

**BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO
TRƯỜNG ĐẠI HỌC DÂN LẬP HẢI PHÒNG**



ISO 9001:2008

KHÓA LUẬN TỐT NGHIỆP

NGÀNH: KỸ THUẬT MÔI TRƯỜNG

**Sinh viên : Phạm Đình Hùng
Giảng viên hướng dẫn : ThS. Đặng Chinh Hải**

HẢI PHÒNG - 2016

**BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO
TRƯỜNG ĐẠI HỌC DÂN LẬP HẢI PHÒNG**

**THIẾT KẾ DÂY CHUYỀN CÔNG NGHỆ SẢN XUẤT
VINYLAXETAT TỪ AXETYLEN VÀ AXIT AXETIC
TRONG PHA KHÍ**

**KHÓA LUẬN TỐT NGHIỆP ĐẠI HỌC HỆ CHÍNH QUY
NGÀNH: KỸ THUẬT MÔI TRƯỜNG**

**Sinh viên : Phạm Đình Hùng
Giảng viên hướng dẫn : ThS. Đặng Chinh Hải**

HẢI PHÒNG - 2016

**BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO
TRƯỜNG ĐẠI HỌC DÂN LẬP HẢI PHÒNG**

NHIỆM VỤ ĐỀ TÀI TỐT NGHIỆP

Sinh viên: Phạm Đình Hùng

Mã SV: 1112301013

Lớp: MT1501

Ngành: Kỹ thuật môi trường

Tên đề tài: Thiết kế dây chuyền công nghệ sản xuất vinylaxetat từ axetylen và axit axetic trong pha khí

NHIỆM VỤ ĐỀ TÀI

1. Nội dung và các yêu cầu cần giải quyết trong nhiệm vụ đề tài tốt nghiệp (về lý luận, thực tiễn, các số liệu cần tính toán và các bản vẽ):

.....
.....
.....
.....
.....

2. Các số liệu cần thiết để thiết kế, tính toán:

.....
.....
.....
.....
.....
.....

3. Địa điểm thực tập tốt nghiệp

.....
.....

CÁN BỘ HƯỚNG DẪN ĐỀ TÀI TỐT NGHIỆP

Người hướng dẫn thứ nhất:

Họ tên: Đặng Chinh Hải

Học hàm, học vị: Thạc sỹ

Cơ quan công tác: Khoa Môi trường, Trường Đại học Dân lập Hải Phòng

Nội dung hướng dẫn: Toàn bộ đề tài

Người hướng dẫn thứ hai:

Họ tên:

Học hàm, học vị:

Cơ quan công tác:.....

Đề tài tốt nghiệp được giao ngày 16 tháng 4 năm 2016

Yêu cầu phải hoàn thành xong trước ngày 8 tháng 7 năm 2016

Đã nhận nhiệm vụ ĐTTN

Sinh viên

Đã giao nhiệm vụ ĐTTN

Người hướng dẫn

Phạm Đình Hùng

ThS. Đặng Chinh Hải

Hải Phòng, ngày tháng 7 năm 2016

HIỆU TRƯỞNG

GS.TS. NGŨ. TRẦN HỮU NGHỊ

CÁN BỘ HƯỚNG DẪN ĐỀ TÀI TỐT NGHIỆP

1. Tinh thần thái độ của sinh viên trong quá trình làm đề tài tốt nghiệp:

.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....

2. Đánh giá chất lượng của khóa luận (so với nội dung yêu cầu đã đặt ra trong nhiệm vụ đề tài tốt nghiệp trên các mặt lý luận, thực tiễn, tính toán số liệu ...):

.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....

3. Cho điểm của cán bộ hướng dẫn (ghi cả số và chữ):

.....
.....
.....

Hải Phòng, ngày tháng năm 2016

Cán bộ hướng dẫn

(Họ tên và chữ ký)

LỜI CẢM ƠN

Với lòng biết ơn sâu sắc em xin chân thành cảm ơn ThS. Đặng Chinh Hải đã giao đề tài và tận tình hướng dẫn em trong suốt quá trình em thực hiện đề tài khóa luận này.

Em cũng gửi lời cảm ơn tới tất cả các thầy cô trong khoa Kỹ thuật môi trường và toàn thể các thầy cô đã dạy em trong suốt khóa học tại trường ĐHDL Hải Phòng.

Và em cũng xin được gửi lời cảm ơn tới bạn bè và gia đình đã động viên và tạo điều kiện giúp đỡ em trong việc hoàn thành khóa luận này.

Do hạn chế về thời gian cũng như trình độ hiểu biết nên đề tài nghiên cứu này không tránh khỏi thiếu sót. Em rất mong nhận được sự chỉ bảo, đóng góp của các thầy, các cô để bản báo cáo được hoàn thiện hơn.

Em xin chân thành cảm ơn!

Hải Phòng, tháng 7 năm 2016

Sinh viên

Phạm Đình Hùng

MỤC LỤC

LỜI MỞ ĐẦU	11
PHẦN I: TỔNG QUAN LÝ THUYẾT QUÁ TRÌNH TỔNG HỢP VINYLAXETAT	13
A. TÍNH CHẤT LÝ – HÓA CỦA NGUYÊN LIỆU	13
I. TÍNH CHẤT LÝ – HÓA CỦA AXETYLEN	13
1. Tính chất vật lý.....	13
2. Tính chất hóa học	14
3. Điều chế Axetylen	18
II. TÍNH CHẤT LÝ - HÓA CỦA AXIT AXETIC (CH₃COOH).....	19
1. Tính chất vật lý của CH ₃ COOH.....	19
2. Tính chất hóa học của Axit axetic	19
3. Các phương pháp sản xuất axit axetic.....	21
III. TÍNH CHẤT LÝ – HÓA CỦA VILYL AXETAT (VA)	22
1. Tính chất vật lý.....	22
2. Tính chất hóa học	23
3. Tình hình sản xuất Vinyl axetat trên thế giới và ứng dụng.	25
IV. QUÁ TRÌNH TỔNG HỢP VINYL AXETAT	28
1. Quá trình tổng hợp VA từ C ₂ H ₄ và CH ₃ COOH.....	28
2. Quá trình tổng hợp VA từ Etyliden diaxetat.....	31
3. Một số phương pháp khác.....	31
4. Phương pháp sản xuất VA từ C ₂ H ₂ và CH ₃ COOH.....	32
B: LÝ THUYẾT QUÁ TRÌNH TỔNG HỢP VA TỪ C₂H₂ VÀ CH₃COOH TRONG PHA KHÍ.	35
I. Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình tổng hợp VA	35
1. Ảnh hưởng của xúc tác.....	35
2. Ảnh hưởng bởi nhiệt độ.....	36
3. Vận tốc thể tích	36
4. Tỷ lệ số mol C ₂ H ₂ /CH ₃ COOH.	36
5. Ảnh hưởng của mức độ chuyển hóa CH ₃ COOH	36
6. Ảnh hưởng của nguyên liệu	36

7. Ảnh hưởng của áp suất.....	36
II. Các phản ứng xảy ra trong quá trình tổng hợp VA.....	37
1. Phản ứng chính.....	37
2. Các phản ứng phụ.....	37
III. Cơ chế của phản ứng.....	38
IV. Động học của quá trình tổng hợp VA.....	38
V. Phương pháp tách sản phẩm.....	39
PHẦN II. THIẾT KẾ DÂY CHUYỀN CÔNG NGHỆ SẢN XUẤT VA TỪ C₂H₂ VÀ CH₃COOH TRONG PHA KHÍ VỚI CÔNG XUẤT 25.000 TẤN/NĂM.....	40
A: SƠ ĐỒ DÂY CHUYỀN CÔNG NGHỆ TỔNG HỢP VA TỪ C₂H₂ VÀ CH₃COOH TRONG PHA KHÍ.....	40
I. Sơ đồ công nghệ.....	40
II. Thuyết minh dây chuyền công nghệ.....	41
B: TÍNH TOÁN THIẾT KẾ.....	43
I. Tính cân bằng vật chất.....	43
1. TÍNH CÂN BẰNG VẬT CHẤT CHO THIẾT BỊ PHẢN ỨNG.....	45
1.1 Tính lượng vật chất đi vào thiết bị phản ứng.....	45
1.2 Lượng vật chất ra khỏi thiết bị phản ứng.....	48
2. TÍNH CÂN BẰNG VẬT CHẤT CHO HỆ THỐNG NGỪNG TỤ.....	50
2.1 Lượng vật chất đi vào hệ thống ngưng tụ.....	50
2.2 Lượng vật chất ra khỏi hệ thống ngưng tụ.....	51
3. TÍNH CÂN BẰNG VẬT CHẤT CHO THIẾT BỊ CHƯNG.....	52
3.1 Cân bằng vật chất cho thiết bị chưng (15).....	52
3.2 Cân bằng cho thiết bị chưng (16) vật chất.....	53
3.3 Cân bằng vật chất cho tháp chưng (17).....	55
II. CÂN BẰNG NHIỆT LƯỢNG.....	56
2. TÍNH CÂN BẰNG NHIỆT LƯỢNG CHO THIẾT BỊ PHẢN ỨNG.....	59
2.1 Tính nhiệt lượng đầu vào, $Q_{\text{vào}}$	59
2.2 Tính nhiệt lượng ở đầu ra của thiết bị phản ứng.....	61
III. TÍNH TOÁN THIẾT BỊ CHÍNH.....	64

1. Bề mặt trao đổi nhiệt của thiết bị phản ứng	64
2. Tính đường kính của thiết bị phản ứng.....	65
3. Tính chiều cao của thiết bị phản ứng	66
4. Tính số ngăn của thiết bị phản ứng	68
5. Tính bề dày của thân thiết bị phản ứng	70
6. Tính đáy và nắp thiết bị	72
7. Tính đường kính của ống dẫn.....	73
8. Chọn mặt bích	74
9. Tính chân đỡ và tai treo	75
KẾT LUẬN	78
TÀI LIỆU THAM KHẢO	79

LỜI MỞ ĐẦU

Ngày nay với sự phát triển của khoa học kỹ thuật cũng như sự phát triển cao của đời sống xã hội thì nhu cầu sử dụng các loại vật liệu kỹ thuật ngày càng cao. Chính vì thế đã thúc đẩy quá trình tổng hợp các nguyên liệu hữu cơ phát triển. Trong đó Vinyl hóa là một quá trình quan trọng trong tổng hợp các chất trung gian phục vụ cho việc tổng hợp ra các sản phẩm hữu cơ cuối cùng. Nhờ có quá trình vinyl hóa mà người ta có thể tổng hợp được vinyl axetat từ axetylen và axit axetic trong pha khí, đây là một trong những phương pháp đạt hiệu suất cao. Vinyl axetat (VA) là một trong những monomer quan trọng trong công nghiệp chất dẻo và sợi tổng hợp. Khi trùng hợp VA ta thu được polyvinyl axetat là một polyme dễ bị thủy phân trong môi trường kiềm tạo thành polyvinyl ancol đây là một trong số ít polyme có khả năng tự phân hủy trong môi trường. Chính vì vậy mà người ta sử dụng nó để sản xuất ra các sản phẩm có khả năng phân hủy sinh học thân thiện với môi trường hơn so với các sản phẩm đi từ những polyme truyền thống.

Lần đầu tiên VA được tổng hợp thành công vào năm 1912 bởi nhà bác học người Đức Klatle đi từ nguyên liệu axetylen và axit axetic trong pha lỏng. Cho đến nay với nhu cầu ngày càng cao của chất dẻo và sợi tổng hợp, công nghiệp sản xuất vinyl axetat không ngừng phát triển mạnh mẽ và ngày một hoàn thiện hơn. Trên thế giới hiện nay, quá trình tổng hợp vinyl axetat đi từ các nguồn nguyên liệu sau:

- Đi từ axetylen và axit axetic
- Đi từ etylen
- Đi từ alhydic axetic và axetaldehyt
- Đi từ một số nguyên liệu khác

Trong đó đi từ nguyên liệu etylen cho hiệu quả kinh tế cao nhất. Đây là một phương pháp mới để tổng hợp vinyl axetat và được áp dụng rộng rãi bởi các nước phát triển. Tuy nhiên quá trình tổng hợp vinyl axetat đi từ axetylen vẫn còn được sử dụng với một lượng lớn trên thế giới, quá trình này chiếm 20% tổng sản lượng VA sản xuất ra.

Công nghệ sản xuất vinyl axetat trên thế giới ngày càng phát triển và đồng thời được nhiều nhà khoa học quan tâm nghiên cứu nhằm nâng cao năng suất và hiệu quả kinh tế. Theo thống kê cho thấy, năm 1985 sản lượng VA sản xuất được ở Mỹ là 960.200 tấn/năm; ở Đông Âu là 200.000 tấn/năm; ở Nhật sản lượng đạt 402.930 tấn/năm. Vào năm 1994 tổng sản lượng VA sản xuất ra ở Mỹ

KHÓA LUẬN TỐT NGHIỆP

và Châu Âu là $3,8.10^6$ tấn/năm. Năm 1997 ở Đông Nam Á đã xây dựng được nhà máy sản xuất VA đi từ axetylen với năng suất 150.000 tấn/năm.

Ở nước ta có nguồn nguyên liệu dồi dào như: Than đá, dầu mỏ, khí tự nhiên...các nhà máy lọc dầu, hóa dầu, chế biến khí đang được xây dựng và phát triển. Nó sẽ cung cấp một nguồn nguyên liệu rất lớn cho công nghiệp hữu cơ phát triển, trong đó có công nghiệp sản xuất VA. Cho nên việc nghiên cứu để lựa chọn ra dây chuyền công phù hợp đạt hiệu quả cao để xây dựng nên nhà máy sản xuất VA nhằm phục vụ đáp ứng nhu cầu của kinh tế là vấn đề hàng đầu.

Trong bản khóa luận tốt nghiệp “Thiết kế dây chuyền công nghệ sản xuất vinyl axetat từ C_2H_2 và CH_3COOH trong pha khí ” với năng suất 25.000 tấn/năm gồm những nội dung chính sau:

- Phần I: Tổng quan lý thuyết quá trình tổng hợp VA
- Phần II: Thiết kế dây chuyền công nghệ sản xuất vinyl axetat từ C_2H_2 và CH_3COOH trong pha khí năng suất 25.000 tấn/năm.

