

DOI: <https://doi.org/10.33216/1998-7927-2021-266-2-85-89>

УДК 66.977

СТВОРЕННЯ ТЕХНОЛОГІЧНОЇ СХЕМИ ПРОЦЕСУ ОТРИМАННЯ ЕТИЛЕНУ З БІОЕТАНОЛУ В УМОВАХ АЕРОЗОЛЬНОГО НАНОКАТАЛІЗУ ЗА ДОПОМОГОЮ ПРОГРАМИ CHEMCAD

Міщенко С.О., Глікiна І.М., Глікiн М.А.

CREATION OF A TECHNOLOGICAL SCHEME FOR OBTAINING ETHYLENE FROM BIOETHANOL UNDER AEROSOL NANOCATALYSIS USING THE CHEMCAD PROGRAM

Mishchenko S.O., Glikina I.M., Glikin M.A.

Дана робота дає можливість розглянути можливість теоретичних розрахунків на моделі хімічного перетворення етилового спирту в етилен за допомогою програмного комплексу ChemCad. Були розглянуті різні концентрації вихідної сировини з метою отримання цільового продукту від параметрів реакції: температура, тиск, концентрація.

Робота є розширенням можливості застосування нової перспективної технології аерозольного нанокаталізу. Технологія добре зарекомендувала себе як в процесах глибокого окислення, які знаходять застосування в екологічному напрямку при знешкодженні різних відходів, так і деяких процесах синтезу, наприклад синтез Фішера-Тропша (отримання вуглеводнів з синтез-газу).

Ключові слова: етилен, біоетанол, аерозольний нанокаталіз, ChemCad, дегідратація.

Вступ. Етилен може слугувати альтернативною сировиною в країні, де не існує видобутку корисних копалин, таких як нафта, газ і вугілля. В Україні нафту і газ навчилися тільки переробляти, видобуток їх в достатній кількості не проводиться. Видобуток вугілля в останні роки значно знизився. Це пов'язано, в тому числі зі значною збитковістю видобутку, у зв'язку з великими затратами на розробку більш глибоких підземних пластів. Тому перспективним розвитком промислового комплексу України може слугувати пошук альтернативних джерел сировини і технологій отримання універсальних продуктів.

Україна має добре розвинену промисловість синтезу органічних продуктів, особливо кисневмісних сполук. До основних з них відносяться спирти. Найвідомішим представником спиртів є етанол.

На сьогодні існує багато способів отримання етилену, але вони розраховані на використання нафти та нафтових продуктів. Як от піроліз бензину [1],

де на виході, потрібна ще потужна схема з очистки та виділення етилену з суміші газів. Схема окисного дегідрування етану для отримання етилену теж потребує додаткової очистки для виділення товарного етилену [3].

Найновішим альтернативним методом отримання етилену є метод дегідратації біоетанолу. Даний спосіб дозволяє виключити з технології виділення етилену з реакційних газів, тому що зміст в суміші метану, СО і водню не перевищує 0,04% мас. Тому можливо отримувати етилен особливої чистоти без застосування стадій газорозподілу. Біоетанол отримують технологією бродіння рослинної сировини, а це альтернатива країнам без запасів корисних копалин типу нафти і газу та запорука отримання екологічно чистої сировини Також це може слугувати альтернативою, де розвинений аграрний бізнес, особливо у виробництві етанолу.

Дана технологія виявилася високо-селективною, без стадії видалення «легких» компонентів, досить проста технологія виділення етилену з реакційних газів. Даний процес отримання етилену з біоетанолу цілком може конкурувати з методами отримання етилену з нафтової сировини [2].

Дана робота присвячена вивченню хімічного перетворення біоетанолу в етилен і можливість його застосування в умовах нової перспективної технології аерозольного нанокаталізу.


