расчет основных расходных коэффициентов

С учетом 2% потерь на стадии ректификации получаемацетальдегида на стадии синтеза:

$255,7 \cdot 100 / (100 - 2) = 260,9$ кмоль/ч или 11479,5 кг/ч.

Основные расходные коэффициенты (в кг/кг) рассчитываются по данным таблицы 1:

по этилену: $8187,3 / 11479,5 = 0,7132$;

по техническому этилену: $81996,7 / 11479,5 = 0,7139$;

по воздуху: $29415,9 / 11479,5 = 2,56$;

по хлороводороду: $292,9 / 11479,5 = 0,0255$.

3.3 Тепловой расчет аппарата

3.3.1 Тепловой расчет реактора РТ1

Исходные данные: составы материальных потоков представлены в таблице 2.2 температура: катализаторного раствора на входе в реактор 108°C; на выходе из реактора 112 °С.

Цель расчета – определение температуры поступающего этилена.

Уравнение теплового баланса в общем виде:

$$\Phi_1 + \Phi_2 + \Phi_3 = \Phi_4 + \Phi_5 + \Phi_{\text{пот}}, \quad (5)$$

где Φ_1 , Φ_2 , Φ_4 , Φ_5 – тепловые потоки этилена, катализаторного раствора на входе в реактор, продуктов реакции, катализаторного раствора на выходе из реактора соответственно, кВт;

Φ_3 – теплота экзотермических реакций, кВт;

$\Phi_{\text{пот}}$ – теплопотери в окружающую среду, кВт.

Тепловой поток этилена определяют из уравнения теплового баланса:

$$\Phi_1 = (\Phi_4 + \Phi_5 + \Phi_{\text{пот}}) - (\Phi_2 + \Phi_3).$$

Среднюю удельную теплоемкость катализаторного раствора рассчитывают при температуре $T = 108 + 273 = 381$ К (хлорид палладия, хлорид меди и хлороводород объединяют в один поток «хлорид меди»). Удельные теплоемкости компонентов рассчитывают по значениям молярных теплоемкостей, определенных по справочнику [20].

$$c_{\text{к.р.}} = 0,555 \cdot 0,1390 + 2,057 \cdot 0,033 + 4,248 \cdot 0,8280 = 3,662 \text{ кДж}/(\text{кг} \cdot \text{К}).$$

$$\Phi_2 = (1169218,5/3600) \cdot 3,662 \cdot 108 = 128450,3 \text{ кВт}.$$

Определяют теплоту целевой реакции. Значения энтальпий образования находят по справочнику [27].

$$\Delta H_{298}^0 = \Delta H_{298}^0(\text{CH}_3\text{CHO}) - \Delta H_{298}^0(\text{C}_2\text{H}_4) = -166,00 - 52,30 = -218,3 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}.$$

Рассчитываем теплоту экзотермической реакции Φ_3 . С целью упрощения расчета вводим коэффициент, учитывающий увеличение теплоты за счет побочных реакций на 6,5%:

$$\Phi_3 = [6377,5 \cdot 1000 / (44 \cdot 3600)] \cdot 218,3 \cdot 1,065 = 9360,5 \text{ кВт}.$$

Среднюю удельную теплоемкость продуктов реакции определяем, сделав следующие допущения:

в поток «ацетальдегид» объединены все кислородсодержащие органические соединения;

в поток «трихлорметан» объединены все хлорорганические соединения;

в поток «этилен» объединены этилен и полимеры.

$$c_{\text{пр}} = 1,458 \cdot 0,851 + 0,973 \cdot 0,033 + 1,882 \cdot 0,040 + 4,187 \cdot 0,03 + 0,951 \cdot 0,046 = 1,518 \text{ кДж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$$

$$\Phi_4 = (7663,2/3600) \cdot 1,518 \cdot 112 = 361,9 \text{ кВт}.$$

Рассчитываем Φ_5 (допуская, что средняя удельная теплоемкость катализаторного раствора практически не изменяется в ходе процесса):

$$\Phi_5 = (1166098,3/3600) \cdot 3,662 \cdot 1132 = 132853,5 \text{ кВт}.$$

Принимаем, что теплопотери составляют 3,5 % от общего расхода теплоты, тогда общий расход теплоты равен:

$$\Phi_{\text{расх}} = (361,9 + 132853,5) \cdot 100 / (100 - 3,5) = 138047,0 \text{ кВт}.$$