**PHẦN I: TỔNG QUAN LÝ THUYẾT QUÁ TRÌNH
TỔNG HỢP VINYLAXETAT**

A. TÍNH CHẤT LÝ – HÓA CỦA NGUYÊN LIỆU

I. TÍNH CHẤT LÝ – HÓA CỦA AXETYLEN

([IV],[V],[VIII],[X],[IX])

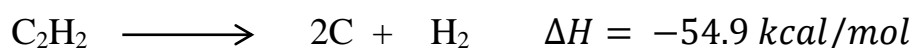
1. Tính chất vật lý

Ở điều kiện thường Axetylen là chất khí không màu, không độc, có mùi thơm dạng este và được đặc trưng bởi các hằng số vật lý :

- Trọng lượng riêng ở 0°C và 760mmHg : 1.171 kg/m³
- Trọng lượng phân tử : 26.02 kg/kmol

Ngưng tụ ở nhiệt độ -83,3°C (1,02 MPa), nhiệt độ phân hủy tới hạn 35,5°C, áp suất tới hạn 6,04 MPa. Axetylen có khả năng tạo hỗn hợp nổ với không khí trong giới hạn rộng 20-81% thể tích C₂H₂ và trong hỗn hợp với Oxy 2,8-78% C₂H₂. Nó còn có khả năng dễ dàng tạo hỗn hợp nổ với Clo, Flo ...dưới tác dụng của ánh sáng. Chính vì vậy mà người ta thường pha thêm các khí trơ như: Hidro, Amoniac... vào thùng chứa Axetylen khi vận chuyển.

Axetylen là một chất không bền về mặt nhiệt động, nó có thể phân hủy tạo ra Cacbon và Hydro kèm theo hiện tượng nổ. Phản ứng nổ có thể khơi mào bằng nhiệt, bằng thủy phân funmiat hoặc tự nổ dưới áp suất cao. Phản ứng nổ tỏa nhiều nhiệt, nhiệt độ có thể tăng đến 2800°C.



Ở điều kiện thường, Axetylen ít tan trong nước, khi áp suất tăng thì độ hòa tan tăng. Axetylen tan nhiều trong dung môi hữu cơ như : Ancol, Este và đặc biệt là Axeton. Ở 20°C, áp suất khí quyển, một thể tích Axeton hòa tan 24 thể tích Axetylen. Cho nên muốn chuyên chở Axetylen được nhiều và tránh nguy hiểm nổ, người ta cho Axetylen hòa tan trong Axeton dưới áp suất cao (12÷15at), ở áp suất này 1 lit Axeton hòa tan được 300 lit Axetylen.

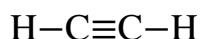
Khi cháy Axetylen tỏa ra một lượng nhiệt lớn, khả năng sinh nhiệt của Axetylen bằng 13,387 kcal/m³. Do đó có thể dùng Axetylen để cắt và hàn kim loại.

Axetylen bị hấp thụ trên than hoạt tính, silic oxit và zeolit. Các chất hấp thụ này có tác dụng tách Axetylen từ hỗn hợp khí. Nó cũng bị hấp thụ trên bề mặt

kim loại và thủy tinh, dung dịch keo của paladi có thể hấp thụ tới 460 mg C₂H₂ / 1gPd.

2. Tính chất hóa học

Axetylen là hydro cacbon không no, chứa liên kết 3 trong phân tử gồm một liên kết σ và hai liên kết π thành lập hai mặt phẳng vuông góc với nhau. Có công thức cấu tạo :



Với cấu tạo này thì axetylen có phản ứng đặc trưng là cộng hợp: cộng hợp với Hidro, H₂O và các halogen... Ở trạng thái lai hóa sản phẩm, liên kết C – H có khuynh hướng lệch về phía Cacbon nhiều hơn, nguyên tử có tính axit mạnh hơn hẳn so với các H – C khác cho nên axetylen ngoài khả năng tham gia các phản ứng cộng hợp, trùng hợp, oxy hóa thì nó còn có thể tham gia phản ứng thế nguyên tử H bằng kim loại.

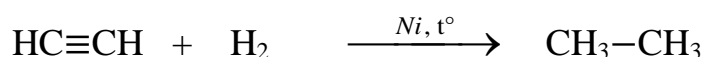
a. Phản ứng cộng

- Cộng với H₂ : cho ta etylen hoặc etan

Nếu xúc tác ở đây có thể là Pt hoặc Pd ở P= 1at và 250 ÷ 300°C

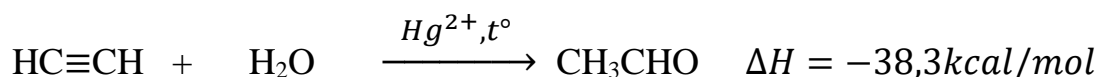


Nếu phản ứng tiến hành trên xúc tác Niken và nhiệt độ.



- Phản ứng cộng với H₂O

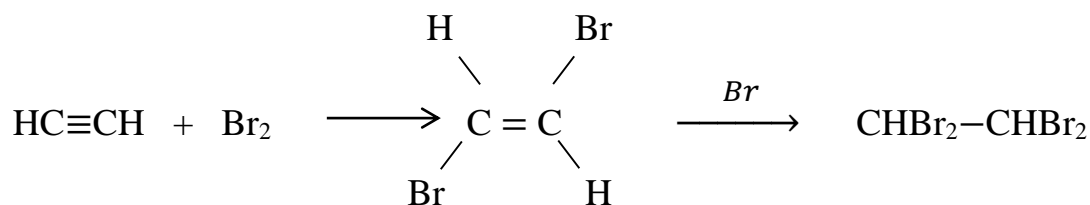
Khi Axetylen đi qua dung dịch axit sunfuric loãng có chứa HgSO₄, ở nhiệt độ 75-100°C sẽ thu được axetandehyt.



Khi có Oxyt kẽm và oxyt sắt ở 300 ÷ 450°C, C₂H₂ tác dụng với hơi nước tạo thành Axeton



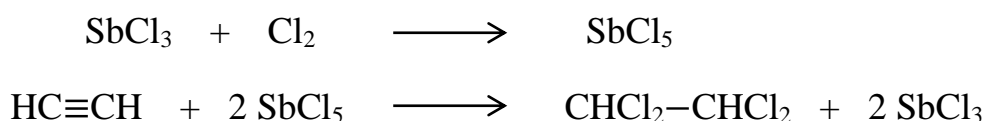
- Phản ứng cộng halogen: Cl₂, F₂, Br₂



Trans-1,2 dibrometylen

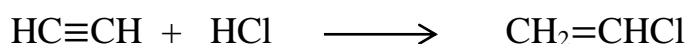
1,1,2,2-Tetrabrommetan

Khi cộng với Cl_2 ở pha khí trong điều kiện bình thường phản ứng xảy ra mãnh liệt và tỏa nhiều nhiệt nên dễ gây ra nổ. Do đó phải tiến hành trong pha lỏng với xúc tác Antimontriclora.



- Phản ứng cộng hydro halogenua

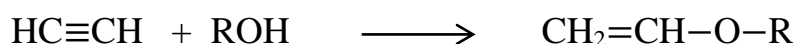
Axetylen tác dụng với hydro clorua cho ta vinyl clorua (VC)



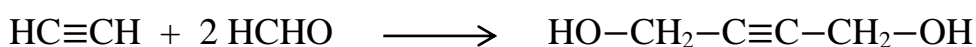
Quá trình này tiến hành trong pha khí có HgCl_2 / than hoạt tính tham gia làm xúc tác, thực hiện ở $150\div 180^\circ\text{C}$. Còn trong pha lỏng dùng xúc tác CuCl_2 .

- Phản ứng cộng rượu tạo thành vilyn ete

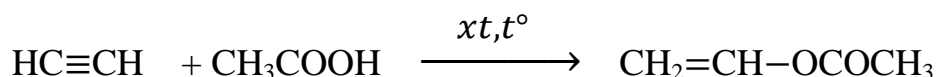
Phản ứng cộng rượu tạo vinyl ete có mặt KOH ở $150\div 160^\circ\text{C}$, $P= 4\div 30 \text{ MPa}$



- Cộng với Andehyt formic cho ta butidiol 1,4 (chất làm bóng khi mạ Niken)



- Phản ứng cộng với axit axetic tạo vinyl axetat

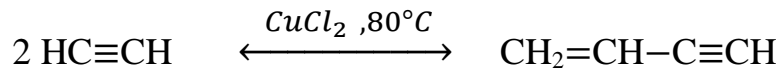


Vinyl Axetat

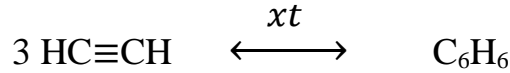
Xúc tác và nhiệt độ ở đây sẽ phụ thuộc vào phản ứng được tiến hành trong pha lỏng hay pha khí. Phản ứng này sẽ được trình bày kỹ hơn ở phần sau.

b. Phản ứng trùng hợp

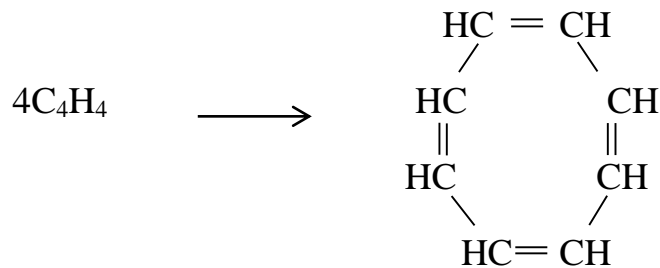
- Phản ứng Dime hóa trong môi trường axit HCl với xúc tác CuCl_2 và nhiệt độ 80°C , C_2H_2 tạo thành vinyl axetylen.



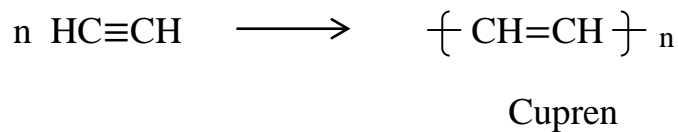
- Tam hợp ở $600\div 800^\circ\text{C}$ với sự có mặt của xúc tác than hoạt tính tạo thành benzen.



- Dưới tác dụng của xúc tác Niken xianua ở $60\div 70^\circ\text{C}$, 20 at, Axetylen trùng hợp nhanh chóng tạo thành xyclo otatetran với hiệu suất $70\div 90\%$.



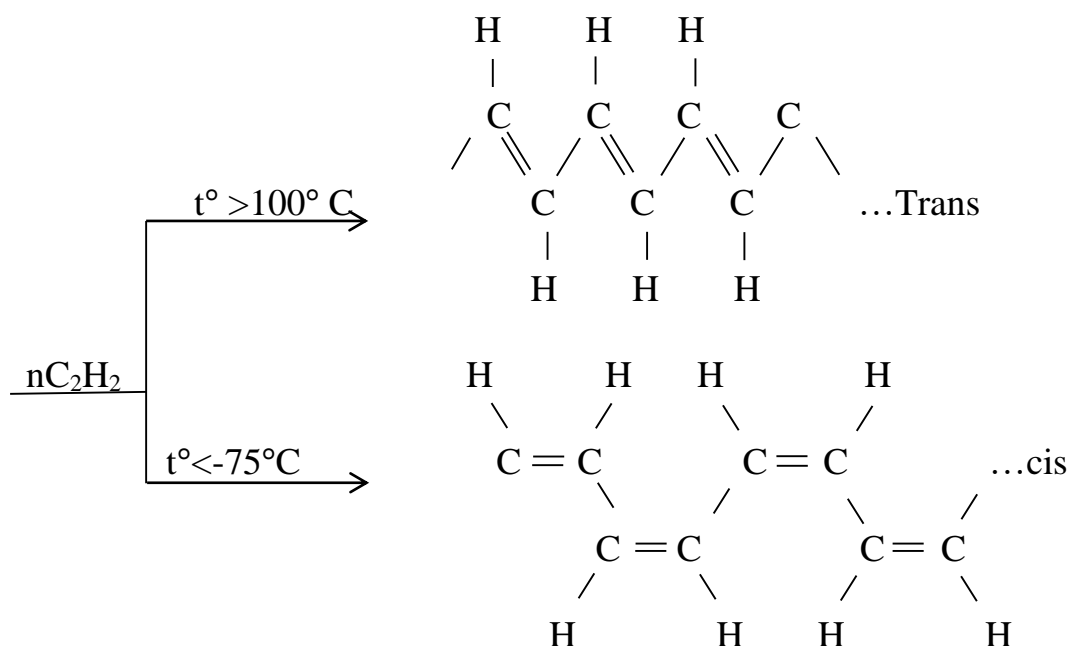
- Axetylen trùng hợp tạo thành polyme gọi là Cupren ở nhiệt độ $200\div 300^\circ\text{C}$ có bột đồng, dùng làm chất cách điện.



- Sự tạo thành polyaxetylen

Khi dùng xúc tác Ziegler – Na hỗn hợp của $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ và $\text{Ti}(\text{n-OC}_4\text{Hg})_4$ ở áp suất $0,01\div 1 \text{ MPa}$ tùy thuộc vào nhiệt độ phản ứng :

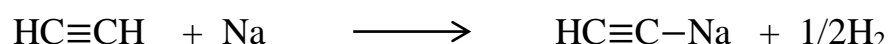
- $t > 100^\circ\text{C}$ thì axetylen trùng hợp thành trans – polymer axetylen
- $t < - 75^\circ\text{C}$ thì axetylen trùng hợp thành Cis – polymer axetylen



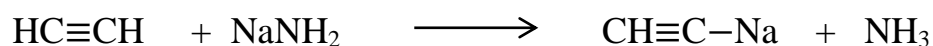
c. Phản ứng thế kim loại

Do trong liên kết C-H, độ âm điện của Carbon lớn hơn Hydro nên điện tử bị hút về phía Carbon, do đó nguyên tử Hydro dễ dàng tách ra và làm cho axetylen có thể tham gia phản ứng thế kim loại.

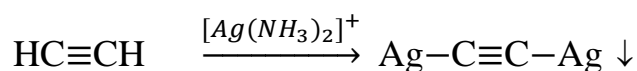
- Khi cho Axetylen và Natri kim loại đun nóng ở 150°C hoặc đi qua dung dịch lỏng Natri amidua để tạo ra dẫn xuất thế Natri axetylua.



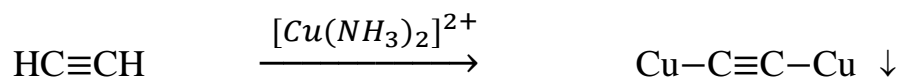
Đun tiếp đến 220°C ta thu được:



- Khi cho Axetylen vào dung dịch AgNO_3 trong NH_3 sẽ tạo ra kết tủa bạc Axetylen màu tím.



- Tương tự với muối đồng, tạo thành kết tủa vô định hình màu đỏ gạch của đồng Axetylenua.

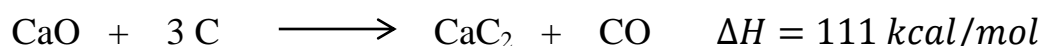


3. Điều chế Axetylen

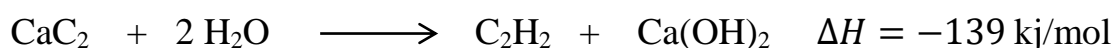
Trong công nghiệp Axetylen chủ yếu được sản xuất theo hai phương pháp sau :

a. Tổng hợp từ canxi cacbua

Từ nguồn nguyên liệu than đá và đá vôi cho vào lò điện ở nhiệt độ gần 2500°C ta thu được canxi cacbua. Phản ứng xảy ra mãnh liệt và đòi hỏi nguồn điện năng lượng dự trữ lớn, đây chính là yếu tố quyết định nên giá thành của sản phẩm.



