## **ЗАВДАННЯ 1.** **РОЗРАХУНОК МАТЕРІАЛЬНОГО БАЛАНСУ ВИРОБНИЦТВА ЕТАНОЛУ**

### 1.1. Процеси органічного синтезу

Для виробництва продуктів органічного синтезу використовують реакції типові для органічної хімії: галогенування, сульфування, окиснення та відновлення, гідрування, ізомеризації, конденсації, полімеризації та ін.

В процесах органічного синтезу відбувається не одна хімічна реакція, а декілька паралельних і послідовних реакцій. В результаті, крім цільового продукту, утворюються побічні продукти і відходи виробництва. Використання найбільш ефективних способів інтенсифікації процесу органічного синтезу: підвищення температури і використання селективних каталізаторів, прискорює тільки основну реакцію, а використання інших способів інтенсифікації виробничих процесів нерідко обмежується стійкістю органічних сполук, що особливо важливо для високотемпературних процесів. Тому разом із каталізаторами використовують ініціатори, фотосинтез та ін.

Під раціональним хіміко-технологічним процесом розуміють такий процес, коли відбувається комплексна переробка сировини з добуванням усіх інгредієнтів, мінімальними витратами сировини, енергії, капітальними і трудовими затратами при заданій якості, максимальному виході цільових продуктів і високій інтенсивності процесу, які не порушують екологічної рівноваги в навколишньому природному середовищі.

Керуючись цим визначенням, критеріями завершеності хіміко- технологічного процесу є:

* комплексна переробка сировини з добуванням усіх інгредієнтів; максимальне вилучення (що наближається до теоретичного) цільових продуктів;
* висока селективність складних хімічних процесів; мінімальні приведені капітальні затрати; мінімальні паливно-енергетичні затрати;
* максимальна інтенсивність проходження процесів при мінімальній їх кількості;
* мінімальна собівартість цільових продуктів;
* відсутність відходів, стічних вод і шкідливих газових викидів;
* максимальна механізація й автоматизація всіх процесів;
* простота і надійність усього хіміко-технологічного процесу.

Із означення критеріїв завершеності процесу виходить, що оптимальним хіміко-технологічним процесом буде той, який найбільше забезпечує досягнення цих критеріїв. При цьому слід мати на увазі, що поняття про раціональний технологічний процес змінюватиметься в часі одночасно з підвищенням рівня розвитку науки і техніки. Тому можливе безперервне удосконалення технологічних процесів з метою досягнення граничних значень критеріїв їх завершеності.

При проектуванні нових виробництв та аналізі роботи наявних з метою визначення витрат сировинних матеріалів і реагентів, виходу цільових і побічних продуктів, стічних вод і газоподібних викидів, а також визначення матеріальних потоків у відповідних процесах складають матеріальний баланс.

Матеріальний баланс є речовинним вираженням закону збереження маси, відповідно до якого в будь-якій замкнутій системі маса речовин, що вступають у взаємодію *¨ mk*, дорівнює масі речовин, які утворилися в результаті взаємодії *¨ mk*. Однак за реальних умов неминучі необоротні втрати речовин *¨ m вт* . Тому загальний вираз для матеріального балансу матиме такий вигляд:

 *¨ mn = ¨ mk + ¨ m вт*

Матеріальний баланс складають для всього хімікотехнологічного процесу в цілому або для його окремих стадій. Баланс можна скласти для всіх речовин, для однієї з них або для кількох із врахуванням основної, паралельних і побічних реакцій. Звичайно враховують не всі побічні продукти і реакції, що відбуваються, а лише ті з них, які мають істотне значення.

Матеріальний баланс безперервно діючих реакторів складають, як правило, для усталеного (стаціонарного) режиму. При цьому маса речовин, які надходять в апарат за певний період часу ∑*mП ,* дорівнює масі речовин, що вийшли з апарата за цей же період часу ∑*тВ .* Звичайно збалансовують маси речовин твердої, рідкої і газоподібної фаз:



При цьому слід зазначити, що в реальних процесах можуть бути не всі фази, тоді формула (1) спрощується.

Масу основного продукту задають під час проектування або визначають на діючому виробництві. За рішенням матеріального балансу визначають кількості сировини і побічних продуктів, які важко виміряти в аналізованому виробництві або задати під час проектування.

Матеріальний баланс складають, переважно з розрахунку витрати сировини і виходу побічних продуктів на одиницю маси основного продукту. Іноді розраховують баланс на одиницю маси сировини або на одиницю часу. Зазвичай, у кінці розрахунку подають таблицю балансу або потокову діаграму матеріального балансу ( діаграма Санкея).

