Научная статья

Original article

УДК 66-94

DOI 10.55186/02357801-2022-7-1-6



# PACYET И ПРОЕКТИРОВАНИЕ ПРОИЗВОДСТВА ЭТАНОЛАМИНОВ CALCULATION AND DESIGN OF ETHANOLAMINES PRODUCTION

**Ермолаева Вера Анатольевна,** к.х.н., доцент кафедры «Техносферная безопасность», Муромский институт (филиал) Владимирского государственного университета имени А. Г. и Н. Г. Столетовых, E-mail: ErmolaevaVA2013@mail.ru **Шметакова Полина Павловна,** студент кафедры «Техносферная безопасность», Муромский институт (филиал) Владимирского государственного университета имени А. Г. и Н. Г. Столетовых, E-mail: polinasmetakova@gmail.com

Ermolaeva Vera Anatolievna, Ph. D. in Chemistry, Associate Professor of the Department of Technosphere safety, Murom Institute (branch) Vladimir state University named A.G. and N.G. Stoletovs, E-mail: ErmolaevaVA2013@mail.ru

Shmetakova Polina Pavlovna, student of the Department of Technosphere safety, Murom Institute (branch) Vladimir state University named A.G. and N.G. Stoletovs, E-mail: polinasmetakova@gmail.com

**Аннотация:** в статье были подробно изучены химико-технологические процессы синтеза этаноламинов, характеристики сырья и готового продукта.

Была построена схема технологического процесса производства этаноламинов. Были рассчитаны: материальный баланс процесса ректификации этаноламинов,

тепловой баланс аппарата смешения этаноламинов. Также был проведен расчёт ректификационной колонны насадочного типа Кн-40, а именно: массовые расходы жидкости и пара в различных частях колонны, определение скорости пара и диаметра колонны и вязкость компонентов.

**Abstract:** the article studied in detail the chemical and technological processes of the synthesis of ethanolamines, the characteristics of the raw materials and the finished product.

A scheme of the technological process for the production of ethanolamines was built. The following were calculated: the material balance of the ethanolamine rectification process, the heat balance of the ethanolamine mixing apparatus. Also, a calculation was carried out for a distillation column of a packed type Kn-40, namely: the mass flow rates of liquid and steam in various parts of the column, the determination of the steam velocity and diameter of the column, and the viscosity of the components.

**Ключевые слова:** этаноламины, тепловой баланс, материальный баланс, ректификационная колонна

**Key words:** ethanolamines thermal balance, material balance distillation column.

#### Введение

На сегодняшний день индустрия этаноламинов занимает значительный сегмент мирового химического комплекса. Это весьма сложный технологический процесс, включающий большое количество аппаратов-реакторов, теплообменников, ректификационных колонн, насосов и других видов оборудования. В зависимости от спроса рынка возникает задача преимущественного синтеза моноэтаноламина (МЭА), диэтаноламина (ДЭА) или триэтаноломина (ТЭА). Основным направлением применения этаноламинов является очистка природных и технологических газов от кислых примесей в нефтегазовой и азотной промышленности. Кроме того, их используют в металлообработке, в качестве растворителей и ПАВ, в производстве этилендиамина и гербицидов, в

текстильной промышленности, при производстве цементов для интенсификации помола, пестицидов - в качестве эмульгаторов.

## Физико-химические превращения

Этаноламины впервые были синтезированы Вюрцем в 1860 году нагреванием этиленхлоргидрина и водного аммиака в герметичной трубе.

$$HOCH_2CH_2Cl + NH_3 \rightarrow HOCH_2CH_2NH_2 + HCl$$

Конор в 1897 году сообщил о реакции оксида этилена с аммиаком и разделении моно-, ди-, триэтаноламинов фракционной дистилляцией.

$$(CH_2)_2O + NH_3 \rightarrow HOCH_2CH_2NH_2$$
 
$$2HOCH_2CH_2NH_2 + 3(CH_2)_2O \rightarrow (HOCH_2-CH_2)_2NH + (HOCH_2-CH_2)_3N$$

На сегодняшний день этаноламины синтезируются по следующим химическим реакциям:

Рис.1. Основные реакции синтеза этаноламинов.