Canxi cacbua đem đi thủy phân để thu được Axetylen

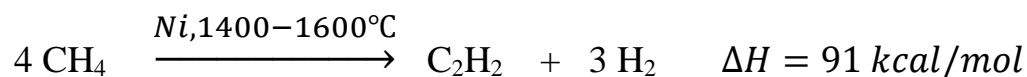


Phương pháp tổng hợp từ canxi cacbua thông dụng nhất trong công nghiệp và trong phòng thí nghiệm. Axetylen điều chế theo phương pháp này chứa một lượng nhỏ tạp chất như : NH_3 , PH_3 , AsH_3 , Vinylaxetylen ..., loại các tạp chất này bằng cách cho hỗn hợp khí đi qua dung dịch Kalibicromat trong axit sunfuric. Tuy nhiên Axetylen điều chế theo phương pháp này chi phí năng lượng lớn, vốn đầu tư cao. Do vậy cần tìm ra một phương pháp khác tối ưu hơn.

b. Tổng hợp Axetylen từ khí tự nhiên

➤ Quá trình điện cracking

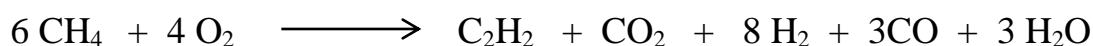
Cho Metan đi qua các điện cực có điện thế một chiều 8000V, nhiệt độ 1400÷1600°C, tốc độ dòng khí 1000 m/s, mức độ chuyển hóa khoảng 50%



Khí thoát ra được làm lạnh ngay, trong hỗn hợp khí chứa khoảng 13% C_2H_2 , 45% H_2 và khoảng 1% C_2H_4 và các khí khác.

➤ Quá trình cracking oxy hóa nhiệt

Cho Metan và oxy đi qua lò phản ứng có nhiệt độ 1500°C với tốc độ dòng khí rất lớn, tỷ lệ $\text{CH}_4 : \text{O}_2 = 1 : 0,65$



Các nước tiên tiến hiện nay sử dụng phương pháp này để điều chế Axetylen với giá thành rẻ hơn và tinh khiết hơn. Đồng thời có thể chuyển hóa CO và H₂ thành Hydro cacbon nhiên liệu theo phản ứng Fischer – Strop.

II. TÍNH CHẤT LÝ - HÓA CỦA AXIT AXETIC (CH₃COOH) ([IV],[V],[VIII],[X])

1. Tính chất vật lý của CH₃COOH

Axit axetic (M= 60 kg/kmol) là một chất lỏng không màu, có mùi xốc, vị chua. Axit axetic khan nóng chảy ở 16,6°C, nhiệt độ sôi 118°C, áp suất P = 101,3 KPa. Tỷ trọng 1,05 g/cm³.

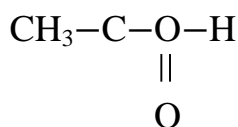
CH₃COOH tan vô hạn trong nước, ancol, ete và các dung môi khác. Ngoài ra nó còn hòa tan tốt các chất hữu cơ, vô cơ như : P, S, các dẫn xuất halogen. A là hợp chất rất ổn định, hơi của nó không bị phân hủy ở 400 °C, ở nhiệt độ đốt nóng là 3490 kcal/mol.

Các tạp chất thường có trong axit axetic là nước và anhydric axetic, chất dễ oxy hóa. Axit axetic đông cứng (chứa nhỏ hơn 1% nước) có tính hút ẩm mạnh, sự có mặt của nước ở nồng độ nhỏ hơn 1% làm giảm nhiệt độ nóng chảy của axit 0,2°C.

Axit axetic độc, dễ làm hỏng niêm mạc mắt, CH₃COOH ở nồng độ cao có thể làm bỏng da. Axit axetic được ứng dụng rộng rãi trong các công nghiệp thực phẩm, dệt và trong tổng hợp hữu cơ.

2. Tính chất hóa học của Axit axetic

Cấu trúc phân tử của axit axetic

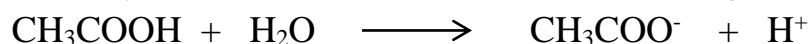


Axit axetic là một axit yếu, tính chất hóa học của nó được quyết định bởi nhóm chức Cacboxyl - COOH trong phân tử.

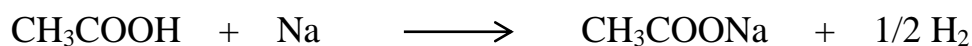
a. Tính axit của axit axetic

Liên kết OH phân cực về phía Oxy nên proton H⁺ phân ly dễ dàng và tạo ion cacboxylat có cấu tạo cân đối, bền, ổn định hơn và làm tăng tính axit của axit axetic.

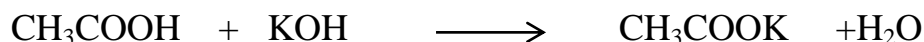
Axit axetic có đầy đủ tính chất hóa học của một axit thông thường



- Tác dụng với kim loại

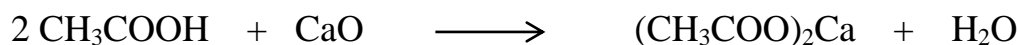


- Tác dụng với dung dịch kiềm



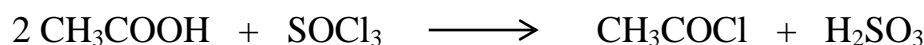
Muối tạo thành sẽ bị phân hủy mạnh trong nước.

- Tác dụng với Oxit Bazơ

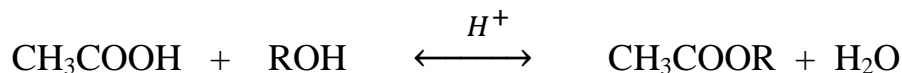


b. Phản ứng thế nhóm OH

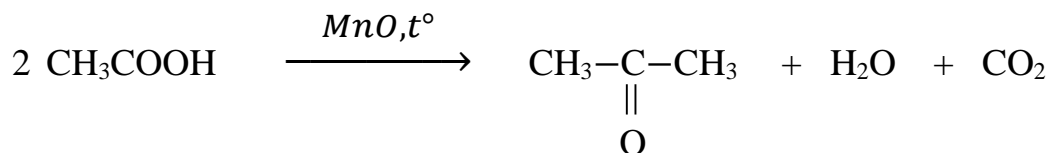
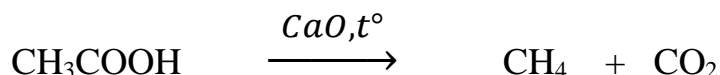
- Phản ứng tạo clorua axit



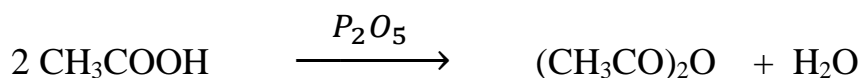
- Phản ứng với rượu tạo thành este (phản ứng este hóa)



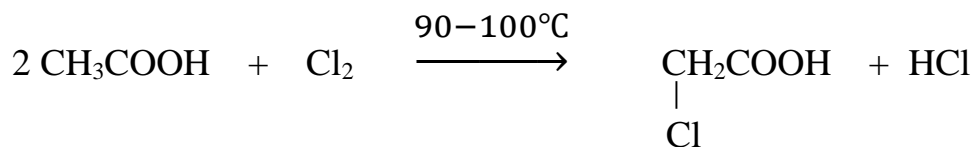
c. Phản ứng decarboxyl hóa



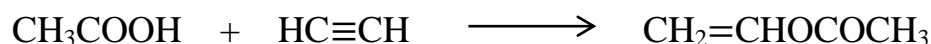
d. Phản ứng tạo thành anhydrite axetic



e. Phản ứng thế vào nguyên tử cacbon C α



Ngoài ra trong công nghệ tổng hợp hữu cơ CH₃COOH có nhiều phản ứng quan trọng để tạo thành các monomer : Axetat xenlulo, Vinyl axetat... làm nguyên liệu trùng hợp để tạo nên các polymer dùng trong công nghiệp dệt, sơn, ...

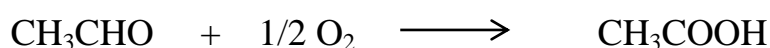


3. Các phương pháp sản xuất axit axetic

Axit axetic có rất nhiều ứng dụng trong ngành tổng hợp hữu cơ. Axit axetic được dùng để điều chế axeton, etyl axetat, i - amyl axetat, một số dược phẩm (như là aspirin ...), polime (vinylaxetat, xenlulozơ axetat ...) chất diệt cỏ ... Nó được dùng rộng rãi trong công nghiệp thực phẩm và dệt, là sản phẩm trung gian quan trọng trong tổng hợp hữu cơ. Trên cơ sở của axit axetic tổng hợp ra nhiều sản phẩm quan trọng trong đó có VA (trùng hợp VA ta được polymer PVA). Có nhiều phương pháp sản xuất axit axetic.

a. Oxy hóa pha lỏng axetandehyt

Quá trình oxy hóa xúc tác trong pha lỏng axetandehyt thành axit axetic bởi oxy hoặc không khí vẫn còn được sử dụng rộng rãi, chiếm khoảng 40% sản xuất trên thế giới.



Xúc tác $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$

Tác nhân oxy hóa	Không khí	Oxi
Nhiệt độ	55 - 65°C	70 - 80°C
Áp suất	0,2 - 1.10 ⁶ Pa	0,15 - 0,3.10 ⁶ Pa
Chuyển hóa	91- 92%	96 - 98%

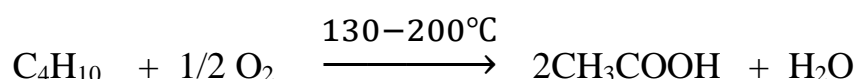
b. Oxy hóa hidrocarbon

- Hydrocarbon paraffin

Tốc độ phản ứng tăng khi số nguyên tử C tăng

1 - etan; 100 - propan; 500 - butan; 1000 - n - pentan

Oxy hóa n- butan trong pha lỏng

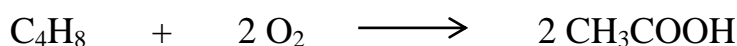


Ở nhiệt độ thấp còn thu được : Etylaxetat, metyl etyl axeton, metylvinylxeton

Ở nhiệt độ cao thu được : Axit formic, axit propionic, axit acrylic...

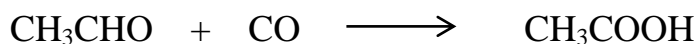
- Hydrocarbon olefin

n- buten



Xúc tác oxit Vanadi, Ti, Zn, Al, ...

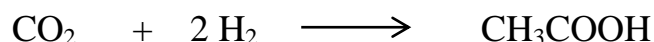
Nhiệt độ 250 - 300°C, 1,5 - 3.10⁶ Pa

c. Quá trình cacbonyl hóa axeton

Phản ứng xảy ra trong pha lỏng

- Khi không dùng xúc tác : $T = 200 - 250^\circ\text{C}$, $P > 30\text{MPa}$
- Khi dùng xúc tác : $T = 150 - 200^\circ\text{C}$, $P = 3 - 7\text{MPa}$

Công nghệ BASF và MONSANTO

d. Từ khí tổng hợp

Tỷ lệ $\text{CO} : \text{H}_2 = 1:1$, xúc tác Rh/chất mang

Phản ứng trong pha khí $T = 250 - 350^\circ\text{C}$, $P = 1 - 5\text{MPa}$

Công nghệ của hãng UNION CARBIDE

III. TÍNH CHẤT LÝ – HÓA CỦA VILYL AXETAT (VA)

([III],[IV],[V],[X],[XI])

1. Tính chất vật lý

Vinyl axetat gọi tắt là VA, có công thức hóa học $\text{CH}_2\text{CHOCOCH}_3$, khối lượng phân tử bằng 86,09. Là chất lỏng không màu, rất linh động và dễ dàng bắt cháy, khi cháy có mùi đặc trưng nhẹ. Một số đặc trưng vật lý của VA được cho trong bảng :

Bảng 2: Các hằng số vật lý đặc trưng của Vinyl axetat

Nhiệt độ sôi	72,8 °C
Nhiệt độ nóng chảy	-93,2 °C
Tỷ trọng ở 20°C	0,932 g/ml
Độ nhớt ở 20°C	0,43 mPa.s
Nhiệt độ bắt lửa	-8 °C
Nhiệt độ bốc cháy	385 °C
Giới hạn cháy	23 ÷ 13,4 % thể tích
Nhiệt dung riêng	926 kJ/kg
Nhiệt hóa hơi ở 72,1°C	79,3 kJ/kg
Nhiệt cháy	82,0 kJ/mol
Nhiệt phản ứng polymer hóa	1035,8 kJ/kg

KHÓA LUẬN TỐT NGHIỆP

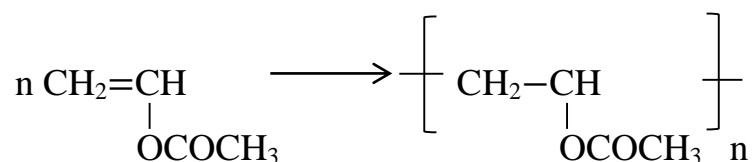
Vinyl axetat hòa tan rất ít trong nước, ở 20°C độ hòa tan của VA trong nước là 2,3% khối lượng. Ở 20°C, độ hòa tan của H₂O trong VA là 0,9% khối lượng.

Hỗn hợp đẳng khí của vinyl axetat được cho trong bảng sau:

Cấu tử 2	Nhiệt độ sôi đẳng phí (°C)	% Vinyl Axetat (khối lượng)
Metanol	58.9	63.4
Nước	66.0	92.7
2- propanol	70.8	77.6
Xyclohexan	67.4	61.3
Heptan	72.0	83.5

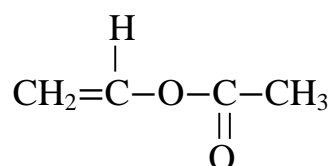
Ở nhiệt độ thường vinyl axetat kém ổn định và dễ bị trùng hợp tạo thành polyvinyl axetat, là một polymer rất có giá trị trong nhiều lĩnh vực công nghiệp như sản xuất sơn, keo dán, vecni...

Hơi của VA có thể gây tổn thương đến mắt bởi sự thủy phân của nó tạo thành axit axetic và axetaldehyt.



2. Tính chất hóa học

Vinyl axetat, có công thức hóa học:



Trong phân tử có chứa nối đôi nên Vinyl axetat có khả năng tham gia nhiều phản ứng kết hợp và trùng hợp. Nó đầy đủ tính chất hóa học của một este và tính chất của một hợp chất không no.