Определяем теплопотери в окружающую среду:

$$\Phi_{\text{пот}} = 138047,0 - (361,9 + 132853,3) = 4831,6 \text{ кВт}.$$

Рассчитываем тепловой поток этилена:

$$\Phi_1 = 138047,0 - (128450,3 + 9360,5) = 236,2 \text{ кВт}.$$

Определяем температуру подогрева этилена методом линейной интерполяции. Принимаем температуру подогрев $t'_x = 90$ °С, тогда теплоемкость этилена при $T = 90 + 273 = 363$ К составит:

$$C_p^0 = 50,607 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}) \text{ или } c = 1807,17 \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К}).$$

Рассчитываем тепловой поток этилена

$$\Phi'_1 = (4553,4/3600) \cdot 1807,17 \cdot 90 = 205,7 \text{ кВт}.$$

Так как Φ'_1 меньше Φ_1 , принятая температура подогрева недостаточна.

Принимаем температуру подогрева $t''_x = 120$ °С, тогда теплоемкость этилена при $T = 120 + 273 = 393$ К составит $c = 1,908$ Дж/(кг·К), а тепловой поток этилена:

$$\Phi''_1 = (4553,4/3600) \cdot 1,908 \cdot 120 = 289,6 \text{ кВт.}$$

Так как Φ''_1 больше Φ_1 , принятая температура подогрева слишком высокая.

Необходимое значение температуры находим интерполяцией:

$$t_x = 90 + [(236,2 - 205,7) / (289,6 - 205,7)] \cdot (120 - 90) = 100,9 \text{ °С.}$$

Такое значение температуры соответствует оптимальному технологическому режиму.

Составляем таблицу теплового баланса реактора РТ1, таблица 7.

Таблица 7 - Тепловой баланс РТ1

Приход	кВт	%	Расход	кВт	%
Тепловой поток этилена	236,2	0,2	Тепловой поток продуктов реакции	361,9	0,3
Тепловой приход катализаторного раствора	128450,3	93,0	Тепловой поток катализаторного раствора	132853,5	96,2
Теплота экзотермических реакций	9360,5	6,8	Теплопотери в окружающую среду	4831,6	3,5
Всего	138047	100,0	Всего	138047	100,0

3.3.2 Тепловой расчет колонны КЛ1

Исходные данные:

- составы материальных потоков на входе и выходе представлена в таблице 10; тепловые потоки продуктов реакции и катализаторного раствора таблица 12; температура: продуктов реакции и катализаторного раствора на входе в колонну КЛ1 (на выходе из реактора РТ1) – 112 °С; ацетальдегида – сырца и катализаторного раствора на выходе – 100 °С.

Цель расчета – определение температуры t_x кубовой жидкости со стадии ректификации на входе в отпарную колонну.

Уравнение теплового баланса в общем виде:

$$\Phi_1 + \Phi_2 = \Phi_3 - \Phi_4 + \Phi_5 + \Phi_{\text{пот}}, \quad (6)$$

где $\Phi_1, \Phi_2, \Phi_3, \Phi_5$ – тепловые потоки жидких продуктов, кубовой жидкости со стадии ректификации, парогазовой смеси и катализаторной жидкости соответственно, кВт;

Φ_4 – теплота, расходуемая на испарение продуктов, кВт;

$\Phi_{\text{пот}}$ – теплопотери в окружающую среду, кВт.

Тепловой поток жидких продуктов на входе в колонну рассчитывают по данным таблице 4.1:

$$\Phi_1 = 361,9 + 132853,5 = 133215,4 \text{ кВт.}$$

Тепловой поток кубовой жидкости со стадии ректификации:

$$\Phi_2 = \Phi_3 + \Phi_4 + \Phi_5 + \Phi_{\text{пот}} - \Phi_1$$

Для определения значения теплового потока Φ_3 рассчитываем среднюю удельную теплоемкость парогазовой смеси при $T = 100 + 273 = 373 \text{ К}$. Молярную теплоемкость компонентов определяем по справочнику[17.