## Технологический процесс

Непрерывный технологический процесс получения этаноламинов состоит из следующих стадий:

• подготовка и подача сырья;

- синтез смесей этаноламинов;
- отгонка аммиака;
- отгонка моноэтаноламина (МЭА) возвратного;
- отгонка товарного МЭА;
- доотгонка МЭА;
- отгонка диэтаноламина (ДЭА);
- доотгонка ДЭА;
- отгонка триэтаноламина (ТЭА);
- склад готовой продукции.

Технология производства этаноламинов позволяет селективно получить продукты — моноэтаноламин (МЭА) и диэтаноламин (ДЭА) в непрерывном энергосберегающем процессе.

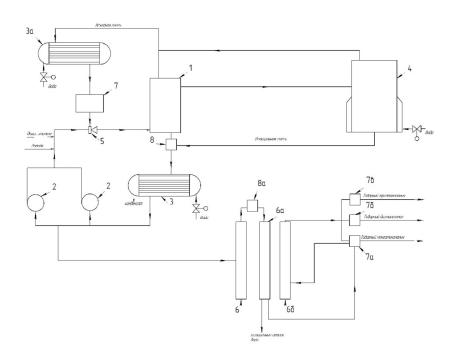


Рис. 2. Технологическая схема процесса синтеза этаноламинов.

1 – аппарат смешения; 2 – насосы; 3 – теплообменник; 4 – реактор вытеснения; 5 – эжектор; 6 – ректификационные колонны; 7 – емкость; 8 – холодильник.

## Расчет технологических характеристик

Общая производительность этаноламинов на производстве составляет 19 464,4 тыс. тонн в год:  $M\Theta A = 8606,4$  тыс.  $T/\Gamma$ , DA = 6554,8 тыс.  $T/\Gamma$ , DA = 4303,2 тыс.

т/г. Был рассчитан материальный баланс ректификации (F = 10657,71 кг/ч) и производительность по дистилляту (P = 6439,25 кг/ч) по формуле:

$$F = P + W$$

где F - производительность по исходной смеси; P - Производительность по дистилляту; W - Производительность по кубовому остатку

Находим производительность по кубовому остатку (W = 4204,32 кг/ч), используя следующую формулу:

$$X_F * F = P * X_P + X_P * 0.018$$

где  $X_F, X_P, X_W$  - соответствующие мольные концентрации.

Таблица 1. Материальный баланс процесса ректификации этаноламинов.

Компоненты	Приход		Расход				Сдувки
	кг/ч	%	Дистиллят		Кубовая жидкость		кг/ч
			кг/ч	%	кг/ч	%	
1.МЭА	1736,11	16,29	-	-	1736,11	41,29	
2.ДЭА	1111,11	10,43	103,03	1,6	1007,81	23,97	
3.ТЭА	625	5,86	-	_	625	14,87	
4.Вода	529,51	4,97	12,88	0,2	516,63	12,29	
5.Аммиак	6427,19	60,3	6310,47	98	103	2,45	
6.Сдувки NH <sub>3</sub>	-	-	-	-	-	-	14,14
7.Прочие	228,76	2,15	12,88	0,2	215,88	5,13	
Всего:	10657,68	100	6439,25	100	4204,32	100	14,14

Произведен тепловой расчет процесса ректификации.

Находим теплоемкости по формуле:

$$C = \frac{n * C_1 + n * C_2 \dots n * C_m}{M}$$

где C – теплоемкость элемента; n – число молей элемента; M – молекулярная масса вещества.

Теплоты, вносимые входящими в аппарат веществами, рассчитываем по формуле:

$$Q_1=M_SC_St$$

где  $M_S$  - количество веществ, входящих в процесс;  $C_S$  - средняя теплоемкость исходных веществ; t - температура исходных веществ при поступлении в процесс. Был рассчитан общий приход теплоты, его значение  $Q_{\text{прих}}$ = 2224 814,76 (ккал), и общий расход теплоты, его значение  $Q_{\text{pacx}}$  = 1 718 872,2 (ккал).

Расчет стандартного теплового эффекта реакций:

$$\Delta H_{p}^{\circ} = \left(c * \Delta H_{C}^{\circ} + d * \Delta H_{D}^{\circ}\right) - \left(a * \Delta H_{A}^{\circ} + b * \Delta H_{B}^{\circ}\right)$$

где  $\Delta H_C^{\circ}$ ,  $\Delta H_D^{\circ}$ - теплота образования продуктов реакции;  $\Delta H_A^{\circ}$  ,  $\Delta H_B^{\circ}$  - теплота образования реагирующих веществ, a, b, c, d – количество молей вещества.