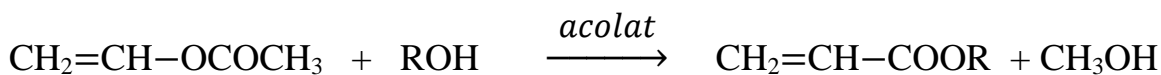
a. Tính chất hóa học của một este

- Tham gia phản ứng thủy phân

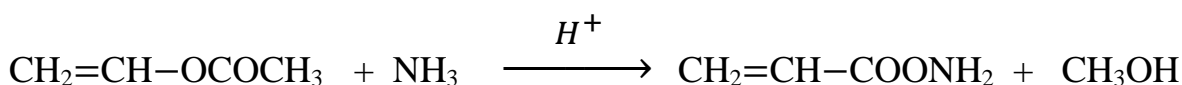
KHÓA LUẬN TỐT NGHIỆP

Xúc tác được dùng là một axit hoặc một bazơ, nhưng xúc tác bazơ thuận lợi hơn vì phản ứng trở thành một chiều do có sự trung hòa axit sinh ra bởi xúc tác kiềm. Sản phẩm nhận được là một axit và một rượu.

- Phản ứng chuyển este



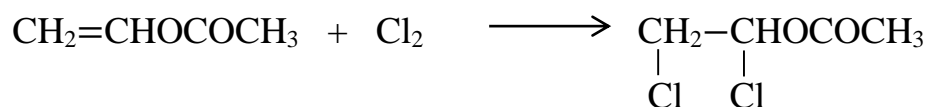
- Phản ứng tạo amit



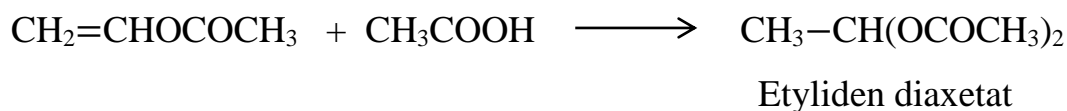
b. Tính chất của hợp chất không no

- Tham gia phản ứng cộng hợp

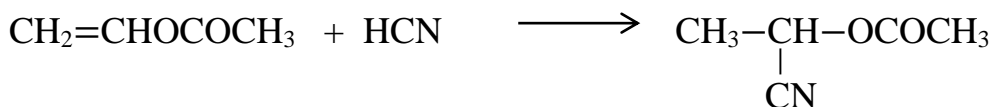
- Cộng halogen



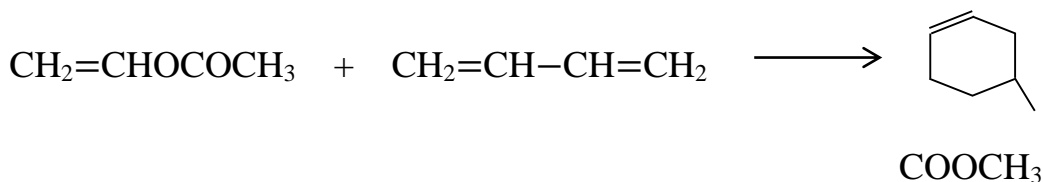
- Cộng axit axetic



- Cộng hydroxianua

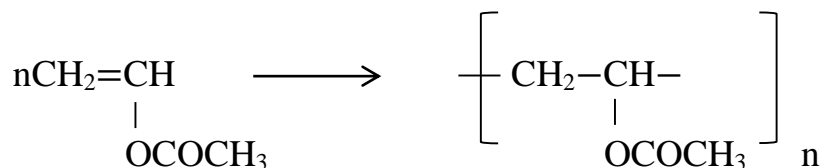


- Cộng Ankadien

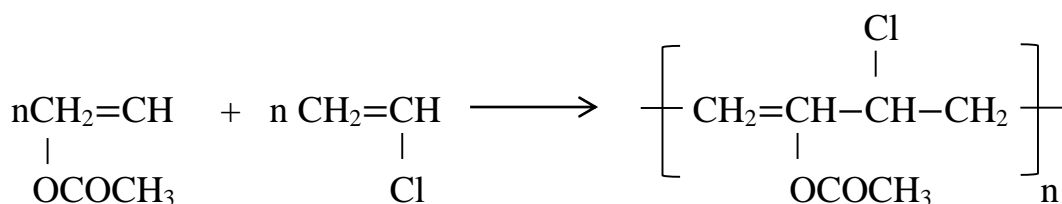


Xyclo hexan

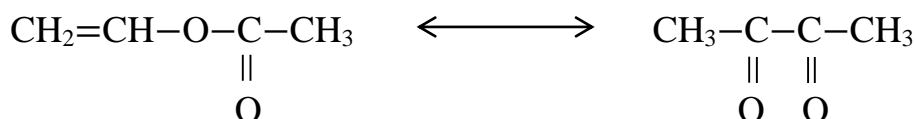
- Phản ứng trùng hợp: Đây là phản ứng quan trọng nhất của VA



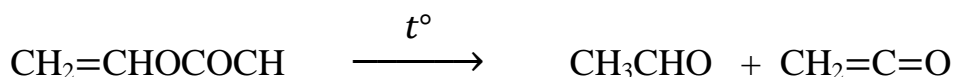
Ở nhiệt độ thường quá trình trùng hợp tạo PVA xảy ra rất chậm, nhưng tốc độ trùng hợp sẽ xảy ra nhanh dưới tác dụng của ánh sáng hay peroxyt. Đặc biệt khi trùng hợp VA với VC ta được chất dẻo Vinylit dùng làm màng mỏng, sơn, vật liệu thấm.



- Phản ứng chuyển hóa nội phân tử VA



- AV bị phân hủy ở nhiệt độ cao: Ở nhiệt độ cao vinyl axetat bị phân hủy thành axetanđehyt và keten ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$)



3. Tình hình sản xuất Vinyl axetat trên thế giới và ứng dụng.

a. Tình hình sản xuất VA trên thế giới

Vinyl axetat được phát hiện đầu tiên vào năm 1912 bởi nhà bác học người Đức Klätte, được mô tả qua quá trình sản xuất etylen diaxetat từ axetylen và axit axetic, trong đó vinyl axetat là sản phẩm phụ không quan trọng. Với việc tổng hợp được VA từ axetylen và axit axetic trong pha lỏng thì quá trình sản xuất monome vinyl axetat và polyvinyl axetat phát triển mạnh mẽ vào năm 1925. Sản lượng VA tăng nhanh vào những năm 1950. Năm 1965 tổng sản lượng VA được sản xuất trên thế giới là 1 triệu tấn, đến năm 1994 đã tăng lên là 3,8 triệu tấn. Năm 1997, ở Đông Nam Á đã xây dựng được nhà máy sản xuất vinyl axetat từ

etylen với năng suất 1,5 triệu tấn/năm. Cho đến nay, với sự phát mạnh mẽ của khoa học kỹ thuật và để đáp ứng với sự phát triển mạnh mẽ của nền kinh tế con người đã tìm ra rất nhiều phương pháp tổng hợp vinyl axetat từ các nguồn nguyên liệu khác nhau. VA đóng vai trò rất quan trọng trong công nghiệp sản xuất sơn, keo dán, sản xuất chất dẻo và sợi tổng hợp.

Trên thế giới, VA được sản xuất chủ yếu bằng các con đường sau :

- Từ axit axetic và axetylen (trong pha lỏng và pha khí)
- Từ diaxetylen ete và axetadehyt
- Từ etylen và axit axetic và oxy (trong pha lỏng và pha khí).
- Từ metyl axetat hoặc dimetyl ete với CO và H₂ trong pha lỏng.

Xét tính kinh tế của nguồn nguyên liệu vì Axetylen khá đắt nên trong công nghiệp đang có xu hướng chuyển sang sử dụng nguồn nguyên liệu rẻ tiền hơn đó là Etylen. Hiện nay 80% Vinyl axetat được sản xuất từ quá trình đi từ etylen thực hiện trong pha khí; 20% vinyl axetat được sản xuất từ axetylen trong pha khí. Các quá trình còn lại được sử dụng rất hạn chế trong công nghiệp. Tuy nhiên quá trình sản xuất từ metyl axetat hoặc dimetyl ete với CO và H₂ trở nên quan trọng hơn, vì nguồn nguyên liệu lấy từ than đá và dầu mỏ.

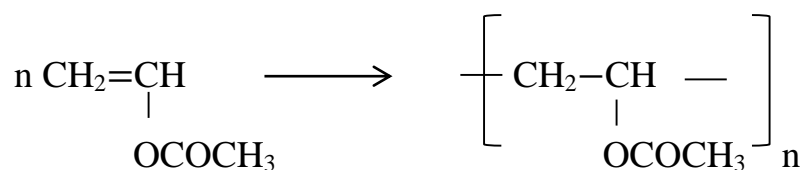
Bảng 1: Tình hình sản xuất Vinyl axetat trên thế giới

Quốc gia	Công nghệ	Năng suất (tấn/năm)
Mỹ	Ethylene Bayer Hoechst and National Distillers	1429.10 ³
Đức	Ethylene Bayer Hoechst	280.10 ³
Tây Mỹ Ban Nha	Ethylene Bayer Hoechst Actylene	100.10 ³
Anh	Ethylene Bayer Hoechst	100.10 ³
Tây Âu	Ethylene Bayer Hoechst Actylene	288. 10 ³
Nhật	Ethylene Bayer Hoechst and National Distillers, Axetylen.	612.10 ³
Hàn Quốc	Ethylene Bayer Hoechst	150.10 ³
Pháp	Actylene	150.10 ³

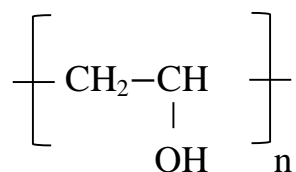
b. Một số ứng dụng của VA

Là một trong những monome rất quan trọng. Vinyl axetylen được sử dụng chủ yếu để sản xuất các polyme và các copolyme cho các ngành công nghiệp như : Sơn (chủ yếu là chất phân tán), chất kết dính, giấy, keo, ... và cho các ngành sản xuất polyvinylaxetat, polyvinyl ancol, polyvinyl butylnol, ...

Khi trùng hợp vinyl axetat sẽ tạo thành polyvinyl axetat :



Polyme này có tính bám dính cao và được ứng dụng trong sản xuất keo dán và vecni. Khi thủy phân polyvinylaxetat sẽ thu được một polyme mới đó là polyvinyl ancol.



Copolyme vinyl axetat – etylen được chế biến tạo ra nhựa, sơn và vải. Nó còn được dùng làm lớp phủ nền sàn nhà và đĩa bát. Vinyl axetat được sử dụng với một lượng nhỏ như là một monome trong sản xuất sợi polyacrylic.

Polyvinyl ancol được sử dụng làm chất nhũ hóa và chất tăng độ nhớt cho các dung dịch nước.

Việc sử dụng vinyl axetat trong các lĩnh vực khác nhau tùy thuộc vào từng nước. Ở Nhật có khoảng 70% vinyl axetat được sử dụng để sản xuất polyvinyl ancol. Trong khi đó nước Mỹ và Châu Âu hơn 50% được dùng để sản xuất polyvinyl axetat.

IV. QUÁ TRÌNH TỔNG HỢP VINYL AXETAT

Ngày nay đã có rất nhiều phương pháp tổng hợp vinyl axetat từ các nguồn nguyên liệu khác nhau. Nhưng phương pháp được sử dụng rộng rãi trên toàn thế giới được xây dựng trên cơ sở tính kinh tế và hiệu suất của quá trình. Tùy vào điều kiện của từng quốc gia, từng vùng miền ta có thể lựa chọn ra phương pháp sao cho phù hợp nhưng chủ yếu VA được tổng hợp từ các phương pháp sau:

- Tổng hợp từ C_2H_2 và CH_3COOH trong pha lỏng và pha khí.
- Tổng hợp từ C_2H_4 và CH_3COOH trong pha lỏng và pha khí.
- Tổng hợp từ Etyliden diaxeta ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{OCOCH}_3)$).

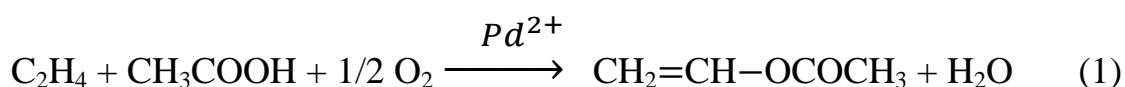
Với sự phát triển của khoa học công nghệ và đáp ứng với nhu cầu của nền kinh tế nên ngày nay quá trình tổng hợp vinyl axetat trong pha lỏng rất ít được sử dụng mà thay thế bằng phương pháp tổng hợp trong pha khí. Do phương pháp sản xuất trong pha lỏng cho hiệu suất thấp, gây tổn hao xúc tác, xúc tác đôi khi rất độc gây ăn mòn và phá hỏng thiết bị. Đặc biệt hiện nay các nước phát triển trên thế giới đã sản xuất vinyl axetat đi từ những nguyên liệu C_2H_2 thay thế cho C_2H_4 rẻ tiền hơn.

1. Quá trình tổng hợp VA từ C_2H_4 và CH_3COOH

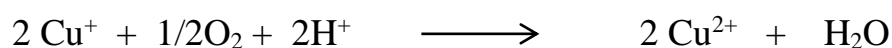
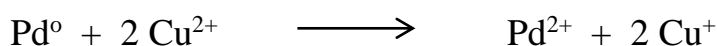
Do tính kinh tế của nguyên liệu mà trên thế giới đã và đang có xu hướng tìm ra phương pháp sản xuất VA có hiệu quả cao, tương đương với phương pháp sản xuất VA từ C_2H_2 và CH_3COOH nhưng lại sử dụng nguồn nguyên liệu rẻ tiền hơn nhiều. Một trong những phương pháp mới được sử dụng gần đây trong tổng hợp VA là đi từ nguyên liệu C_2H_4 thay vì C_2H_2 .

Theo tính toán của các nhà sản xuất thì quá trình tổng hợp VA đi từ etylen tiết kiệm được 20% giá thành sản xuất.

Quá trình này là phản ứng oxy hóa kết hợp giữa C_2H_4 với CH_3COOH với sự có mặt của xúc tác là muối Pladi (Pd^{2+}).



Phản ứng trên có thể tiến hành được cả trong pha lỏng hoặc pha khí, tuy tiến hành trong pha nào đi nữa cũng phải thêm một lượng muối đồng (muối này có vai trò là chất mang) vào xúc tác để thúc đẩy sự oxy hoá Pd^0 thành Pd^{2+} , còn Cu^{2+} bị khử thành Cu^+ và Cu^+ rất dễ bị oxy hóa bởi Oxy để trở về Cu^{2+} .



Hai phản ứng trên đều xảy ra tương đối mãnh liệt trong môi trường axit trong đó $PdCl_2$ nằm ở dạng H_2PdCl_4 .