В основу розрахунку енергетичного балансу покладено закон збереження енергії, відповідно до якого у замкнутій системі сума всіх видів енергії стала *(∑Q = const*) або кількість введеної в процес енергії дорівнює кількості енергії, що виділилася.

Для хіміко-технологічних процесів складають тепловий баланс, згідно з яким надходження теплоти для однієї і тієї самої операції дорівнює її витраті:

*∑Qn =∑QK + ∑Qвm* (2)

де *Qn* — кількість підведеної теплоти на початку процесу; *QK* — кількість відведеної теплоти в кінці процесу; *Qвm* — загальні втрати теплоти.

Тепловий баланс складають за даними матеріального балансу і теплових ефектів хімічних реакцій і фізичних перетворень з урахуванням підведення теплоти ззовні і відведення її з продуктами реакції і через стінки апарата. Результати розрахунків теплового балансу подають у вигляді формул, таблиць і діаграм.

Кількість підведеної теплоти визначають за формулою:

**

де *Qm, Q рід, Q г* — кількості теплоти, що надходить в апарат відповідно з твердими, рідкими і газоподібними матеріалами; *Qm’, Q’рід ,Q г’*— кількості теплоти, що відводиться відповідно з твердими, рідкими і газоподібними продуктами реакції; *Qф* і *Qф’* — відповідно кількості підведеної і відведеної теплоти фізичних процесів; *Qр* і *Qр’* — відповідно кількості теплоти екзо- і ендотермічних реакцій; *QBT*— кількість теплоти, підведеної в апарат ззовні; *Qвm ‘* — втрати теплоти в навколишнє середовище і відведеної через холодильники, установлені в апаратах.

Теплоємність матеріалів *Qm, Q рід , Q г та Qm’, Q рід’ ,Q г’* визначають для кожного матеріалу за формулою:

 *Q = m c t,* (4)

 де *m* — кількість матеріалу; *c* — середня теплоємність матеріалу

в певному інтервалі температур; *t* — температура.

Теплоту фізичних процесів визначають за рівнянням

  *Qф =m1 r1 + m2 r2 +… mn rn* (5)

де *ml, m2, ..., mn* — маси компонентів у суміші, що зазнали фазових переходів*;* *rl, r2, ... rn*, — теплоти відповідних фазових переходів (розчинення, кристалізації, плавлення, конденсації та ін.).

Кількості теплоти екзотермічних реакцій *Qp* обчислюють окремо для кожної реакції (основної і побічної) і потім підсумовують їх для всіх реакцій, тобто

 *Qp = Qp1 +Qp2 +…Qpn* (6) де *Qp1 , Qp2 ,…Qpn*— відповідно кількості теплоти 1, 2, ..., *n* екзотермічних реакцій.

Щоб визначити ці величини, треба взяти з довідника або визначити експериментально тепловий ефект кожної реакції *qp* і потім помножити його на кількість молів добутого продукту, якщо тепловий ефект віднесено до одного моля. Аналогічно обчислюють витрату теплоти *Qр’* на проведення ендотермічних реакцій.

Кількість теплоти *Qn*, що підводиться в апарат, визначають за зміною теплоємності теплоносія (води, пари) або за однією з формул теплопередачі через гріючу стінку. Теплоємність гріючої води визначають за формулою

 *Qn1 = mc (tn +tk),* (7)

 гріючої пари — за формулою

 *Qn0 = mr ,* (8)

де *m, с* — відповідно маса і теплоємність теплоносія; *tn* і *tK* — температури теплоносія відповідно на початку і в кінці процесу;

*r* — теплота випаровування.

Теплопередачу через гріючу стінку можна обчислити за формулою

 *Qn0 = KTS (tr -tx)τ,*  (9)

де *Кт* — коефіцієнт теплопередачі; *S* — площа поверхні теплопередачі; tr — середня температура теплоносія*;* *tx* — середня температура речовини, що нагрівається.

За формулами теплопередачі обчислюють також кількість теплоти, що відводиться з продуктами реакції, або втрату теплоти в навколишнє середовище *Q’ вm*. Цю статтю витрат часто розраховують за зміною теплоємності холодоагента (холодної води, повітря тощо).

##   **Основні етапи технології виробництва етанолу**

Синтетичний етиловий спирт широко використовується в різних галузях промисловості: для виробництва синтетичного каучуку, целюлози, оцтової кислоти, лікарських препаратів та ін.

 Найбільш розповсюджений і досконалий метод – парофазна каталітична гідратація, яка здійснюється за циклічною схемою.