Постановка проблеми. Проаналізувавши існуючі методи переробки спиртовмісних матеріалів і способи отримання етилену, з'ясували, що процес дегідратації спиртів до етилену може стати альтернативою процесам переробки корисних копалин. Було з'ясовано, що процес отримання етилену досить простий, але застосування сірчаної кислоти наближає його до досить небезпечних реакцій. Тому

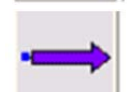
розвиток каталітичної дегідратації спиртів відразу привертає увагу підприємств, особливо американських. Проектують установки як з стаціонарним шаром каталізатора, так і з псевдозрідженим. В якості каталізатора використовують оксид алюмінію або фосфорну кислоту нанесену на пористий носій. Цей каталізатор має невеликий термін служби і його необхідно постійно регенерувати. А також конструкції реакторів досить ускладнені.

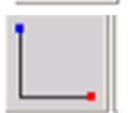
Так як біоетанол вважається перспективною і альтернативною сировиною було прийнято рішення розглянути можливість технологічної схеми отримання етилену з етанолу в умовах перспективної технології аерозольного нанокаталізу [4]. Це дозволить усунути основні причини, пов'язані із застосуванням каталізатора на носії.

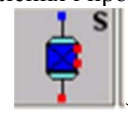
Методика побудови схеми процесу дегідратації етанолу в ChemCad. Програма дозволяє вирішувати завдання дослідження та проектування хіміко-технологічних процесів і окремих апаратів, завдяки набору модулів програми, що відповідають за певний процес. Ця універсальна моделююча програма була створена для комп'ютерного моделювання хіміко-технологічних процесів при розробці, модернізації та оптимізації хімічних, нафтохімічних та нафтопереробних виробництв [5].

При побудові схеми комп'ютерної моделі для досліджуваного процесу ми використали наступні модулі програми ChemCad:

 – потік живлення;

 – потік продукту;

 – формування потоків, що пов'язують апарати, а також елементи, відповідні потокам живлення і продуктивних потоків;

 – моделювання хімічного процесу, такого як каталітичне перетворення чи інше моделюється за допомогою реактора Гібса. Задається режим перетворення, ключові параметри процесу та якщо існують тверді продукти й інертні компоненти. Задається режим перетворення, ключові параметри процесу та якщо існують тверді продукти й інертні компоненти.

Вище представлені модулі зв'язуються в єдину схему (рис. 1). Модулі пов'язані з хімічною реакцією у програмі ChemCad мають тільки один потік живлення та один потік продукту. Тому якщо до реактору надходить суміш, тоді використовують модуль змішування потоків.

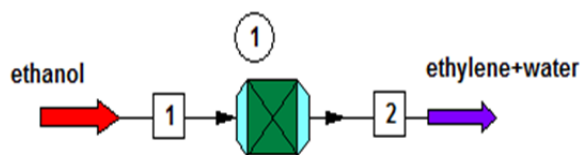


Рис. 1. Панель схеми процесу отримання етилену з етанолу у програмі ChemCad

Результати дослідження процесу дегідратації етанолу. В результаті хімічного перетворення отримуємо суміш, тому в моделі процесу поставимо сепаратор фазового поділу, тобто для відділення етилену від води.

Принципова схема моделі хімічного перетворення з етанолу в етилен представимо на Рис. 2

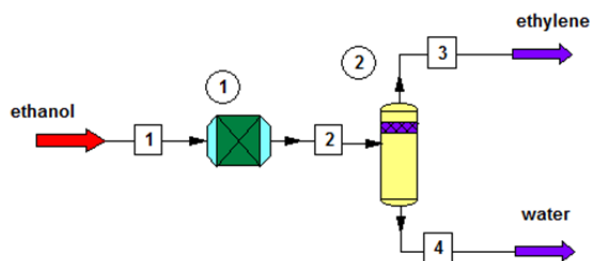


Рис. 2. Схема моделі вивчення процесу отримання етилену з етанолу у програмі ChemCad:
1 – реактор Гібса; 2 – сепаратор фазового поділу

Хімічне перетворення етанолу в етилен вивчали в інтервалі температур 150 - 400 °C і в інтервалі тиску 1 – 2 атмосфери, при витраті спирту 60 кг/год.