Таблица 8 - Расчет средней удельной теплоемкости парогазовой смеси:

	m_i , кг/ч	ω_i , %	C_i , Дж/(моль·К)	$C_i\omega_i/(M_i100)$, кДж/(кг·К)
CH ₃ CHO	6119,7	31,66	62,79	0,452
CH ₃ COOH	93,5	0,48	77,39	0,006
CHCl ₃	265,9	1,38	72,43	0,008
C ₂ H ₄	155,7	0,81	51,56	0,015
H ₂ O	12348,9	63,90	34,23	1,215
CO ₂	342,9	1,77	41,37	0,017
Σ	19326,6	100	-	1,713

Рассчитывают тепловой поток парогазовой смеси:

$$\Phi_3 = (19326,6/3600) \cdot 1,713 \cdot 100 = 919,6 \text{ кВт.}$$

Для определения значения Φ_4 находят удельный теплоты испарения ацетальдегида, уксусной кислоты, трихлорметана и воды. Теплоту испарения ацетальдегида рассчитывают по формуле при температуре кипения

$$T = 21 + 273 = 294 \text{ К:}$$

$$\Delta H_{\text{исп}} = 294 \cdot (36,61 + 19,14 \log 294) = 24653 \text{ Дж/моль;}$$

$$r_{\text{CH}_3\text{CHO}} = \frac{24653}{44} = 560,29 \text{ кДж/кг.}$$

По справочнику находят значения удельной теплоты испарения уксусной кислоты, воды и трихлорметана:

$$r_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 389,81 \text{ кДж/кг; } r_{\text{H}_2\text{O}} = 2260,00 \text{ кДж/кг; } r_{\text{CHCl}_3} = 228,6 \text{ кДж/кг.}$$

Рассчитывают теплоту, расходуемую на испарение продуктов:

$$\Phi_4 = (93,5 \cdot 560,29 + 265,9 \cdot 389,81 + 265,9 \cdot 228,6 + 12348,9 \cdot 2260,0) / 3600 = 8731,9 \text{ кВт.}$$

Рассчитывают тепловой поток катализаторного раствора:

$$\Phi_5 = (1166467,1/3600) \cdot 3,662 \cdot 100 = 118655,6 \text{ кВт,}$$

где 3,662 - удельная теплоемкость катализаторного раствора, кДж/(кг·К).

Принимаем, что теплотопери равны 3,5% от общего прихода теплоты и определяют расходы теплоты:

$$\Phi_{\text{расх}} = (919,6 + 8731,9 + 118655,6) \cdot 100 / (100 - 3,5) = 134352,9 \text{ кВт.}$$

Рассчитывают тепловой поток кубовой жидкости со стадии реактификации:

$$\Phi_2 = \Phi_{\text{расх}} - \Phi_1 = 134352,9 - 133215,4 = 1137,5 \text{ кВт.}$$

Учитывая, что теплоемкость воды практически не изменяется с возрастанием температуры и может быть принята равной $c = 4,187 \text{ кДж/(кг·К)}$,

рассчитывают температуру поступающей кубовой жидкости со стадии ректификации:

$$t_x = 1137,5 \cdot \frac{3600}{22296,0 \cdot 4,187} = 93,0 \text{ } ^\circ\text{C},$$

что соответствует оптимальному технологическому режиму.

Составляют таблицу теплового баланса отпарной колонны таблица 9.

Таблица 9 - Тепловой баланс отпарной колонны

Приход	кВт	%	Расход	кВт	%
1	2	3	4	5	6
Тепловой поток жидких продуктов	133215,4	99,0	Тепловой поток парогазовой смеси	919,6	0,7
Тепловой поток кубовой жидкости со стадии ректификации	1311,3	1,0	Теплота, расходуемая на испарение продуктов	8731,8	6,5
			Тепловой поток катализаторной жидкости	118821,5	88,3
			Теплопотери	6053,7	4,5
Итого	134526,7	100		134526,7	100

3.4. Технологический расчет аппарата

3.4.1 Технологический расчет аппарата РТ1

Объемный расход катализаторного раствора, рассчитанный ранее, составляет:

$$V_\tau = \frac{1063}{3600} = 0,2953 \frac{\text{м}^3}{\text{с}}. \quad (7)$$

Определяют вместимость реактора, принимая время пребывания веществ в зоне реактора $\tau=65$ с.