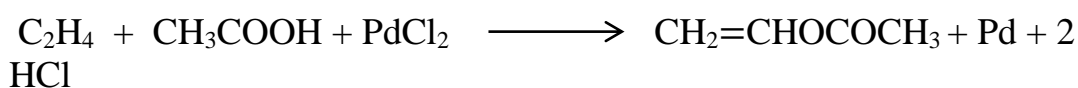
Quá trình tổng hợp vinyl axetat từ C_2H_4 và CH_3COOH ngoài sản phẩm chính là VA còn có những sản phẩm phụ như: EDA, axetandehyt, CO_2 , Công nghệ tổng hợp VA từ C_2H_4 và CH_3COOH có thể tiến hành trong pha lỏng hoặc pha khí.

a. Công nghệ tổng hợp VA từ C_2H_4 và CH_3COOH tiến hành trong pha lỏng với xúc tác là $PdCl_2$, $CuCl_2$.

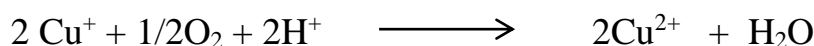
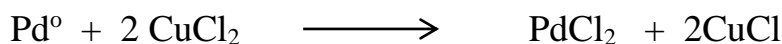
Quá trình tổng hợp VA từ C_2H_4 được phát minh bởi các hãng Hoechst (Đức), ICI (Anh), Nippon Goei (Nhật) và được hãng ICI áp dụng vào sản xuất với quy mô lớn ở Anh và Mỹ trong những năm gần đây với sản lượng là 45,36 triệu kg/năm.

➤ Các phản ứng xảy ra trong quá trình.

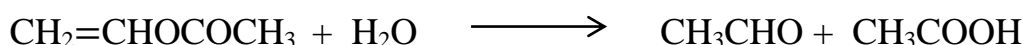
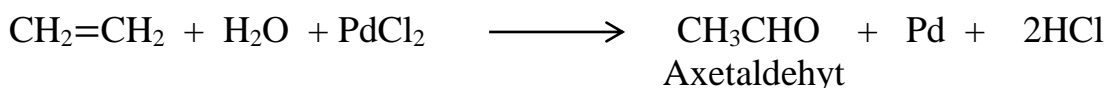
PU' chính:

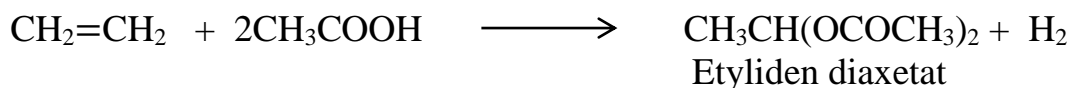


Hoàn nguyên xúc tác



Như vậy:





Ngoài ra còn tạo ra CO_2 và các dẫn xuất của Clo.

➤ Các thông số công nghệ.

- Quá trình này tiến hành ở nhiệt độ 110°C - 130°C , áp suất 3 – 4MPa.
- Xúc tác của quá trình là dung dịch muối Paladi có nồng độ 30 – 50mg/l và muối đồng có nồng độ 3 – 6g/l.
- Tỷ lệ $\text{C}_2\text{H}_4/\text{O}_2 = 94,4/5,5$ (tỷ lệ này nằm ngoài giới hạn nổ).
- Thiết bị phản ứng làm bằng thép Titan hoặc các vật liệu chịu axit để tránh ăn mòn.

➤ Nhận xét

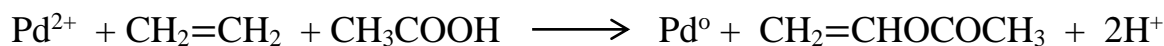
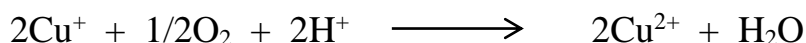
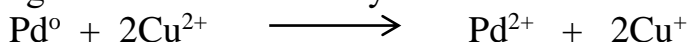
Hiệu suất làm việc của quá trình đạt 90% tính theo C_2H_4 và 95% tính theo CH_3COOH . Cần phải điều chỉnh lượng nước đưa vào thiết bị phản ứng hay nói cách khác là điều chỉnh tỷ lệ nước trong dung dịch xúc tác, thì ta có thể hạn chế được lượng Axetaldehyt và Vinyl axetat trong sản phẩm tạo thành.

Để tránh sự ăn mòn do trong sản phẩm của phản ứng có HCl tạo thành vì thế các thiết bị trong quá trình này phải được làm bằng Titan hay Ceramic hoặc Coposite. Các vật liệu này lại rất đắt tiền, do đó làm tổng chi phí của toàn bộ quá trình sản xuất cao hơn khoảng 50% so với quá trình tổng hợp vilyn axetat từ C_2H_2 và CH_3COOH trong pha hơi.

b. Công nghệ tổng hợp VA từ C_2H_4 và CH_3COOH trong pha khí của Bayer-Hoechst.

➤ Các thông số công nghệ.

- Quá trình tiến hành ở nhiệt độ 160 - 180°C , áp suất 0,5-0,6at.
- Xúc tác của quá trình là Pladi hoặc muối Pd^{2+} và muối axetat kim loại kiềm cùng với các chất như: Au, Axetat của kim loại kiềm, Cadimi axetat hoặc kim loại quý như Pt trên chất mang là oxit nhôm, các dạng cấu trúc của axit sililic, MgAlO_4 hoặc than hoạt tính với phụ gia là axetat natri có chứa một lượng đồng (Cu) thực hiện chức năng là chất mang có vai trò làm tăng độ hoạt động và độ chọn lọc của xúc tác. Trong quá trình muối kim loại kiềm (CH_3COOM) dần dần bị tách khỏi xúc tác, vì vậy cần được bổ sung với O_2 đóng vai trò là tác nhân oxy hóa.

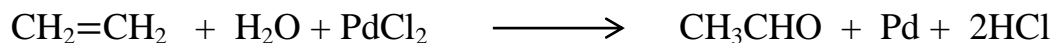


- Tỷ lệ của nguyên liệu: C_2H_4 , CH_3COOH và O_2 là 8:4:1.

Sản phẩm chủ yếu là CO₂ và các hợp chất còn lại như CH₃CHO, etylden axetat.

➤ *Nhận xét*

Quá trình tổng hợp VA từ C₂H₄ và CH₃COOH trong pha khí không những tránh được vấn đề ăn mòn thiết bị mà còn hạn chế được sự hình thành CH₃CHO theo phương trình:



Độ chuyển hóa có thể đạt 88-90% theo etylen và 98% theo axit axetic. Sản phẩm sau phản ứng chứa khoảng 92% VA, 7,5%CO₂, 0,5% etyl, metyl axetat, axetaldehyt...

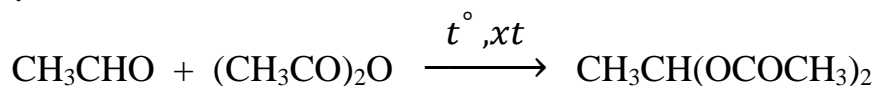
Quá trình tổng hợp VA từ C₂H₄ và CH₃COOH trong pha khí có ưu điểm hơn so với tiến hành trong pha lỏng. Quá trình tổng hợp VA từ C₂H₄ và CH₃COOH trong pha khí được nghiên cứu và phát triển bởi các hãng như: USI Chemical tại Mỹ, hãng Byer tại Đức. Hiện nay quá trình này đang được hãng Celanes của Mỹ áp dụng để sản xuất VA với năng suất 90,6 nghìn tấn/năm và hãng Byer sản xuất với năng suất 135,9 nghìn tấn/năm.

2. Quá trình tổng hợp VA từ Etyliden diaxetat.

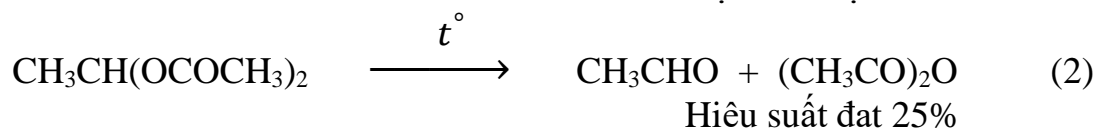
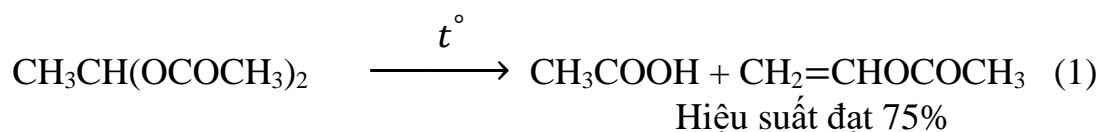
Quá trình này được hãng Celanese ở Pampa Teas (Mỹ) sử dụng để sản xuất VA từ năm 1953 và đã sản xuất với sản lượng 29,445 nghìn tấn/năm.

Quá trình này chia làm 2 giai đoạn: Giai đoạn thứ nhất là sự phản ứng giữa axetaldehyt với anhydric axetic để tạo ra etylden diaxetat. Giai đoạn thứ hai là sự nhiệt phân etylden diaxetat trong tháp cracking để tạo thành VA.

- Giai đoạn 1:



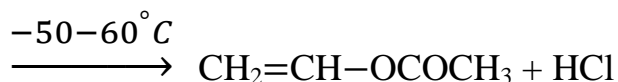
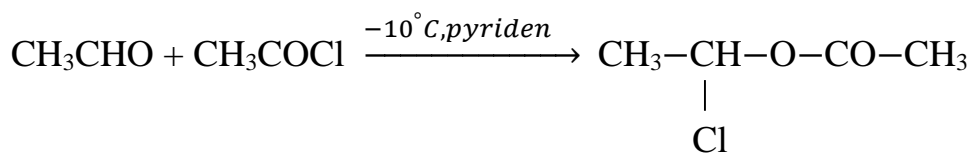
- Giai đoạn 2:



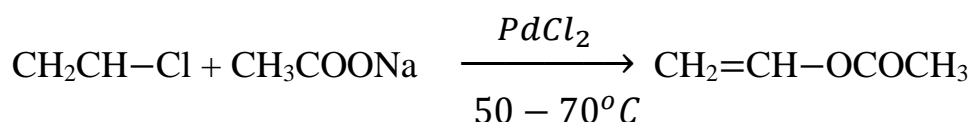
Hãng Calanest đã sử dụng xúc tác là axit sunfonic thom (RSO₃H) nhằm giảm tới mức tối thiểu khả năng xảy ra phản ứng (2) nhằm làm tăng mức độ chuyển hóa của phản ứng (1), tức là làm tăng hiệu suất tạo thành VA.

3. Một số phương pháp khác.

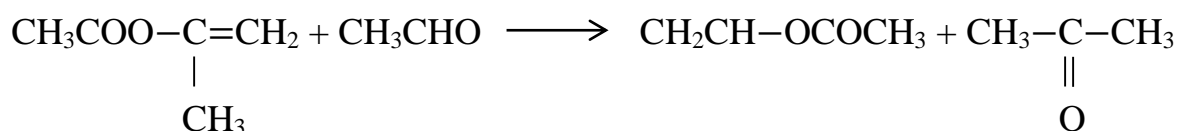
- Phương pháp tổng hợp vinyl axetat từ CH₃CHO và CH₃COCl.



- Phương pháp tổng hợp vinyl axetat từ CH_2CHCl và CH_3COONa .



- Tổng hợp từ iso-propylaxetat và axetaldehyt.



Phản ứng này xảy ra trong thời gian là 4 giờ

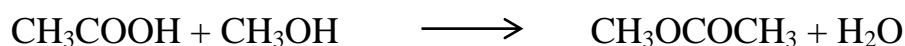
- Phương pháp tổng hợp VA từ metyl axetat và khí tổng hợp (CO và H_2).



Phản ứng xảy ra trong pha lỏng ở nhiệt độ 150°C , áp suất 7MPa và xúc tác là muối Rodi với metyl Iotdua và amin, sau đó có $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{CHCH}_3$ thủy phân thành vinyl axetat.



CH_3COOH sinh ra tham gia vào quá trình este hóa với methanol.

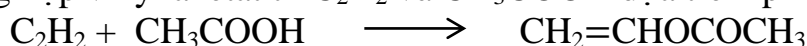


Như vậy, thực chất quá trình này là sản xuất vinyl axetat từ methanol và khí tổng hợp (CO , H_2).

Phương pháp này có nhược điểm lớn là có rất nhiều sản phẩm phụ và khó tách sản phẩm ra nên quá trình này ít được sử dụng.

4. Phương pháp sản xuất VA từ C_2H_2 và CH_3COOH .

Quá trình tổng hợp vinyl axetat từ C_2H_2 và CH_3COOH dựa trên phản ứng:



KHÓA LUẬN TỐT NGHIỆP

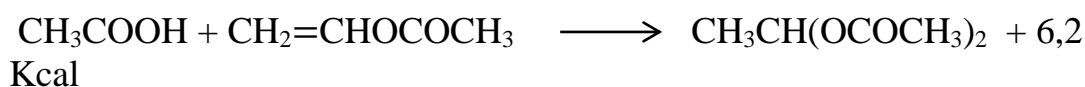
Phản ứng này có thể được thực hiện trong pha lỏng hoặc pha khí. Nhưng phương pháp tiến hành trong pha khí lại có nhiều ưu điểm hơn nhiều nên được ứng dụng trong công nghiệp của nhiều nước trên thế giới.

a. Tiến hành trong pha lỏng.

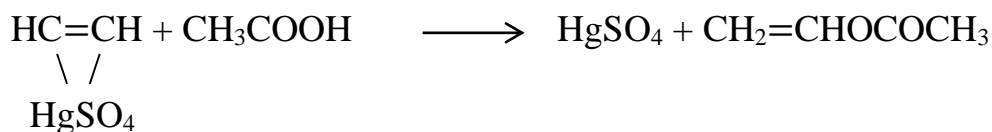
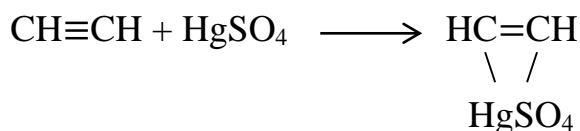
- PU chính:



- PU phụ: là phản ứng cộng của axit axetic với vinyl axetat tạo thành etylden diaxetat.



- Cơ chế.



- Xúc tác: là muối sunfat thủy ngân của các axit khác nhau: axit sunforic, axit photphoric... xúc tác có hoạt tính tốt nhất là khi cho oxit thủy ngân HgO tác dụng với axit axetic và oleum ở nhiệt độ thường.

Để tăng hoạt tính của xúc tác, tăng khả năng chọn lọc của xúc tác và hạ thấp nhiệt độ của quá trình người ta cho thêm vào BH_3 . Ở một số nước người ta dùng xúc tác có thành phần như sau:

HgO	4g
BF ₃	1 ÷ 1,5g
HF	0,5g

Sau một thời gian làm việc xúc tác bị mất dần hoạt tính và phải đem đi tái sinh.