На основі отриманих даних, наведені графіки впливу різних параметрів на отримання етилену з біоетанолу.

Вплив температури на процес отримання етилену з біоетанолу представлений на рис. 3.

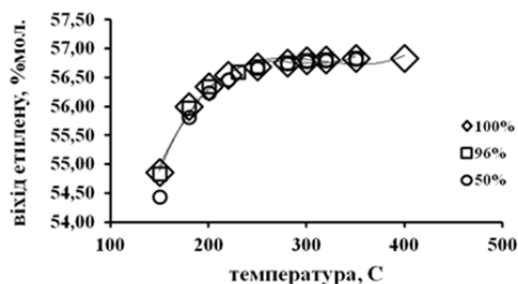


Рис. 3. Залежність кількості отриманого етилену від температури при тиску 1 атм і різній концентрації етанолу

Вплив тиску на процес отримання етилену з етанолу представлений на рис. 4.

Тепловий ефект даного процесу представлений на рис. 5.

В результаті відзначимо, що хімічне перетворення біоетанолу в етилен з максимально можливим виходом етилену відбувається при 220 °C і 1 атм. Ці

параметри можна запропонувати в якості основних для реалізації процесу. Подальше підвищення температури не приводить до збільшення етилену, тому прийняли 220^oC як робочу температуру процесу.

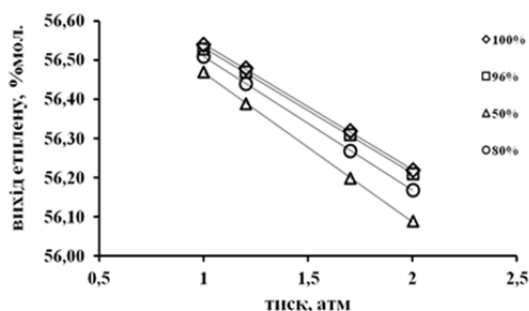


Рис. 4. Залежність кількості отриманого етилену від тиску при температурі 220 °C і різній концентрації етанолу

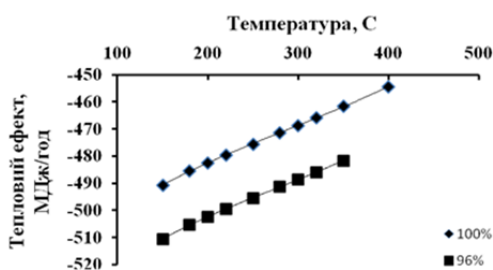


Рис. 5. Тепловий ефект процесу отримання етилену в інтервалі температур 150-400 °C

Аналіз отриманих результатів процесу дегідратації етанолу до етилену. Згідно рис. 3 вихід продуктів реакції стабілізується вже при температурі 220 °C, тому розглянемо вихід продуктів реакції при даній температурі і концентрації спирту 50, 80, 96 і 100% від тиску процесу. Дана залежність представлена на рис. 6.

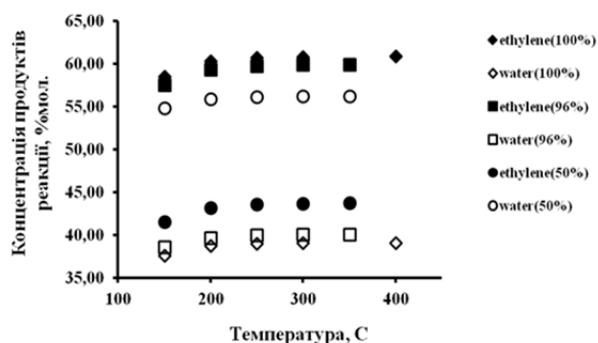


Рис. 6. Залежність виходу продуктів реакції від температури при тиску 1 атм. і різній концентрації біоетанолу

Вищенаведені залежності тільки підтверджують, що оптимальними основними параметрами хімічного перетворення етанолу в етилен можливо протікає при 220 °C, 1 атм і концентрацію спирту підтримують в інтервалі від 80 до 100%. Більш си-

льне розведення спирту знижує вихід етилену, як основного продукту реакції.