$$V_p = V_\tau \cdot \tau = 0,2953 \cdot 65 = 19,2 \text{ м}^3.$$

Рассчитывают внутренний диаметр реактора при скорости движения жидкости $\omega = 4,4$ м/с (такая скорость обеспечивает пузырьковый режим движения катализаторного раствора):

$$d = 1,13 \sqrt{\frac{V_\tau}{\omega}} = 1,13 \sqrt{\frac{0,2952}{4,4}} = 0,215 \text{ м} \quad (8)$$

Принимаем внутренний диаметр реактора $d_p=250$ мм, тогда общая длина реактора составит:

$$l = \frac{V_p}{0,785 \cdot d_p^2} = \frac{19,2}{0,785 \cdot 0,25^2} = 390 \text{ м} \quad (9)$$

Для обеспечения заданной производительности достаточно установить один титановый реактор.

Техническая характеристика реактора РТ1:

диаметр внутренний – 250 мм;

толщина стенки – 10 мм;

высота общая (с учетом ретурбентов) – 750 мм;

длина общая – 390 м;

число U – образных труб (секций) – 8;

емкость – 19,2 м³;

площадь поверхности пусковой рубашки – 40 м²;

давление в рубашке – 0,6 МПа.

3.4.2 Технологический расчет реактора РТ2

Реактор РТ2 предназначен для окисления катализаторного раствора кислородом воздуха при давлении 1,4 МПа температуре 104 – 109 °С. Конструкция реактора РТ2 аналогична конструкции реактора РТ1.

Расход жидких продуктов на входе в реактор равен 1179541,1 кг/ч (таблица 4ччч).

Объемный расход жидких продуктов:

$$V_{\tau} = \frac{1179541,1}{3600 \cdot 1100} = 0,2988 \frac{\text{м}^3}{\text{с}}$$

где 1100 – плотность катализаторного раствора, кг/м³.

Принимаем время пребывания веществ в зоне реакции $\tau=60$ с, тогда необходимая емкость реактора:

$$V_p = V_{\tau} \cdot \tau = 0,2988 \cdot 60 = 17,9 \text{ м}^3. \quad (10)$$

Определяем внутренний диаметр реактора при скорости движения жидкости $\omega = 2,8$ м/с (такая скорость обеспечивает пузырьковый режим движения катализаторного раствора):

$$d = 1,13 \sqrt{\frac{V_{\tau}}{\omega}} = 1,13 \sqrt{\frac{0,2988}{2,8}} = 0,271 \text{ м} \quad (11)$$

Принимаем внутренний диаметр реактора $d_p=300$ мм, тогда общая длина реактора составит:

$$l = \frac{V_p}{0,785 \cdot d_p^2} = \frac{17,9}{0,785 \cdot 0,3^2} = 253 \text{ м} \quad (12)$$

Для обеспечения заданной производительности достаточно установить один титановый реактор. Техническая характеристика реактора РТ2:

диаметр внутренний – 300 мм;

толщина стенки – 10 мм;

высота общая (с учетом ретурбентов) – 7023 мм;

емкость – 17,9 м³;

3.5 Гидравлический расчет аппарата

К числу основных задач гидравлического расчета относится определение гидравлических сопротивлений в тепло – и массообменных аппаратах. Расчет гидравлических сопротивлений необходим для определения затрат энергии на перемещение жидкостей и газов, подбора машин, использую для их перемещения.

Гидравлические сопротивления обусловлены сопротивлением трения и местными сопротивлениями, возникающими при изменении скорости потока по величине и направлению.