Таким образом,  $Q_{\text{общ.прих}}$  = 2 229 268,66 (ккал);  $Q_{\text{общ.расх}}$  = 1 727 950,1 (ккал).

Таблица 2. Тепловой баланс аппарата смешения этаноламинов.

Приход		Расход			
Статья прихода	Количество ккал	Статья расхода	Количество ккал		
Окись этилена	850 276,8	Аммиак возвратный	730 762,8		
Аммиак свежий	132 718,5 1 019 168,46	МЭА	425 027,625		
Аммиак возвратный	27 183,6	ДЭА	255 000		
ДЭА	195 467,4	ТЭА	140 530,84		
Вода		Вода	137 303,47		
Тепловой эффект		Сдувки окиси этилена в т.ч.:	26 981,465		
экзотермической реакции	4 453,9	Сдувки аммиака в т.ч.:	3 266		
		Охлаждающий воздух	501 318,56		
		Тепловой эффект эндотермической реакции	9 077,9		
Всего	2 229 268,66	Всего	2 229 268,66		

## Расчет ректификационной колонны Кн-40

Расчет ректификационной колонны отгонки товарного моноэтаноламина Кн-40 непрерывного действия, насадочного типа, диаметром 1200мм. Насадка

размещается тремя слоями 1,5м, 3м и 3,5м. Насадка регулярная рулонная. Подача питающей жидкости производится через распределительную тарелку на средний слой насадки.

Усредненное значение массовых расходов по жидкости для верхней и нижней частей колонны определяются из соотношений, их значения  $L_B=6.3~{\rm kr/c}$ ;  $L_{\rm H}=5.5~{\rm kr/c}$ :

$$L_B = PRM_B/M_P;$$
  
$$L_H = \frac{PRM_H}{M_P} + \frac{FM_H}{M_F};$$

Где  $M_P$  и  $M_f$  — мольные массы дистиллята и исходной смеси;  $M_{\scriptscriptstyle B}$  и  $M_{\scriptscriptstyle H}$  — средние мольные массы жидкостей в верхней и нижней частях колонны.

Средние мольные массы жидкости в верхней и нижней частях колонны вычисляют по формулам, их значения  $M_{\rm B}=50.9~{\rm kr/kmoль}; M_{\rm H}=30.8~{\rm kr/kmoль}:$ 

$$M_B = M_P x_{\text{cp.B.}} + M_B (1 - x_{\text{cp.B.}});$$
  
 $M_H = M_D x_{\text{cp.H.}} + M_B (1 - x_{\text{cp.H.}});$ 

 $\Gamma$ де,  $M_B$  и  $M_{
m H}$  — мольные массы дистиллята и воды;

Средние массовые потоки пара в верхней  $G_{\rm B}$  и нижней  $G_{\rm H}$  частях колонны соответственно равны  $G_{\rm B}=5.4~{\rm kr/c}$  ;  $G_{\rm H}=6.9~{\rm kr/c}$ .

$$G_{\rm B} = P(R+1) * \frac{M'_{\rm B}}{M_{\rm p}};$$
 $G_{\rm H} = P(R+1) * \frac{M'_{\rm H}}{M_{\rm p}};$ 

Здесь  ${M'}_{\rm B}$  и  ${M'}_{\rm H}$  — средние мольные массы паров в верхней и нижней частях колонны, их значения  ${M'}_{\rm B}=35$  кг/кмоль;  ${M'}_{\rm H}=45$  кг/кмоль.

$$M'_{\rm B} = M_{\rm H} y_{\rm cp.B.} + M_{\rm B} (1 - y_{\rm cp.B.});$$
  
 $M'_{\rm H} = M_{\rm H} y_{\rm cp.H.} + M_{\rm B} (1 - y_{\rm cp.H.});$ 

Средняя температура паров в колонне согласно данным:

Вверху колонны при  $y_{\text{ср.в.}}$ =0,79;  $t_{\text{в}}$ =110 °C;

Внизу колонны при  $y_{\text{ср.н.}=}$  0,31;  $t_{\text{н}}$ =150 °C.