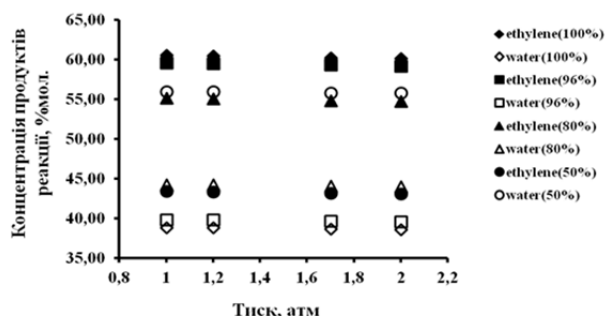


Рис. 7. Залежність виходу продуктів реакції від тиску процесу при 220 °C і різній концентрації етанолу

Застосування процесу дегідратації біоетанолу у технологічній схемі. Результати досліджень дозволяють припустити технологічну схему протікання процесу отримання етилену з етанолу. Дану схему створюємо на базі нової перспективної технології аерозольного нанокаталізу. Промислового виробництва етилену з етанолу в даний момент не існує. Тому даний процес є нововведенням, яке може допомогти в розвитку хімічної промисловості країни.

Установку отримання етилену з етанолу в умовах аерозольного нанокаталізу пропонується будувати недалеко від спиртзаводу. Це дозволить заощадити на транспортних витратах вихідного компонента. Виходячи з розглянутих літературних даних можемо припустити наступну блок-схему отримання етилену дегідратацією етанолу в аерозолі каталізатора представимо на рис. 7.

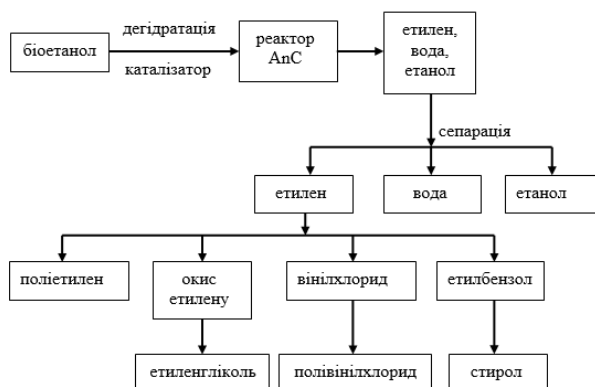


Рис. 8. Блок-схема отримання етилену з етанолу з подальшим його використанням в органічному синтезі

Дана схема і проведені дослідження показують, що досліджуваний процес можливо проводити в реакторі аерозольного нанокаталізу. Робочими умовами при цьому підтримувати температуру 220 °C, атмосферний тиск, гетерогенний каталізатор - оксид алюмінію, який в реакторі дробиться до дрібнодисперсного стану.

Опрацьована потужність по сировині незначна для промислових масштабів. Вона більш прийнятна для міні-установок. Однак при витраті етанолу 60 кг/год при концентрації каталізатора 5 г/м³ (оптимальне для технології аерозольного нанокаталізу) обсяг реактора становитиме 0,05 м³ при часу контакту 0,1 с. При цьому припустимо швидкість реакції від температури на грам каталізатора і одиницю об'єму реактора (рис. 9 і рис. 10).