Общее гидравлическое сопротивление трубопровода Δp состоит из следующих слагаемых:

$$\Delta p = \Delta p_{\text{тр}} + \Delta p_{\text{м.с.}} + \Delta p_{\text{ск}} + \Delta p_{\text{под}} + \Delta p_{\text{доп}}, \quad (14)$$

где $\Delta p_{\text{тр}}$ – потери давления на преодоление сил трения в прямых трубопроводах, Па;

$\Delta p_{\text{м.с.}}$ – потери давления при прохождении местных сопротивлений, Па;

$\Delta p_{\text{ск}}$ – разность давлений, затрачиваемая на придание потоку кинетической энергии движения, Па;

$\Delta p_{\text{под}}$ – затрата энергии на подъем вещества потока плотностью на высоту, Па;

$\Delta p_{\text{доп.}}$ – затрата энергии на преодоление разности давлений в пространствах нагнетания и всасывания, Па.

$$\Delta p_{\text{тр}} = \lambda \frac{l}{d} \cdot \frac{\rho w^2}{2}, \quad (15)$$

где λ – коэффициент трения;

l – длина труб, м;

d – диаметр трубопровода, м;

ρ – плотность жидкости кг/м³;

w – скорость потока, м/с.

Коэффициент трения при турбулентном режиме течения определяется по формуле:

$$\lambda = 0,25 \left(\lg \left[\frac{e}{3,7} + \left(\frac{6,81}{Re} \right)^{0,9} \right] \right)^{-2} \quad (16)$$

где $e = \Delta/d$ – относительная шероховатость труб;

Re – критерия Рейнольдса.

$$e = \Delta/d, \quad (17)$$

Δ – абсолютная шероховатость, мм.

Абсолютную шероховатость приводят в справочной литературе [27] 0,35 мм.

$$e = \frac{0,35}{250} = 0,0014$$

Критерия Рейнольдса для титановых труб с турбулентным режимом, было взято значение 2200.

$$\lambda = 0,25 \left(\lg \left[\frac{0,0014}{3,7} + \left(\frac{6,81}{2200} \right)^{0,9} \right] \right)^{-2} = 0,0239$$

Скорость потока $w = 4,4$ м/с, такая скорость обеспечивает пузырьковый режим движения катализаторного раствора.

$$\Delta p_{\text{тр}} = 0,0239 \frac{390}{0,25} \cdot \frac{783 \cdot 4,4^2}{2} = 282591,84 \text{ Па.}$$

$$\Delta p_{\text{м.с}} = \sum \xi \frac{\rho w^2}{2}, \quad (18)$$

где ξ – коэффициент местного сопротивления.

Значения коэффициента ξ зависит от вида местного сопротивления и режима движения жидкости и приводятся в справочной литературе [27].

$$\Delta p_{\text{м.с}} = \sum 1,7 \frac{783 \cdot 4,4^2}{2} = 12885,05 \text{ Па.}$$

$$\Delta p_{\text{ск}} = \frac{\rho w^2}{2},$$

$$\Delta p_{\text{ск}} = \frac{783 \cdot 4,4^2}{2} = 7579,44 \text{ Па.}$$

$$\Delta p_{\text{под}} = \rho g h_{\text{под}}, \quad (19)$$

где g - ускорения силы тяжести, $9,81$ м²/с.

$$\Delta p_{\text{под}} = 783 \cdot 9,81 \cdot 0,75 = 5760,92 \text{ Па.}$$

$$\Delta p_{\text{доп}} = p_2 - p_1, \quad (20)$$

где p_2 – давления в пространствах нагнетания, $1,2$ МПа, 1200000 Па;

p_1 – давления в пространстве всасывания, 101325 Па.

$$\Delta p_{\text{доп}} = 1200000 - 101325 = 1098675 \text{ Па.}$$

$$\Delta p = 282591,84 + 12885,05 + 7579,44 + 5760,92 + 1098675$$

$$= 1407492 \text{ Па или } 1,407 \text{ МПа.}$$

3.6 Механический расчет

Конструктивное оформление оборудования, применяемого в химической и нефтехимической промышленности, определяется технологическими параметрами протекающих процессов. Основными расчетными параметрами для выбора конструкционного материала и расчета элементов материала на прочность являются температура и давление рабочего процесса.

Современные аппараты химической промышленности изготавливают из отдельных элементов методом сварки. В соответствии с ГОСТ 14249-80 значения коэффициента прочности сварных швов аппаратов представлены в справочниках [20,21].

Значение коэффициента запаса прочности для различных материалов приведены в [20,21].