- Nhiệt độ

Nhiệt độ của phản ứng ảnh hưởng rất nhiều đến hiệu suất VA. Nhiệt độ càng cao thì phản ứng tạo ra sản phẩm phụ càng nhiều như: Etyliden diaxetat, axetaldehyt, H₂O... Do đó, ta nên duy trì nhiệt độ dưới 80°C. Tuy nhiên nếu nhiệt độ quá thấp, vận tốc phản ứng lại nhỏ, lượng VA tạo thành sẽ bị giữ lại trong dung dịch phản ứng và do đó dễ bị trùng hợp. Với xúc tác HgSO₄ thì nhiệt độ duy trì thông thường 70÷75°C.

- Vận tốc axetylen

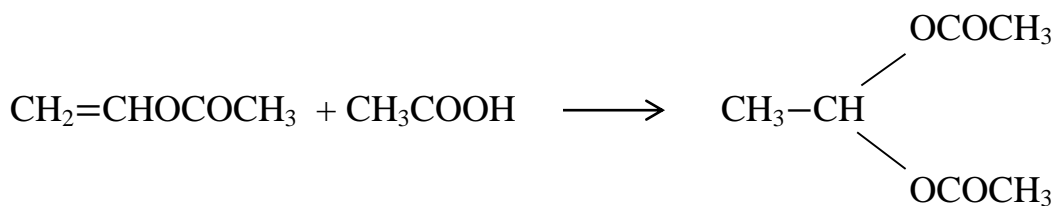
Vận tốc Axetylen thổi vào dung dịch phản ứng phải tương đối lớn để đẩy nhanh VA ra khỏi thiết bị phản ứng. Vì vậy phải cho dư C₂H₂ chưa được phản ứng tuần hoàn trở lại.

Axetylen và axit axetic phải được giữ khô sạch. Vì nếu có H₂O thì C₂H₂ sẽ tác dụng với CH₃COOH tạo thành axetaldehyt. Trong C₂H₂ phải không chứa các chất: Lưu huỳnh, Photpho, Asenic... đây là những chất gây ngộ độc xúc tác.

➤ **Nhận xét:** Quá trình tổng hợp VA từ axetylen và axit axetic tiến hành trong pha lỏng có ưu điểm là vốn đầu tư cho dây chuyền thiết bị thấp. Ngược lại nó lại có nhược điểm là tiêu tốn nhiều xúc tác HgO (lượng VA tạo thành bằng lượng HgO tiêu tốn), xúc tác rất độc và có tính ăn mòn thiết bị, lượng VA tạo thành thấp. Lượng etyliden diaxetat tạo thành tương đối nhiều do VA bị ngưng tụ trong thiết bị phản ứng và tác dụng với CH₃COOH, không những thế VA ngưng tụ sẽ tạo ra polyme trong thiết bị phản ứng.

b. Tiến hành trong pha khí.

Để khắc phục những nhược điểm của phương pháp tổng hợp VA trong pha lỏng người ta đã tiến hành tổng hợp VA trong pha khí và thu được hiệu suất cao. Quá trình này được phát triển bởi hãng Wacker vào năm 1930. Cho đến năm 1960, tất cả các sơ đồ sản xuất VA trên thế giới đã dùng theo phương pháp này.



Nhiệt độ phản ứng T= 180÷210°C, áp suất khí quyển, xúc tác muối kim loại trên chất mang, điều kiện phản ứng dùng dư C₂H₂.

➤ **Đánh giá các phương pháp sản xuất.**

Qua các phương pháp đã trình bày ở trên ta thấy công nghệ tổng hợp VA ngày càng phát triển và hoàn thiện hơn, nguồn nguyên liệu ngày càng đa dạng và phong phú hơn. Từ các phương pháp đó, ta thấy phương pháp sản xuất VA từ Etylen là kinh tế nhất vì nguyên liệu Etylen tương đối rẻ tiền, Etylen dễ tìm kiếm vì có thể thu được từ nhiều quá trình chế biến dầu mỏ. Vì

vậy, trong giai đoạn mà ngành công nghiệp khai thác và chế biến dầu mỏ đang phát triển như hiện nay, quá trình tổng hợp VA từ Etylen là đạt hiệu quả kinh tế cao nhất. Do đó hiện nay trên thế giới 80% tổng lượng VA sản xuất được từ nguồn nguyên liệu Etylen, 20% còn lại đi từ nguyên liệu Axetylen. Tuy Axetylen là nguyên liệu đắt tiền nhưng do một số ưu điểm của phương pháp này như: hiệu suất sản phẩm 95÷99% theo axit axetic và trên 92% theo axetylen, do vậy giảm được lượng tiêu tốn nguyên liệu cũng như tránh thất thoát nhiệt. Mặt khác, vấn đề công nghệ mang tính chất lịch sử, các nước chưa có điều kiện để áp dụng công nghệ mới nên một số nước vẫn sử dụng phương pháp tổng hợp VA từ Axetylen và axit axetic trong pha khí. Do đó, tùy thuộc vào điều kiện của từng nước, từng vùng, nguồn nguyên liệu, năng lượng mà chọn phương pháp phù hợp nhất.

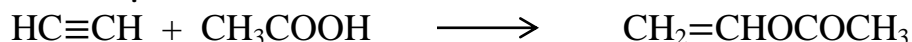
B: LÝ THUYẾT QUÁ TRÌNH TỔNG HỢP VA TỪ C₂H₂ VÀ CH₃COOH TRONG PHA KHÍ. ([II],[III],[IV],[V],[IX],[X],[XI])

Để khắc phục nhược điểm của quá trình tổng hợp vinyl axetat từ axetylen và axit axetic trong pha lỏng người ta đã thực hiện tiến hành trong pha khí. Năm 1921 quá trình này được bắt đầu phát triển bởi hãng Consortium và năm 1928 nó đã được sử dụng trong công nghiệp bởi Wacker-Chemie từ đó lại được cải tiến thêm bởi Farbwerke Hoechst.

Vinyl hóa là quá trình đưa nhóm vilyn vào các hợp chất khác nhau, có thể thực hiện bằng phương pháp trực tiếp hoặc gián tiếp. Các phương pháp trực tiếp dựa trên phản ứng giữa Axetylen với các chất khác và được chia làm hai nhóm:

- Vilyn hóa dưới tác dụng của xúc tác muối kim loại chuyển tiếp như: Zn, Cu.
- Vilyn hóa dưới tác dụng của kiềm

Quá trình tổng hợp VA từ axetylen và axit axetic là quá trình vilyn hóa trực tiếp dưới tác dụng của muối kim loại, cụ thể ở đây là muối kim loại axetat kẽm mang theo than hoạt tính.



Phản ứng này có thể thực hiện trong pha lỏng hoặc pha khí, nhưng do hiệu quả kinh tế nên phương pháp trong pha khí được sử dụng rộng rãi hơn. Phản ứng xảy ra với xúc tác là muối axetat của kim loại chuyển tiếp Hg, Zn, Cd trên chất mang là than hoạt tính hoặc Ag₂O₃. Xúc tác có hiệu quả nhất là axetat kẽm trên than hoạt tính, tiến hành ở nhiệt độ 170÷210°C, áp suất khí quyển, trong thiết bị ống chùm làm lạnh bằng dầu tải nhiệt. Hiệu suất sản phẩm VA thu được rất cao, từ 95÷98% theo độ chuyển hóa của axit axetic và 92÷95% theo độ chuyển hóa của Axetylen.

I. Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình tổng hợp VA

1. Ảnh hưởng của xúc tác.

Xúc tác dùng cho quá trình là axetat kẽm trên chất mang là than hoạt tính, silicagen, oxit nhôm. Trong quá trình làm việc hoạt tính của xúc tác giảm dần. Nguyên nhân là do C₂H₂ và VA trùng hợp tạo nên các polymer bao phủ lên

bề mặt xúc tác, axetylen bị trùng hợp toả ra nhiệt gây nóng cục bộ làm cho xúc tác bị phân hủy, axetat kẽm bị bay hơi trong quá trình phản ứng. Ngoài ra do C_2H_2 nguyên liệu có lẫn một lượng nhỏ các chất như H_2S , PH_3 , AsH_3 ...đây là những chất độc gây ngộ độc xúc tác. Vì vậy phải không chế bằng cách nâng dần nhiệt độ lên $210\div 220^\circ C$ và làm sạch nguyên liệu C_2H_2 .

2. Ảnh hưởng bởi nhiệt độ

Nhiệt độ thích hợp với loại xúc tác axetat Zn là $180\div 210^\circ C$. Nhiệt độ thấp hơn thì hiệu suất thu được VA nhỏ và ở nhiệt độ cao quá thì làm cho xúc tác giảm hoạt tính.

3. Vận tốc thể tích

Vận tốc thể tích càng nhỏ (nghĩa là thời gian tiếp xúc giữa hỗn hợp khí và xúc tác càng lớn) thì mức độ chuyển hoá càng tăng. Nhưng nếu vận tốc thể tích quá nhỏ thì hiệu suất VA lại giảm và trong khi sản phẩm có nhiều sản phẩm phụ. Với vận tốc thể tích thông thường mức độ chuyển hoá đạt $60\div 70\%$.

4. Tỷ lệ số mol C_2H_2/CH_3COOH .

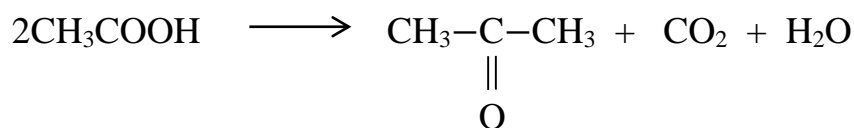
Tỷ lệ số mol C_2H_2/CH_3COOH tốt nhất cho hiệu suất chuyển hoá thành VA cao nhất là $8\div 10/1$. Nhưng trong thực tế sản xuất người ta chỉ cho dư từ $4\div 5$ lần, tức là tỷ lệ số mol C_2H_2/CH_3COOH tốt nhất là $4:1\div 5:1$, và tăng lượng C_2H_2 dư nhiều hơn nữa thì hiệu suất chuyển hoá tăng mà lại phải tuần hoàn một lượng lớn C_2H_2 .

Mục đích của việc co dư Axetylen là để tránh phản ứng phụ tạo etylden axetat.



5. Ảnh hưởng của mức độ chuyển hóa CH_3COOH

Ngoài sản phẩm chính là VA thì quá trình còn một lượng nhỏ các sản phẩm phụ là: Axeton sinh ra do CH_3COOH bị phân hủy, axetaldehyt tạo thành, VA bị phân hủy...



Để tránh sự tạo thành các phản ứng phụ và sự tăng áp suất của thiết bị phản ứng cần giữ độ chuyển hóa của CH_3COOH ở mức độ vừa phải. Khi đó hiệu suất tạo VA của quá trình sẽ đạt $95\div 99\%$ tính theo axit axetic và $92\div 95\%$ theo axetylen.

6. Ảnh hưởng của nguyên liệu

Axetylen và axit axetic đưa vào thiết bị phản ứng phải khô để tránh phản ứng hydrat hóa (tạo axetandehyt). Đồng thời cần phải làm sạch Axetylen hết những chất độc của xúc tác, nhất là axetylen sản xuất từ CaC_2 thường chứa nhiều H_2S và H_3P .

7. Ảnh hưởng của áp suất

Do phản ứng được thực hiện trong pha khí nên áp suất cũng có ảnh hưởng tới khả năng xảy ra phản ứng. Thường tiến hành phản ứng ở áp suất khí quyển,

tuy nhiên khi nạp xúc tác vào và phản ứng xảy ra thì áp suất sẽ tăng lên. Áp suất tăng có thể do sự phân hủy của axetylen.



II. Các phản ứng xảy ra trong quá trình tổng hợp VA

1. Phản ứng chính.



Phản ứng trên xảy ra ở nhiệt độ $180 \div 210^\circ\text{C}$ trên xúc tác là axetat kẽm trên than hoạt tính. Hiệu suất của quá trình đạt $95 \div 99\%$ tính theo axit axetic và $92 \div 95\%$ theo axetylen.

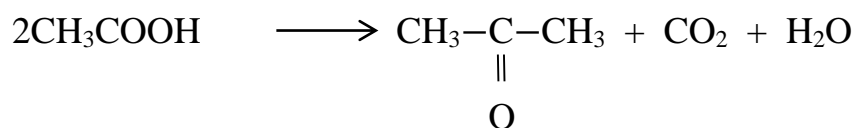
2. Các phản ứng phụ

- VA tác dụng với axit axetic tạo thành etylen diaxetat (EDA)

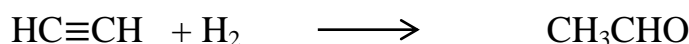


Nhằm giảm bớt sự tạo thành EDA ta cần phải cho dư axetylen.

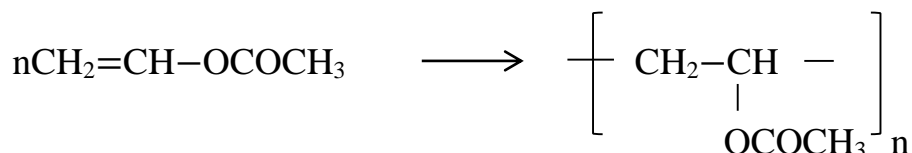
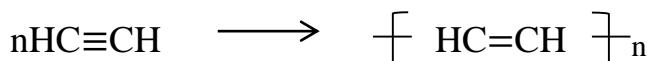
- Phản ứng phân hủy CH_3COOH tạo thành axeton



- Phản ứng thủy phân VA và phản ứng tạo axetanđehyt (phản ứng này tăng khi có mặt của H_2O và H^+). Vì vậy, cần làm khô nguyên liệu.



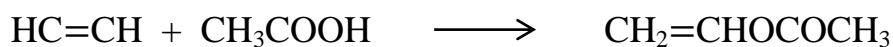
- Các phản ứng tạo nhựa



Nguyên nhân gây ra các phản ứng phụ này có thể do lượng xúc tác dùng cho 1lit C_2H_2 nằm ngoài khoảng không chế cho phép hoặc do tỷ lệ tác nhân và nhiệt độ không thích hợp. Để hạn chế các phản ứng phụ ta phải chú ý đến

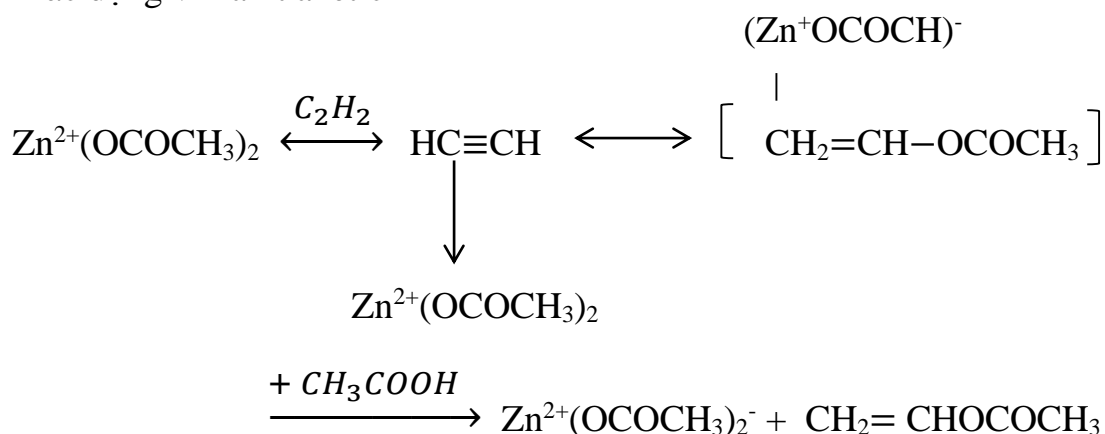
các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình tổng hợp và nâng cao chất lượng của nguyên liệu vào.