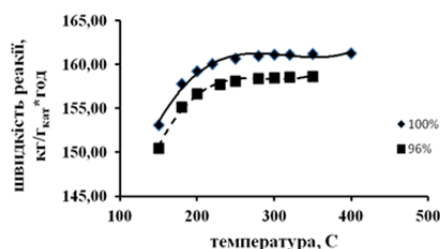


Рис. 9. Залежність швидкості реакції в розрахунку на грам каталізатора від температури при різних концентраціях сировини

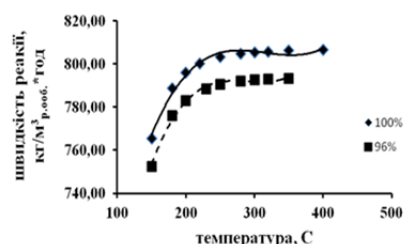


Рис. 10. Залежність швидкості реакції в розрахунку на 1 м³ реактора від температури при різних концентраціях біоетанолу

За результатами рисунків бачимо, що перспектива створення виробництва етилену з етанолу існує.

Висновки. У даній роботі було досліджено процес дегідратації етанолу до етилену. Визначено основні умови перебігу процесу при зміні температури, тиску та концентрації вихідної речовини, а також була підтверджена можливість перебігу його в умовах аерозольного нанокаталізу. Тобто гетерогенний каталізатор у дрібнодисперсному стані постійно активується й активує молекули вихідної сировини.

В результаті проведених досліджень було проведено:

1. способи перебігу дегідратації етанолу до етилену та виявлені їх основні труднощі та основні параметри (температура, тиск та інші).

2. за допомогою комп'ютерної моделі, створеної у програмі ChemCad проаналізовано зміни виходу етилену від основних параметрів процесу.

3. основні умови сприятливі до перебігу процесу та можливість їх керування в умовах технології аерозольного нанокаталізу. А саме – температура 220 °C, P=1 атм., концентрація етанолу від 80 до 100%.

4. блок-схему перетворення етанолу до етилену та висунуті припущення про можливість його застосування у технології аерозольного нанокаталізу.

Результати досліджень дозволяють припустити технологічну схему протікання процесу отримання етилену з біоетанолу. Дану схему створюємо на базі нової перспективної технології аерозольного нанокаталізу. Промислового виробництва етилену з біоетанолу в даний момент не існує. Тому даний процес є нововведенням, яке може допомогти в розвитку хімічної промисловості країни.

Установку отримання етилену з етанолу в умовах аерозольного нанокаталізу пропонується будувати недалеко від спиртозаводу. Це дозволить заощадити на транспортних витратах вихідного компонента.

Література

1. Смидович Е.В. Технология переработки нефти и газа. Ч.2. Крекинг нефтяного сырья и переработка углеводородных газов / Е. В. Смидович. – М: Химия, 1980. – 328 с
2. Абсаттаров А.И. Альтернативные методы получения этилена / Абсаттаров А.И, Зеленцова Н.И, Писаренко Ю.А.. // Химическая техника. – 2016. – №11. – С. 41–43.
3. Вильданов Ф.Ш., Латыпова Ф.Н., Чанышев Р.Р., Николаева С.В. Получение этилена из биоэтанола – альтернативный путь производства углеводородного сырья для нефтехимических процессов / Башкирский химический журнал. – 2011. – Том 18. – №3. – С. 132–135.
4. Гликин М.А. Поиск альтернативной каталитической технологии. Аэрозольный нанокаталіз / Гликин М.А. // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2014. – №5-6(71). – С. 4–11.
5. Зиятдинов Н.Н., Лаптева Т.В., Рыжов Д.А.. Математическое моделирование химико-технологических систем с использованием программы ChemCad: Учебно-методическое пособие / Казан. гос. технол. ун-т. – К, 2008. – 160 с