Основной частью любого химического аппарата является обечайка, размеры которой определяют объем аппарата, а значит и его производительность. Толщина стенки аппарата должна быть малой в сравнении с ее внутренним диаметром [21]

4 Автоматизация реактора

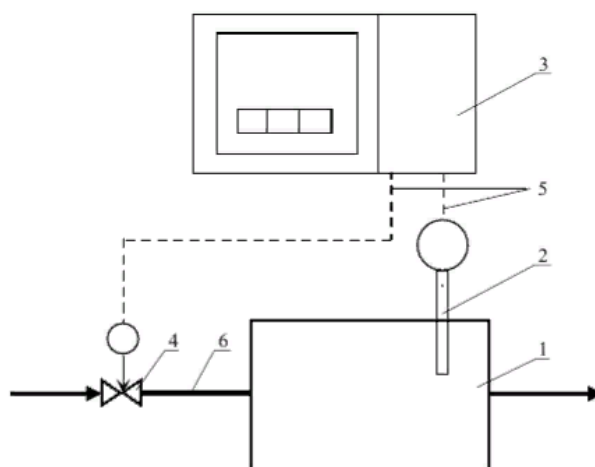
Главней целью управления для реализации экзотермической реакции преобразования этилена в ацетальдегид путем окисления выступает обеспечение стабильности режимов работы реактора. Данная цель, в частности, значима для реакторов.

Окислительный процесс проходит с высокой скоростью, при значительных температурах и давлении. Это объясняет строгие критерии к обеспечению температуры и давления в требуемом для процесса диапазоне.

Стабильный температурный режим в реакторе обеспечивается двумя двухконтурными автоматическими системами регулирования (АСР). Основным регулятором выступает регулятор температуры верхней части реактора (контур 2), дополнительным – регулятор температуры потока этилена Т (контур 1).

Стоит отметить, что регулирование температуры в реакторе допускается реализовать посредством разных управляющих эффектов: регуляция теплосъема через стенки аппарата, изменение давления в аппарате, изменение расхода инициатора или добавление в переходные точки реактора холодного реакционного газа.

Реализация автоматической системы управления технологическими процессами имплементируется посредством разных автоматических регуляторов. Главными параметрами технологических процессов, которые необходимо регулировать, выступают температура, давление, расход жидкости или газа, уровень жидкости и сыпучих материалов в различных сосудах. В основном, регулирование параметров процесса происходит по нижеследующей схеме (рис. 8).



1 – объект; 2 – датчик; 3 – вторичный прибор с регулятором; 4 – исполнительный механизм; 5 – линии связи; 6 – технологический трубопровод

Рисунок 8 - Схема автоматического регулирования процесса

Сигнал от измерительного устройства 2 по линиям связи 5, представляющих собой электрический провод или пневматические трубки, отправляется на программируемый логический контроллер (ПЛК) с встроенным регулятором 3. ПЛК обрабатывает входной сигнал и в зависимости от задачи вырабатывает выходной сигнал на исполнительный механизм 4. Привод исполнительного механизма 4 принимает сигнал с ПЛК и изменяет положение запорного устройства регулирующей арматуры, при котором изменяется пропускная способность трубопровода 6, и как следствие, и объём пропускаемой жидкости или газа.

Первичные преобразователи измерительного устройства размещаются по месту производства, то есть на трубопроводах и аппаратах. Вторичные приборы учёта, регистрации, сигнализации и управления размещаются в пункте управления в специальных контрольных шкафах. Вторичные приборы обеспечивают отслеживание состоянием всего производства, изменение технологических параметров, а также позволяют запускать отдельные аппараты напрямую из пункта управления. Регулирующая арматура — это по большей части клапаны с пневматическим мембранным приводом, которые устанавливаются в трубопроводах.

5 Охрана труда

Охрана труда и техника безопасности в промышленном производстве ацетальдегида. Вопросам, касающимся охраны труда на промышленных предприятиях, в нашей стране уделяют огромное внимание на правительственном уровне и закрепляют законодательством. Разного рода правовые, технические и санитарно-гигиенические нормы формируются на базе текущих научно-технических достижений при прямой вовлеченности трудящихся.

Прогресс нефтехимической индустрии реализуется за счёт реализации новейших технологических процессов. На предприятии, производящем ацетальдегид, при плохой организации труда и производства и несоблюдении конкретных профилактических мероприятий имеет место вредное влияние на организм человека паров, газов и других веществ, используемых или соответствующих технологическому процессу.