III. Cơ chế của phản ứng



Phản ứng xảy ra theo 3 giai đoạn:

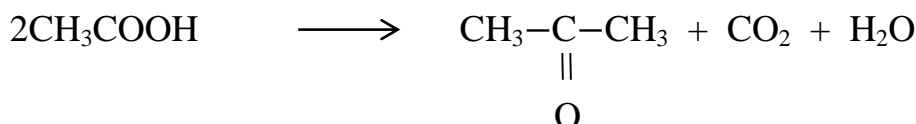
- Hấp thụ hóa học axetylen tạo thành phức π với ion kẽm
- Sự tấn công của phân tử axetylen đã được hoạt hóa bằng ion axetat
- Tác dụng với axit axetic



Đây chính là quá trình xúc tác dị thể, sản phẩm cuối cùng là VA. VA có khả năng kết hợp tiếp tục với axit axetic tạo thành etylen diaxetat, do vậy sẽ xuất hiện một hệ phản ứng song song nối tiếp.



Giai đoạn đầu xảy ra với vận tốc lớn hơn nhiều so với giai đoạn thứ hai, tuy nhiên vẫn cần phải có một lượng dư axetylen so với axetic, để hạn chế tối đa sự tạo thành etylen diaxetat. Một sản phẩm phụ của quá trình đó là axetandehyt, tạo bởi sự thủy phân axetylen. Ngoài ra còn có một lượng axeton sinh ra trong quá trình Eton hóa axit.



IV. Động học của quá trình tổng hợp VA

Động học của quá trình tổng hợp VA từ axetylen và axit axetic với xúc tác kẽm trên than hoạt tính trong pha khí được giải thích từ việc nghiên cứu động học trong ngưỡng điều kiện khác nhau.



KHÓA LUẬN TỐT NGHIỆP

Khi nghiên cứu động học bằng cùng dòng tuần hoàn cùng với xúc tác này ở 200°C tốc độ phản ứng không phụ thuộc vào áp suất hơi của axit axetic.

$$W = K \cdot P_{C_2H_2}$$

Khi nghiên cứu các phản ứng trong ống có xúc tác tương tự ở nhiệt độ từ 165÷210°C trong khoảng nồng độ của các cấu tử thì nhận được phương trình tốc độ.

$$W = K \cdot P_{C_2H_2} \cdot P_{CH_3COOH}$$

So sánh các kết quả tính toán động học trong điều kiện tính ở áp suất 120 mmHg và nhiệt độ 160°C với kết quả tính toán sự hấp thụ C_2H_2 và CH_3COOH trên xúc tác axetat kẽm/than hoạt tính của tác giả đã đưa ra phương trình tốc độ phản ứng.

$$W = \frac{K \cdot P_{C_2H_2} \cdot P_{CH_3COOH}}{1 - K \cdot P_{CH_3COOH}}$$

Một trong những nguyên nhân gây nên sự khác nhau của các kết quả tính toán động học rất có thể là tính đẳng nhiệt của lớp xúc tác không được đảm bảo. Những sự khác nhau có thể được xác định trong các điều kiện khác nhau như thay đổi nồng độ, nhiệt độ các cấu tử.

Hiệu ứng của các phản ứng có giá trị $\Delta H = -22,18$ kcal/mol

V. Phương pháp tách sản phẩm

Ngoài sản phẩm chính là VA thu được sau quá trình tổng hợp nó còn có những sản phẩm phụ và nguyên liệu chưa chuyển hóa hết. Chính vì vậy ta cần phải tách sản phẩm phụ và các tác nhân phản ứng ra khỏi sản phẩm chính. Người ta dùng phương pháp hấp thụ hay ngưng tụ từng bậc để tách riêng C_2H_2 ra khỏi hỗn hợp rồi cho tuần hoàn lại phản ứng. Còn phần lỏng thu được sẽ chuyển qua hệ thống chưng cất, tại đây ta sẽ thu được phân đoạn nhẹ, VA, CH_3COOH dư (được tuần hoàn lại để phản ứng). Etylen diaxetat và cặn không bay hơi đem đi xử lý. Để tránh sự trùng hợp của VA cần cho thêm vào hydroquinon, diphenyl amine khi đem tinh luyện.

Ngày nay người ta dùng phương pháp hấp thụ để loại axetylen bằng cách tưới trực tiếp axit axetic tuần hoàn đã được làm lạnh và hỗn hợp sản phẩm sau khi ra khỏi thiết bị phản ứng. Phương pháp này tiết kiệm được vốn đầu tư ban đầu mà hiệu suất của quá trình vẫn được đảm bảo.

**PHẦN II. THIẾT KẾ DÂY CHUYỀN CÔNG NGHỆ SẢN XUẤT VA
TỪ C_2H_2 VÀ CH_3COOH TRONG PHA KHÍ VỚI CÔNG XUẤT
25.000 TẤN/NĂM**

**A: SƠ ĐỒ DÂY CHUYỀN CÔNG NGHỆ TỔNG HỢP VA TỪ C_2H_2
VÀ CH_3COOH TRONG PHA KHÍ.**

I. Sơ đồ công nghệ.

II. Thuyết minh dây chuyền công nghệ.

Khí C_2H_2 mới và C_2H_2 tuần hoàn được đưa vào thiết bị trộn khí (1) rồi được đưa sang thiết bị bốc hơi (3). CH_3COOH mới và CH_3COOH tuần hoàn được đưa vào thiết bị trộn (2), rồi đưa sang thiết bị bốc hơi (3). Trong thiết bị bốc hơi (3) nhiệt độ được duy trì $60^\circ C$ (cần được không chế ở nhiệt độ này để nhận được thành phần hỗn hợp khí có 23% trọng lượng CH_3COOH) và khí C_2H_2 được thổi qua CH_3COOH với vận tốc đã được điều chỉnh sao cho C_2H_2 bão hòa hơi CH_3COOH với tỷ lệ cần thiết. Hỗn hợp khí nguyên liệu ra khỏi thiết bị bốc hơi (3) được đưa sang thiết bị trao đổi nhiệt (4) để hạ nhiệt độ xuống $170^\circ C$ nhờ nhiệt độ của hỗn hợp khí sản phẩm. Sau đó hỗn hợp khí nguyên liệu được đưa sang thiết bị phản ứng (5). Tại thiết bị phản ứng (5) nhiệt độ được duy trì trong khoảng $170 \div 210^\circ C$ tùy thuộc vào xúc tác (khi xúc tác còn mới thì nhiệt độ khoảng $170 \div 180^\circ C$, còn khi xúc tác đã cũ thì nhiệt độ khoảng $205 \div 210^\circ C$), có thể dùng áp suất cao hay dầu để khống chế nhiệt độ. Thiết bị phản ứng (5) là thiết bị dạng ống chùm, trong ống chứa dây xúc tác, dọc theo các ống ta đặt các pin nhiệt điện để theo dõi nhiệt độ và khống chế nhiệt độ phản ứng.

Sau đó khí sản phẩm được đưa sang qua thiết bị truyền nhiệt (4) và vào cyclon tách bụi (6) để phân riêng bụi xúc tác, sau đó hỗn hợp khí sản phẩm sẽ được đưa vào 3 thiết bị ngưng tụ (7), (8), (9) để tiến hành ngưng tụ từng bậc nhằm tách riêng các chất (việc làm lạnh từng bậc cho phép tiết kiệm được chất làm lạnh ở nhiệt độ thấp).

Đầu tiên hỗn hợp khí được làm lạnh bằng nước tại thiết bị làm lạnh (7), hỗn hợp khí đi ra ở đáy (7) có nhiệt độ $40^\circ C$ cho vào thiết bị phân riêng khí (11) thứ nhất, tại đây phần hỗn hợp khí sản phẩm không ngưng tụ được làm lạnh tiếp bằng nước muối ở thiết bị làm lạnh (8), hỗn hợp đi ra ở đáy thiết bị (8) có nhiệt độ $10^\circ C$ và được đưa vào thiết bị phân khí riêng (11) thứ 2. Phần hỗn hợp khí không ngưng tụ tiếp tục được làm lạnh bằng NH_3 lỏng ở thiết bị làm lạnh (9), hỗn hợp đi ra ở đáy thiết bị (9) có nhiệt độ $0^\circ C$ và được đưa vào thiết bị phân riêng khí (11) thứ 3 để tách C_2H_2 . Dùng bơm tuần hoàn để đưa C_2H_2 tuần hoàn lại thiết bị trộn khí (1), một phần khí tuần hoàn được đem đi làm sạch vì sau nhiều quá trình tuần hoàn trong axetylen xảy ra hiện tượng tích tụ khí trơ.

Phần ngưng tụ ở 3 thiết bị phân riêng khí (11) chủ yếu là VA ($60 \div 70^\circ C$), CH_3COOH chưa phản ứng ($30 \div 40^\circ C$), một ít axetandehyt, axeton và phần nặng EDA. Phần ngưng tụ này được đưa vào thùng chứa (12) rồi đưa đi tinh luyện. Để tránh VA bị trùng hợp người ta phải cho thêm chất ức chế (thường là hydroquynol) vào thùng chứa (12) trước khi đưa đi tinh luyện.

Hỗn hợp sản phẩm thô từ thùng chứa (12) đưa qua thiết bị trao đổi (14) để hạ nhiệt độ hỗn hợp trước khi vào tháp trung luyện (15). Tại tháp trung luyện (15) ta thu được các chất có nhiệt độ sôi thấp (axetandehyt, axeton) ở đỉnh tháp. Hỗn hợp đi ra ở đáy tháp (15) được đưa sang tháp tách VA (16). Tại tháp (16) ta thu được VA ở đỉnh tháp, còn ở đáy tháp tiếp tục cho sang thiết bị chưng (17) để tách CH_3COOH cho tuần hoàn lại thiết bị trộn axit axetic (2).

Phần nặng EDA thu được ở đáy tháp.

➤ Nhân xét

KHÓA LUẬN TỐT NGHIỆP

- Ưu điểm : Phương pháp sản xuất VA trong pha khí đạt được hiệu suất chuyển hóa cao, xúc tác rẻ tiền hơn các xúc tác khác. Ngoài ra xúc tác ít ăn mòn thiết bị phản ứng.
- Nhược điểm: Phương pháp này tiến hành ở nhiệt độ cao hơn các phương pháp khác và C_2H_2 cần phải được làm sạch tốt trước khi đem dùng. Các nhược điểm trên đang dần được khắc phục nên phương pháp sản xuất vinyl axetat trong pha khí vẫn được nhiều áp dụng rộng rãi trên nhiều quốc gia. Chúng ta cần lưu ý hơi VA rất độc, nó rất dễ bị trùng hợp vì thế nên không giữ VA quá 24h mà không có chất ổn định. Chất ổn định tốt nhất là diphenyl amin hoặc hydroquinon.

B: TÍNH TOÁN THIẾT KẾ

I. Tính cân bằng vật chất

Thiết kế dây chuyền sản xuất Vinyl axetat (VA) từ C_2H_2 và CH_3COOH trên xúc tác kẽm trên than hoạt tính. Năng suất 25.000 tấn/năm.

Năng xuất trung bình theo mỗi ngày làm việc:

- Số ngày trong 1 năm là : 365 ngày
 - Số ngày nghỉ sửa chữa nhỏ: 15 ngày
 - Số ngày nghỉ sửa chữa lớn: 30 ngày
- Tổng số ngày làm việc trong năm là: $365 - (15 + 30) = 320$ ngày
Tổng năng suất của năm là: 25.000 tấn = 25.000.000 kg
Năng suất của dây chuyền trong 1h là:

$$\frac{25.000.000}{320 \times 24} = 3255,208 \text{ kg/h}$$

Đây chính là lượng sản phẩm VA đi ra khỏi tháp chưng luyện và đi vào thùng chứa.

Hiệu suất của hệ thống tháp chưng luyện là 96% nên lượng VA thực tế đi vào hệ thống tháp chưng luyện là:

$$\frac{3255,208 \times 100}{96} = 3390,842 \text{ kg/h}$$

Đây chính là lượng vật chất đi ra khỏi hệ thống 3 thiết bị ngưng tụ. Do hiệu suất của 3 thiết bị ngưng tụ là 98% nên lượng vật chất đi vào thiết bị ngưng tụ là:

$$\frac{3390,842 \times 100}{98} = 3460,043 \text{ kg/h}$$

Tổn thất của quá trình là 2%, nên lượng VA thực tế đi vào hệ thống 3 thiết bị ngưng tụ là:

$$\frac{3460,043 \times 100}{98} = 3530,656 \text{ kg/h}$$

Vậy lượng tổng VA đi ra khỏi thiết bị là: 3530,656 kg/h

Thành phần nguyên liệu cho như sau:

Axetylen kỹ thuật (theo thể tích, %)		Axit axetic kỹ thuật (theo khối lượng, %)	
C ₂ H ₂	96	CH ₃ COOH	98
N ₂	2,6	Tạp chất	2
O ₂	0,4		
C ₄ H ₄	1		

Áp dụng công thức quy đổi nồng độ % thể tích sang nồng độ % khối lượng

$$a_i = \frac{M_i \cdot X_i}{\sum M_i \cdot X_i} \quad [\text{XII}]$$

Trong đó:

- X_i : nồng độ % thể tích của i.
- M_i : khối lượng phân tử i.
- A_i : nồng độ % khối lượng của i.