References

1. Smidovich E.V. Tekhnologiya pererabotki nefiti i gaza. CH.2. Kreking neftyanogo syr'ya i pererabotka uglevodorodnyh gazov / E. V. Smidovich. – M: Himiya, 1980. – 328 p.
2. Absattarov A.I. Al'terativnyye metody polucheniya etilena / Absattarov A.I, Zelencova N.I, Pisarenko YU.A.. // Himicheskaya tekhnika. – 2016. – №11. – pp. 41–43.
3. Vil'danov F.SH., Latypova F.N., CHanyshv R.R., Nikolaeva S.V. Poluchenie etilena iz bioetanolа – al'terativnyj put' proizvodstva uglevodorodnogo syr'ya dlya neftekhimicheskikh processov / Bashkirskij himicheskij zhurnal. – 2011. – Tom 18. – №3. – pp. 132–135.
4. Glikin M.A. Poisk al'terativnoj kataliticheskoy tekhnologii. Aerazol'nyj nanokataliz / Glikin M.A. // Vostochno-Evropskij zhurnal peredovyh tekhnologij. – 2014. – №5-6(71). – p. 4–11.
5. Ziyatdinov N.N., Lapteva T.V., Ryzhov D.A.. Matematicheskoe modelirovanie himiko-tekhnologicheskikh sistem s ispol'zovaniem programmy ChemCad: Uchebno-metodicheskoe posobie / Kazan. gos. tekhnol. un-t. – K, 2008. – 160 p.

**Mishchenko S.O., Glikina I.M., Glikin M.A.
Creation of a technological scheme for obtaining ethylene from bioethanol under aerosol nanocatalysis using the ChemCad program**

The search for new sources of ethylene is ongoing. One of the promising methods, taking into account environmental aspects, is dehydration of bioethanol. Dehydration of bioethanol will develop the chemical industry of countries with developed agricultural economies. This work makes it possible to consider the theoretical calculations of the model of chemical conversion of bioethanol to ethylene using the software package ChemCad. The paper considered different concentrations of raw materials in order to obtain the target product depending on the reaction parameters: temperature, pressure, concentration of raw materials. The main favorable technological parameters for the process of obtaining ethylene from bioethanol and the possibility of their control in terms of aerosol nanocatalysis technology were established. Namely: temperature 220 ° C, pressure 1 atmosphere, bioethanol concentration from 80 to 100%. A possible block diagram of ethylene production by dehydration of bioethanol in a catalyst aerosol was proposed. The work is an extension of the possibility of using a unique promising technology of aerosol nanocatalysis. Also, the proposed technology is more appropriate for mini-installations, which is currently very relevant for the modern development of the economy, which departs from the creation of giant enterprises. The technology of aerosol nanocatalysis has proven itself well both in deep oxidation processes, which are used in the environmental direction in the disposal of

various types of waste, and in some synthesis processes, such as Fischer-Tropsch synthesis (this technology uses a heterogeneous catalyst without a carrier, which reaches nanoscale and creates an aerosol inside. Therefore, the technology is called aerosol nanocatalysis. Inside the reactor, the catalyst particles are constantly crushed and activated by the process of mechanochemical. It is also determined that the aerosol catalyst for the chemical interaction is only 1-10 g / m³ of reaction volume. time of constant development and study of aerosol nanocatalysis technology, it was noted that any catalytically active material during mechanochemical activation increases and retains its activity for a long time keeping hydrocarbons from synthesis gas).

Keywords: ethylene, bioethanol, aerosol nanocatalysis, ChemCad, dehydration.

Міщенко Сергій Олексійович – аспірант кафедри хімічної інженерії та екології, Східноукраїнський національний університет імені Володимира Даля (м. Северодонецьк); e-mail: monk26025@gmail.com

Глікіна Ірина Маратівна – д.т.н., професор, кафедри хімічної інженерії та екології, Східноукраїнський національний університет імені Володимира Даля (м. Северодонецьк), igene555@i.ua

Глікін Марат Аронович – д.т.н., професор, професор кафедри хімічної інженерії та екології, Східноукраїнський національний університет імені Володимира Даля (м. Северодонецьк);

Стаття подана 15.03.2021 р.