Отсюда получим плотности пара  $\rho_{yB}$ ,  $\rho_{yH}$  в верхней и нижней частях колонны, кг/м<sup>3</sup> -  $\rho_{yB} = 1,1$  кг/м<sup>3</sup>;  $\rho_{yH} = 1,3$  кг/м<sup>3</sup>.

$$\rho_{yB} = \frac{M'_{B}*273}{22,4*(273+t_{B})};$$

$$M'_{H}*273$$

$$\rho_{\rm yh} = \frac{M'_{\rm H}*273}{22.4*(273+t_{\rm H})};$$

Примем в соответствии с доп. материалами  $\rho_{xB}$  =483 кг/м³,  $\rho_{xH}$  = 445 кг/м³.

Вязкости паров в верхней и нижней части колонны рассчитываются по уравнениям, их значения  $\mu_{y_B}=2.5*10^{-6}\;\Pi a*c;\;\mu_{y_H}=4.4*10^{-6}\;\Pi a*c;$ 

$$\mu_{\rm y_B} = \frac{M'_{\rm B}}{y_{\rm cp.B.}*M_{\rm H}/\mu_{\rm H} + (1+y_{\rm cp.B.})M_{\rm B}/\mu_{\rm B}};$$

$$\mu_{\rm y_H} = \frac{M'_{\rm H}}{y_{\rm cp.B.}*M_{\rm H}/\mu'_{\rm H} + (1+y_{\rm cp.H.})M_{\rm B}/\mu'_{\rm B}};$$

Примем динамические коэффициенты вязкости этаноламинов, интерполируя представленные значения в равными  $\mu_{\rm H}=894\cdot10^{-8}~\Pi a\cdot c$ , и  $\mu_{\rm B}=845\cdot10^{-8}~\Pi a\cdot c$  для верхней части колонны ( $t_{\rm B}=110~{\rm ^{o}C}$ ), для нижней части колонны  $\mu'_{\rm H}=935\cdot10-8~\Pi a\cdot c$ , и  $\mu'_{\rm B}=883\cdot10^{-8}~\Pi a\cdot c$  ( $t_{\rm H}=150~{\rm ^{o}C}$ ).

Вязкости жидкости в верхней и нижней частях колонны находим по уравнениям, их значения  $\mu_{xB}=2.5$  мПа \* c;  $\mu_{xH}=1$  мПа \* c:

$$lg\mu_{_{\mathrm{XB}}} = x_{_{\mathrm{CPB}}} lg\mu_{_{\mathrm{H}}} + (1 - x_{_{\mathrm{CPB}}}) lg\mu_{_{\mathrm{B}}};$$
  
 $lg\mu_{_{\mathrm{XH}}} = x_{_{\mathrm{CPH}}} lg\mu'_{_{\mathrm{H}}} + (1 - x_{_{\mathrm{CPH}}}) lg\mu'_{_{\mathrm{B}}};$ 

Произведем расчет допустимой скорости паров по уравнению, его значение  $\omega_{\text{\tiny B}}=1,\!05~\text{m/c};\;\omega_{\text{\tiny H}}=~0,\!9~\text{m/c};$ 

$$\omega = 0.05 * \sqrt{\rho_x/\rho_y};$$

Таблица 3. Основные параметры тарелки КН-40.

Свободное	Рабочее	Относительное	Сечение	Относительная	L <sub>сл</sub> ,	Масса, кг
сечение	сечение	свободное	перелива,	площадь	M	
колонны,	тарелки	сечение	$F_{cn}$ , м <sup>2</sup>	перелива		
m <sup>2</sup>	$S_{T}$ , $M^2$	тарелки F <sub>c</sub> , %		F <sub>сл</sub> / F <sub>к</sub> *100%		
655	390	5	117	18	210	20 000

Примем диаметр отверстий равным 234 мм, шаг между отверстиями 780 мм, т.е.  $d_{\text{отв}}$ =0,234 м, t=0,78 м.

Произведем расчет скорости пара в рабочем сечении тарелки,  $\omega_{\scriptscriptstyle T} = 0{,}0023$  м/с:

$$\omega_{\scriptscriptstyle \rm T} = \omega * 0.785 * \frac{d^2}{S_{\scriptscriptstyle \rm T}}$$

### Контроль качества и производства этаноламинов.

Этаноламин принимают партиями. Партией считают гомогенный по качеству продукт, разом представляемый на приемку, сопровождаемый одним документом о качестве, не более 60 т. на пробу качества продукта на соответствие запросам настоящих технических условий от партии отбирают 5 % упаковочных единиц, однако не менее 3-х единиц при малых партиях.