Процес гідратації етилену – це екзотермічна реакція:

*С2Н4 + Н2О С2Н5ОН + 45,6кДж.*

Для зміщення йонної рівноваги вправо необхідно понизити температуру і підвищити тиск, але при t>280оС швидкість гідратації дуже мала, а використання тиску більше 8104 кПа стає економічно не рентабельно. В ролі каталізатора використовують фосфатну кислоту, яку наносять на широкопористі носії: силікагель, алюмосилікат. Оптимальні умови для процесу такі:

1. температура 280-290оС;
2. тиск 7090 кПа;
3. концентрація етилену в циркулюючому газі 80-85%;
4. молярні співвідношення води і етилену 0,6-0,75:1;
5. концентрація фосфатної кислоти на поверхні каталізатора не нижче 83%;
6. об’ємна швидкість 1800-2500 год. .

За даних умов отримують водно-спиртовий розчин концентрацією 15-16% при конверсії етилену за один прохід 4-5%. Раціональне використання етилену складає 95%, решта 5% використовується на одержання диетилового естеру (2%), етаналю (1%) та димерів і полімерів (2%).

Технологічна схема прямої гідратації етилену складається з декількох безперервних процесів:

1. приготування вихідної парогазової суміші;
2. гідратація етилену;
3. нейтралізація парів продуктів, утворених в результаті реакції;
4. рекуперація тепла рециркулюючих потоків;
5. очистка циркулюючого газу.



Етилен або етен стиснутою компресором змішується з водяною парою, і вся ця суміш направляється в теплообмінник (1), а потім у піч (2) звідки пара газова суміш при температурі 280 градусів Цельсія надходить у гідратор який заповнений твердим каталізатором на висоту 8,5 метрів. Необхідна температура вихідної суміші підтримується суміш ці етилену з перегрітою парою при тиску близько 7091 кПа. Отримана після реакції суміш продуктів віддає тепло теплообміннику (1) конденсується водний розчин спирту в ємність і остаточно охолоджується в холодильнику (5).

Етилен, що не прореагував, після стиснення знову направляється в гідратор (3), а спирт-сирець піддають ректифікації (очистці) (6).

На 1т етанолу затрачується 0,685т етилену, 5,6 кг фосфатної кислоти, 2 кг носія і 16кг натрій гідроксиду. Термін використання каталізатора ≈ 600 годин.

### 1.2 Порядок виконання завдання

1**.** Скласти операторну схему синтезу етанолу як хімікотехнологічну схему згідно із таблицею 1.



2**.** Розрахувати рівноважні концентрації реагентів і константу рівноваги процесу та скласти матеріальний баланс процесу

Використання константи рівноваги дозволяє кількісно оцінити ступінь передбачуваних змін. Для реакції синтезу етанолу константа рівноваги дорівнює:



– рівноважні парціальні тиски відповідно етанолу, етилену і води.

Знаючи чисельні значення константи рівноваги, можна обчислити значення рівноважної концентрації етанолу при будь-яких температурах і тисках. Позначивши через х мольну частку етанолу в рівноважній суміші, відповідно до рівняння реакції будемо мати в момент рівноваги (1-х) молей C2H4 і (1-х) молей води. Загальне число молів складе:

1-х1+1-х2+х3=2-х3.

Парціальні тиски окремих компонентів в суміші будуть рівні:



де *Р*- загальний тиск рівноважної суміші.

**3.** Складання матеріального балансу для розрахунку складу рівноважної суміші

Оборотна хімічна реакція описується рівнянням



Частки компонентів *Ni*, потрібні для розв’язування рівняння (2), виражають через кількість молів цільового продукту, що утворився, або вихідної речовини, яка прореагувала на момент установлення стану рівноваги. Кількість молів кожного компонента реакції у вихідній суміші може бути довільною. Позначимо кількість молів компонентів у вихідній суміші, взятій для здійснення процесу за реакцією (1), через *nA*0 , *nB*0 , *nR*0 , *nS*0 , а кількість молів інертних домішок, які є у вихідній суміші, - через *nI*0 . Припустимо, що на момент досягнення стану рівноваги утворилося *nR* моль речовини *R*. Тоді, відповідно до стехіометричного рівняння реакції (1), ** моль речовини *S* і витратиться **моль речовини *А* та ** моль речовини *В*. Складемо таблицю матеріального балансу, вираженого кількістю молів речовин – компонентів реакції у стані рівноваги.