Для предупреждения негативного воздействия на человека на предприятии необходимо обеспечить вентиляцию воздуха, и также обеспечить персонал средствами индивидуальной защиты.

В целях предупреждения возникновения открытого пламени в цехе предлагается установить пожарную сигнализацию. В цехе обязательно следует наличие огнетушащих средств (огнетушители, водопроводы высокого давления), и простейших противопожарных средств (песок, ломы, топоры, багры, ведра и другие приспособления).

Персонал, занятый в синтезе ацетальдегида, должен быть обеспечен медицинским обслуживанием. В целях предупреждения профессиональных заболеваний необходимо проводить регулярные медосмотры. На предприятии должно быть выделено место для здравпункта, а в производственных объектах необходимо установить аптечки, со всеми необходимыми лекарственными средствами.

Эффективное освещение производственных помещений и рабочих мест имеет существенное гигиеническое значение. Это облегчает трудовой процесс, придаёт движениям рабочего уверенность и снижает вероятность травматизма.

Недостаточная или некачественная освещенность объектов предприятия имеет высокий потенциал возникновения тяжелых несчастных случаев.

Единицей освещения является люкс. Люкс, согласно международным стандартам, это освещенность, которая создается лучами от источника света, чья сила равна одной международной свече, под прямым углом и располагающегося в 1 метре от освещаемой поверхности. Для предотвращения несчастных случаев освещенность на предприятиях должна быть не менее 20 люкс.

6 Охрана окружающей среды при промышленном производстве ацетальдегида

Колоссальный объем отходов, выбрасываемых в окружающую среду почву, несёт прямую угрозу животному и растительному миру. По этой причине актуальной задачей для современного социума является разработка условий, обеспечивающих развитие химической индустрии, и на ряду с этим, предупреждающих загрязнения окружающей среды.

Реализация данной глобальной задачи имеет два разных решения: разработка абсолютно безотходного производства; обеспечение очистки выбросов производства в полном объеме, не смотря твердое, жидкое или газообразное вещество. Смотря на тип загрязнения используют разные методы утилизации выбросов.

При производстве ацетальдегида имеют место такие выбросы как сточные воды и образование вредных газов при повторном включении отключении агрегатов.

Сточные воды, образованные в результате производства, могут включать сложные органические вещества, имеющие негативное влияние на фауну водоемов. Для предупреждения негативного воздействия на фауну водоемов сточные воды необходимо очищать от примесей.

Для очистки сточных вод применяют такие методы как: адсорбция, абсорбция, фильтрация и биохимические методы. Очистку газов также допускается осуществлять абсорбцией, адсорбцией и, помимо этого, очисткой в электрофильтрах от тонко дисперстных жидких и твердых загрязнений.