Этаноламин подвергают приемосдаточным испытаниям на соответствие требованиям. При получении неудовлетворительных результатов анализа хотя бы по одному из показателей, проводят повторный анализ по данному показателю на удвоенной выборке от той же партии.

итоги повторного анализа распространяются на всю партию. Всего в процессе синтеза этаноламинов применяется до 45 измерителей температуры, уровня, расхода, давления.

#### Заключение

В ходе выполнения работы были рассмотрены: технологический процесс синтеза этаноламинов, ректификационные колонны, их принцип и классификация, рассчитан тепловой и материальный баланс производства этаноламинов. Также были изложены материалы по получению, применению этаноламинов и актуальность их производства на данный период времени.

При написании работы была изучена специальная литература по теме исследования, включающая научные статьи по ректификационным колоннам, учебники, в которых рассматривают химико-физические процессы синтеза этаноламинов и различные виды ректификационных колонн.

## Литература

- 1. Малиновский М.С Окиси олефинов и их производные. –М.: Госхимиздат, 1961 551с.
- 2. Азингер Ф, Химия и технология моноолефинов. ЧМ. : Гос. научно технич. изд. нефтяной литературы, 1960 365с.
- Шенфельд Н. Поверхностно активные вещества на основе оксида этилена.
   –М.: Химия, 1982 752с.
- 4. Пакен А.М. Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы. Л., ленинградское отделение Госхимиздата, 1962 963с.
- 5. Зимаков П.В. Окись этилена. –М. : Гос. Научно техническое издание химической литературы, 1946 240с.
- 6. Вейганд П. Методы эксперимента в органической химии. М. : Химия, 1969 791с.
- 7. Павлов К.Ф., Романков П.Г., Носков А.А. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии. М.: Химия, 1987 575с.
- 8. Лощинский А.Л., Толчинский А.Р. Основы конструирования и расчеты химической аппаратуры. Л. : Машиностроение, 1970 752с.
- 9. Кошарский В.Д. Автоматические приборы, регуляторы и вспомогательные системы. Л. : Машиностроение, 1976 484с.
- 10. Макаров Г.В. Охрана труда в химической промышленности. –М.: Химия, 1989 496c.
- 11. Производство этаноламинов: технологический регламент «Оргсинтез». : Казань, 1990 310с.

#### References

- Malinovsky M.S. Oxides of olefins and their derivatives. –M.: Goshimizdat, 1961
   551c.
- 2. Azinger F, Chemistry and technology of monoolefins. World Cup: State. scientific technical. ed. oil literature, 1960 365c.

- 3. Shenfeld N. Surfactants based on ethylene oxide. Moscow: Chemistry, 1982 752c.
- 4. Paken A.M. Epoxy compounds and epoxy resins. L., Leningrad branch of Goshimizdat, 1962 963c.
- 5. Zimakov P.V. Ethylene oxide. –M.: State. Scientific and technical edition of chemical literature, 1946 240c.
- 6. Weigand P. Methods of experiment in organic chemistry. M.: Chemistry, 1969 791c.
- 7. Pavlov K.F., Romankov P.G., Noskov A.A. Examples and tasks in the course of processes and apparatuses of chemical technology. M.: Chemistry, 1987 575c.
- 8. Loschinsky A.L., Tolchinsky A.R. Fundamentals of design and calculations of chemical equipment. L .: Mechanical engineering, 1970 752c.
- 9. Kosharsky V.D. Automatic devices, regulators and auxiliary systems. L .: Mechanical engineering, 1976 484c.
- 10. Makarov G.V. Occupational safety in the chemical industry. –M.: Chemistry, 1989- 496c.
- 11. Production of ethanolamines: technological regulations "Orgsintez". : Kazan, 1990 310c.

© Ермолаева В.А., Шметакова П.П., 2022. Международный журнал прикладных науки и технологий "Integral" №1/2022.

**Для цитирования:** Ермолаева В.А., Шметакова П.П. Расчет и проектирование производства этаноламинов // Международный журнал прикладных наук и технологий "Integral" №1/2022