 Таблиця 2

Матеріальний баланс

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Назва статті  | Компонент реакції  | Інерти  |
| A  | B  | R  | S  |
| Вихідна суміш кількість моль речовин Стан рівноваги: -утворилося кількість цільових продуктів, моль -витратилось кількість вихідних речовин, моль -кількість моль речовин  |  *nA*0  |  *nB*0  |  *nR*0  |  *nS*0  | *nI*0  |
|   |   |  *nR*  | *Изображение выглядит как текст, часы, датчик  Автоматически созданное описание* |   |
| *Изображение выглядит как текст  Автоматически созданное описание* | *Изображение выглядит как текст  Автоматически созданное описание* |   |   |   |
| Изображение выглядит как часы  Автоматически созданное описание | Изображение выглядит как текст, часы  Автоматически созданное описание |  | Изображение выглядит как текст, часы  Автоматически созданное описание | *nI*0 |

 Суму молів речовин у стані рівноваги можна подати виразом



У виразі (3) останній доданок можна визначити через будь-яку речовину, що бере участь у реакції, оскільки відповідно до стехіометричного рівняння (1) зміни кількостей реагуючих речовин зв’язані між собою залежністю



Використовуючи подані в таблиці 1 значення кількостей молів і суму молів усіх речовин у стані рівноваги (3), обчислюють молярну частку кожної речовини в рівноважній суміші:



Підставляємо в рівняння закону діючих мас (3) замістьпарціальних тисків їх вирази через молярні частки і загальний тиск, визначають вид рівняння для розрахунку складу рівноважної суміші



У загальному випадку рівняння (5) – поліном n-го степеня з невідомим *nR.* Його розв’язують методом послідовних наближень, виходячи з граничних умов

0 ≤ *nR* ≤ *ni* ,

де *ni* - компонент системи з мінімальною кількістю молів речовин у вихідній суміші.

### 1.3. Приклад розрахунку матеріального балансу

Застосуємо даний метод розрахунку матеріального балансу для синтезу етанолу з етилену та води за реакцією:

 *C*2 *H* 4 + *H* 2*O* =*C*2 *H* 5*OH* (15)

Молярне співвідношення водяної пари та етилену при промисловому синтезі складає 0,6÷0,75:1, молярна частка інертів – 1-2%. Реакцію проводять під тиском 70-80 атм при температурі 280-290оС.

ВВихід продукту за 1 цикл приймаємо 50% від стехіометрії, концентрація етанолу в вихідній суміші близька до нуля. При концентрації інертів 2% і співвідношенні водяної пари та етилену 0,7:1 розрахуємо молярний склад вихідної газової суміші.

1. Визначаємо співвідношення кількості інертів у вихідній суміші:

## Изображение выглядит как текст  Автоматически созданное описание

## Отже, водяна пара, етилен та інерти знаходяться в молярному співвідношенні 0,7:1:0,0347.

2. Обчислюємо кількість речовини C2H5OH, утвореного в ході реакції. Оскільки етилен знаходиться в надлишку, то розрахунок ведемо за водяною парою:



3. Занесемо отримані дані в таблицю3.

 Таблиця 3



4. Визначаємо молярну частку кожної речовини в рівноважній суміші. Сума молів речовин у стані рівноваги згідно з (12):  моль,

де *∆ν=1-1-1=-1* – сума стехіометричних коефіцієнтів рівняння реакції.

Частки компонентів суміші відповідно до рівнянь (13):



5. Константу рівноваги даної реакції, що проходить при тиску 75 атм, визначаємо за формулою (14)



### 1.4. Варіанти для виконання контрольної роботи

### Изображение выглядит как стол  Автоматически созданное описание

### 1.5. Контрольні запитання

1. Вкажіть застосування етанолу.
2. Опишіть хімічну модель процесу.
3. Вкажіть побічні реакції при виробництві етанолу.
4. В якому напрямку потрібно змінювати температуру для зміщення рівноваги процесу в бік утворення етанолу?
5. В якому напрямку потрібно змінювати тиск для зміщення рівноваги в бік утворення етанолу?
6. Вкажіть оптимальні параметри (температуру, тиск, склад суміші) для виробництва етанолу.
7. Складіть схему, що характеризую функціональну модель виробництва етанолу.
8. Складіть операторну модель схеми виробництва етанолу.
9. Вкажіть основну сировину для виробництва етанолу.
10. Охарактеризуйте основні хімічні властивості етанолу.
11. Які з вашої точки зору, функції апаратника цеху синтезу етанолу і які знання йому потрібні для управління потужною колоною синтезу метанолу?
12. Охарактеризуйте способи виробництва етанолу.
13. Опишіть хімічну модель процесу.
14. В якому напрямку потрібно змінювати температуру для зміщення рівноваги у бік утворення етанолу?
15. В якому напрямку потрібно змінювати склад вихідної суміші для зміщення рівноваги у бік утворення етанолу?
16. Яка існує залежність між температурою та виходом продукту

(етанолу)?

1. Складіть схему, що характеризує функціональну модель виробництва етанолу.
2. Складіть схему, що характеризує операторну модель виробництва етанолу.
3. Чи можливо перетворити парафінові вуглеводні в етанол?
4. Вкажіть відомі синтези на основі етанолу.