Под воздействием паров ацетальдегида у человека ухудшается внимание, реакция, нарушается корреляция движений. В случае попадания в головной мозг ацетальдегид отравляет нервные клетки, что приводит к нарушению сознания. По этой причине необходимо исключить прямой контакт человека с парами ацетальдегида. Попадание в организм паров вещества посредством органов дыхания является самым опасным, так как слизистые оболочки полости носа, рта и глотки имеют высокую всасывающую способность.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для проектируемой установки использован новый катализатор. Применение нового катализатора и кислорода в процессе окисления этилена в ацетальдегид позволяет значительно увеличить производительность реакционного узла и обеспечить съем 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.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Соколов Р.С. Химическая технология в 2-х т.: Учебное пособие для вузов Т.2:Металлургические процессы. Переработкам химического топлива. Производство органических веществ и полимерных материалов. - М. «Владос», 2000 - 447 с.
- 2 Химическая энциклопедия: в 5 т., Т.1 под ред. Кнукянц И.Л., М: Советская энциклопедия, 1988 - 623 с.
- 3 Тимофеев В.С., Серафимов Л.А. Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза: Учеб. Пособие для вузов - 2-е изд., перераб. - М.: Высш. шк., 2003. - 536 с.
- 4 Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического синтеза. - М. Химия, 1988, 582 с.
- 5 Юкельсон И.И. Технология основного органического синтеза. - М. Химия, 1968 - 848 с.
- 6 Паушкин Я.Н., Адельсон С.В., Вишнякова Т.П. Технология нефтехимического синтеза. В 2-х ч. Ч.1 Углеводородное сырьё и продукты его окисления. - М.: «Химия», 1973 - 352 с
- 7 И.А.Грязнов., Н.Г.Дигуров., В.В.Кафаров., М.Г.Макаров Проектирование и расчет аппаратов основного и нефтехимического синтеза - М. Химия, 1995 - 256 с.
- 8 Реферативный журнал «Химия», 1999 №9 Патент 5679870 США МПК⁶ C07C45/00 TustinGeraldCharles, DepewLeslieSharon; EastmanChemicalCo. - № 619385; Заявл 21.3.96.;Опубл. 21.10.97; НПК 568/489
- 9 Реферативный журнал «Химия», 2000 №13 Патент 23981 Украина МПК⁶ C07C47/06 ОсійськийЕдуардЙосипович, Гомонал Василь Іванович: Ужгород, держ. цн-т – № 961124485. Заявл. от 02.12.1996. Опубл. 31.08.1998 Бюл. №20
- 10 Реферативный журнал «Химия», 2003 №24. Превращение этиленгликоля до ацетальдегида – дегидратация или согласованный механизм. Ethyleneglycol to acetaldehyde – dehydration or a concered mechanism. Smith William B. (Department of Chemistry, Texas) Texas Christian University, Fort Worth, TX, 76129 USA Tetrahedron, 2002, 58 №11, с. 2091-2094
- 11 Реферативный журнал «Химия», 2003 №19 Селективное гидрирование уксусной кислоты в ацетальдегид на нанесённых на SBA-15 оксидах железа. Zhang Xue-Zheng, Yue Ying-Hong, GaoZiGaodengxuehixiaohuahxunxuebao= Chem J. Chin. Univ. 2003 24, № 1, с 121-124
- 12 Реферативный журнал «Химия», 1998 №7 Влияние концентрации кислорода на выход ацетальдегида при окислении этанола в присутствии оксидов кальция и алюминия. Oxidation of concentration on acetaldehyde yield/Karafyllis J. Phillipponlos C. Grigoroponlon H.//Chem and Biochem – Eng., Quart – 1997 – 11, №3 – с. 121-125

- 13 Реферативный журнал «Химия», 2002 №2 Different mechanism for the formation of acetaldehyde and ethanol on the Rh-based catalysts. Wang Xi, Luo Hongyuan, Liang Dongbai, BaoXinhe J Catal, 2000. 190 №1 с.46-55
- 14 Реферативный журнал «Химия», 2002 №6 Оптимизация процесса производства ацетальдегида. Wu Xuan-chun Nanjing huegongdaхueхuebao= J. Nanjing Univ. Chem Technol. 2001 23, №4, с. 47-49
- 15 О. К. Бабакова, Ю.А. Писаренко, В.С. Тимофеев, А.С. Шувалов Разработка узла гидролиза производства ацетальдегида косвенной гидратацией ацетиленом. 2002 Химическая промышленность с. 16-20
- 16 Краткий справочник по химии под ред. А. Т. Пилипенко, Киев: «Наукова думка», 1987
- 17 Петров А.А., Бальян Х.В., Трощенко А.Т. Органическая химия: Учебник для ВУЗов.//Под ред. Стадничука М.Д. - 5-е изд., перераб. и доп. - СПб.: «Иван Фёдоров», 2002. - 624 с., ил.
- 18 Краткий справочник физико-химических величин. Под ред. Равделя А.А., Пономарёвой А. М., - СПб.: «Иван Федоров», 1999
- 19 Попов Ю.В., Но Б.И. Инженерная химия: Учебное пособие / Волгоградский Государственный Технический Университет, Волгоград, 2003.
- 20 Краткий справочник физико-химических величин под ред. К.П. Мищенко и А.А. Равделя, Л.: Химия, 1974 г. – 200 стр.
- 21 Машины и аппараты химических производств: Примеры и задачи. Учеб. пособие для студентов втузов, обучающихся по специальности «Машины и аппараты химических производств» под ред. В.Н. Соколова – Л.: Машиностроение, 1982.