Coi các chất khí ở điều kiện tiêu chuẩn, nên ta có phần mol của chất khí tỷ lệ với phần thể tích của các chất khí đó. Do đó ta có:

$$X_{\text{C}_2\text{H}_2} = 0,96 \text{ kmol/kmol}$$

$$M_{\text{C}_2\text{H}_2} = 26 \text{ kg/lmol}$$

$$X_{\text{N}_2} = 0,026 \text{ kmol/kmol}$$

$$M_{\text{N}_2} = 28 \text{ kg/kmol}$$

$$X_{\text{O}_2} = 0,004 \text{ kmol/kmol}$$

$$M_{\text{O}_2} = 32 \text{ kg/kmol}$$

$$X_{\text{C}_4\text{H}_4} = 0,01 \text{ kmol/kmol}$$

$$M_{\text{C}_4\text{H}_4} = 52 \text{ kg/kmol}$$

$$\sum M_i \cdot X_i = 0,96 \times 26 + 0,026 \times 28 + 0,004 \times 32 + 0,01 \times 52 = 26,336$$

Thay vào công thức trên ta có:

$$a_{\text{C}_2\text{H}_2} = \frac{0,96 \times 26}{26,336} = 0,984 = 98,4 \%$$

$$a_{\text{N}_2} = \frac{0,026 \times 28}{26,336} = 0,027 = 2,7 \%$$

$$a_{\text{O}_2} = \frac{0,004 \times 32}{26,336} = 0,005 = 0,5 \%$$

$$a_{C_4H_4} = \frac{0,01 \times 52}{26,366} = 0,02 = 2\%$$

Vậy ta có bảng số liệu sau:

Bảng 3: Thành phần % theo khối lượng của nguyên liệu

Axetylen kỹ thuật (theo khối lượng, %)		Axit axetic kỹ thuật (theo khối lượng, %)	
C ₂ H ₂	94,8	CH ₃ COOH	98
N ₂	2,7	Tạp chất	2
O ₂	0,5		
C ₄ H ₄	2		

1. TÍNH CÂN BẰNG VẬT CHẤT CHO THIẾT BỊ PHẢN ỨNG

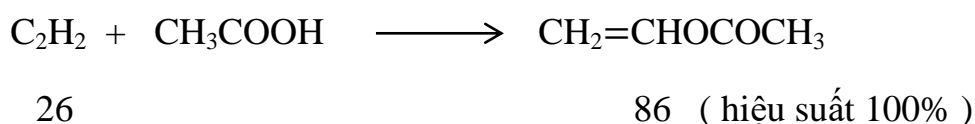
1.1 Tính lượng vật chất đi vào thiết bị phản ứng.

Lượng vật chất đi vào thiết bị phản ứng bao gồm: C₂H₂, CH₃COOH, các tạp chất N₂, O₂, C₄H₄ và tạp chất do CH₃COOH mang vào.

a. Tính lượng C₂H₂ tinh khiết cần đưa vào cho một phản ứng.

Gọi x (kg/h) là lượng C₂H₂ tinh khiết đã phản ứng tạo thành VA và EDA

Từ phương trình phản ứng



Thực tế: x kg/h 3530,656 kg/h (hiệu suất 95%)

Vậy ta có:
$$x = \frac{3530,656 \times 26}{86} = 1067,408 \text{ kg/h}$$

Vì lượng C₂H₂ tinh khiết được đưa vào thì chỉ có 92% chuyển hóa thành VA, còn 8% chuyển hóa thành EDA (độ chuyển hóa đạt 95%). Do đó x ở đây chính là 92% C₂H₂ tinh khiết được đưa vào.

Vậy lượng C₂H₂ tham gia vào chuyển hóa thành VA và EDA là:

$$\frac{1067,408 \times 100}{92} = 1160,226 \text{ kg/h}$$

Lượng C₂H₂ chuyển hóa thành EDA là:

$$\frac{1160,226 \times 8}{10} = 92,818 \text{ kg/h}$$

Do độ chuyển hóa của C_2H_2 chỉ đạt 95% nên lượng C_2H_2 tinh khiết cần đưa vào cho 1 lần phản ứng là:

$$\frac{1160,226 \times 100}{95} = 1221,290 \text{ kg/h}$$

Lượng C_2H_2 không tham gia phản ứng là:

$$1221,290 - 1160,226 = 61,065 \text{ kg/h}$$

Lượng này tham gia phản ứng tạo thành Axetaldehyt (CH_3CHO).

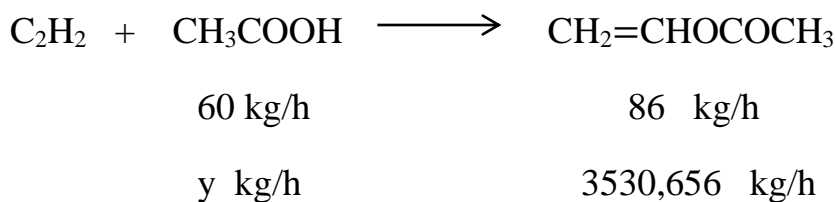
Giả sử chỉ có 5% lượng C_2H_2 còn lại tạo thành CH_3CHO . Khi đó lượng C_2H_2 tạo thành CH_3CHO là:

$$\frac{61,065 \times 5}{100} = 3,053 \text{ kg/h}$$

b. Tính lượng CH_3COOH tinh khiết phản ứng với C_2H_2 để tạo thành VA và EDA

- Lượng CH_3COOH tinh khiết tham gia phản ứng với C_2H_2 tạo thành VA:

Từ phương trình phản ứng:

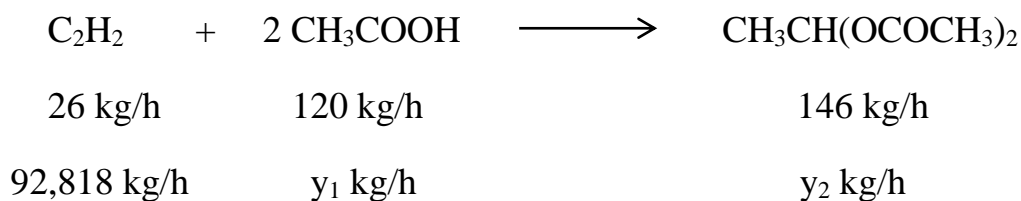


Vậy lượng CH_3COOH phản ứng với C_2H_2 để tạo thành VA là :

$$y = \frac{3530,656 \times 60}{86} = 2463,248 \text{ kg/h}$$

- Lượng CH_3COOH tinh khiết phản ứng với C_2H_2 tạo thành EDA

Từ phương trình phản ứng:



Lượng CH_3COOH tham gia phản ứng tạo thành EDA là:

$$y_1 = \frac{92,818 \times 146}{26} = 428,390 \text{ kg/h}$$

Vậy tổng CH_3COOH tinh khiết phản ứng tạo thành VA và EDA là:

$$y + y_1 = 2463,248 + 428,390 = 2891,638 \text{ kg/h}$$

Lượng EDA tạo thành là:

$$y_2 = \frac{92,818 \times 146}{26} = 521,209 \text{ kg/h}$$

Hiệu suất chuyển hóa của CH_3COOH là 99%, nên lượng CH_3COOH thực tế dùng là:

$$\frac{2891,638 \times 100}{99} = 2920,846 \text{ kg/h}$$

Lượng CH_3COOH tinh khiết không tham gia vào phản ứng tạo thành VA và EDA là:

$$2920,846 - 2891,638 = 29,208 \text{ kg/h}$$

Lượng này sẽ tham gia phản ứng tạo Axeton ($(\text{CH}_3)_2\text{CO}$)

Giả sử có 15% CH_3COOH còn lại tham gia vào phản ứng tạo Axeton.

Vậy lượng CH_3COOH tham gia phản ứng tạo Axeton là:

$$\frac{29,208 \times 15}{100} = 4,381 \text{ kg/h}$$

Lượng CH_3COOH đưa vào có 98% CH_3COOH tinh khiết và 2% là tạp chất, nên lượng CH_3COOH kỹ thuật là:

$$\frac{2920,846 \times 100}{98} = 2980,455 \text{ kg/h}$$

c. Tính lượng C_2H_2 kỹ thuật cần cho toàn bộ quá trình trong 1 giờ.

Trong thực tế sản xuất thì hiệu suất quá trình đạt được cao nhất khi tỷ lệ về số mol của $\text{C}_2\text{H}_2/ \text{CH}_3\text{COOH}$ là 5/1.

Số mol của CH_3COOH là: $\frac{2920,846}{60} = 48,681 \text{ kmol/h}$

Do đó số mol của C_2H_2 là: $5 \times 48,681 = 243,405 \text{ kmol/h}$

Tương ứng với khối lượng của C_2H_2 là: $243,405 \times 26 = 6328,53 \text{ kg/h}$

Lượng C_2H_2 cần cho 1 lần phản ứng là: 1221,290 kg/h. Do đó số vòng có thể phản ứng của toàn bộ lượng C_2H_2 là:

$$\frac{6328,53}{1221,29} = 5,182 \text{ vòng}$$

Lượng C_2H_2 tổn thất trong toàn bộ quá trình là 2%, tương ứng với

$$\frac{6328,530 \times 2}{100} = 126,571 \text{ kg/h}$$

Do đó lượng C_2H_2 mất mát trong một lần phản ứng là:

$$\frac{126,517}{5,182} = 24,415 \text{ kg/h}$$

Lượng C_2H_2 tinh khiết cần đưa vào trong 1h là:

$$6328,530 + 24,415 = 6352,945 \text{ kg/h}$$

Lượng C_2H_2 chiếm 94,8% khối lượng C_2H_2 kỹ thuật đưa vào thiết bị phản ứng.

Do đó ta có lượng C_2H_2 kỹ thuật cần đưa vào thiết bị phản ứng là:

$$\frac{6352,945 \times 100}{94,8} = 6701,419 \text{ kg/h}$$

Đây chính là tổng lượng C_2H_2 kỹ thuật cần cho toàn bộ quá trình.

d. Lượng tạp chất do nguyên liệu mang vào.

- Tạp chất do C_2H_2 mang vào:

$$\text{Lượng } N_2: \frac{6710,419 \times 2,7}{100} = 180,938 \text{ kg/h}$$

$$\text{Lượng } O_2: \frac{6710,419 \times 0,5}{100} = 33,507 \text{ kg/h}$$

$$\text{Lượng } C_4H_4: \frac{6710,419 \times 2}{100} = 134,028 \text{ kg/h}$$

- Tạp chất do CH_3COOH mang vào

Lượng CH_3COOH kỹ thuật mang vào có 2% là tạp chất, nên lượng tạp chất do CH_3COOH mang vào là:

$$\frac{2980,455 \times 2}{100} = 59,609 \text{ kg/h}$$

1.2 Lượng vật chất ra khỏi thiết bị phản ứng

a. Lượng sản phẩm VA đi ra là: 3530,656 kg/h

b. Lượng sản phẩm phụ EDA tạo thành là: 521,209 kg/h

c. Lượng CH_3COOH còn dư

Lượng CH_3COOH còn dư là lượng CH_3COOH thực tế đưa vào trừ đi lượng CH_3COOH đã tham gia phản ứng tạo thành các sản phẩm: VA, EDA và $(CH_3)_2CO$. Ta có:

$$2920,846 - (2891,638 + 4,381) = 24,827 \text{ kg/h}$$

d. Lượng C₂H₂ tinh khiết còn dư

Lượng C₂H₂ tinh khiết còn dư bằng lượng C₂H₂ thực tế đưa vào trừ đi lượng C₂H₂ đã tham gia phản ứng tạo sản phẩm: VA, EDA, và CH₃CHO.

$$\text{Ta có: } 6352,945 - (1160,226 + 3,053) = 5189,666 \text{ kg/h}$$

e. Lượng sản phẩm phụ CH₃CHO tạo thành

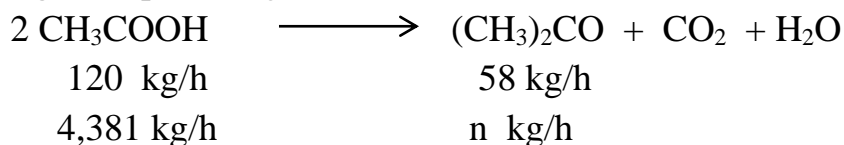
Theo phương trình phản ứng



$$m = \frac{3,053 \times 44}{26} = 5,167 \text{ kg/h}$$

f. Lượng sản phẩm phụ (CH₃)₂CO tạo thành.

Theo phương trình phản ứng



$$n = \frac{4,381 \times 58}{120} = 2,117 \text{ kg/h}$$

Ta có bảng cân bằng vật chất tại thiết bị phản ứng

Bảng 4: Cân bằng vật chất tại thiết bị phản ứng

Lượng vật chất vào		Lượng vật chất ra	
Cấu tử	Trọng lượng (kg/h)	Cấu tử	Trọng lượng (kg/h)
C ₂ H ₂ tinh khiết	6352,945	C ₂ H ₂ tinh khiết còn dư	5189,666
CH ₃ COOH tinh khiết	2920,846	CH ₃ COOH tinh khiết còn dư	24,827
N ₂	180,938	N ₂	180,938
O ₂	33,507	O ₂	33,507
C ₄ H ₄	134,028	C ₄ H ₄	134,028
Tạp chất của CH ₃ COOH mang vào	59,609	Tạp chất của CH ₃ COOH mang ra	59,609
		VA	3530,656
		EDA	521,209
		CH ₃ CHO	5,167
		(CH ₃) ₂ CO	2,117
Tổng đầu vào	9681,873	Tổng đầu ra	9681,245

2. TÍNH CÂN BẰNG VẬT CHẤT CHO HỆ THỐNG NGỪNG TỤ

2.1 Lượng vật chất đi vào hệ thống ngưng tụ.

Lượng vật chất ra khỏi thiết bị ngưng tụ chính là lượng vật chất đi ra khỏi thiết bị phản ứng. Do đó lượng vật chất đi vào hệ thống ngưng tụ cho trong bảng sau:

Bảng 5: Lượng vật chất đi vào hệ thống ngưng tụ.

Cấu tử	Khối lượng (kg/h)
Sản phẩm VA	3530,656
Sản phẩm phụ EDA	521,209
C ₂ H ₂ tinh khiết còn dư	5189,666
CH ₃ COOH tinh khiết còn dư	24,827
N ₂	180,938
O ₂	33,507
C ₂ H ₄	134,028
Tạp chất do CH ₃ COOH mang vào	59,609
CH ₃ CHO	5,167
(CH ₃) ₂ CO	2,117

2.2 Lượng vật chất ra khỏi hệ thống ngưng tụ.

Khi vào hệ thống ngưng tụ thì các cấu tử bị ngưng tụ là: VA, EDA, CH₃COOH tinh khiết (dư), tạp chất của CH₃COOH, CH₃CHO và (CH₃)₂CO.

Các cấu tử không bị ngưng tụ là: C₂H₂ tinh khiết (còn dư), N₂, O₂, C₄H₄.

Do hiệu suất làm việc của hệ thống ngưng tụ đạt 98% nên ta có

a. Lượng VA được ngưng tụ và đi vào bể chứa (12)

$$\frac{3530,656 \times 98}{100} = 3460,043 \text{ kg/h}$$

Vậy lượng VA không bị ngưng tụ và được đưa tới thiết bị riêng khí (11) là:

$$3530,656 - 3460,043 = 70,613 \text{ kg/h}$$

b. Lượng EDA được ngưng tụ và đi vào bể chứa (12) là:

$$\frac{521,209 \times 98}{100} = 510,785 \text{ kg/h}$$

Vậy lượng EDA không bị ngưng tụ và đưa đến thiết bị riêng khí (11) là:

$$521,209 - 510,785 = 10,424 \text{ kg/h}$$

c. Lượng CH₃COOH (tinh khiết và tạp chất) bị ngưng tụ và đi vào bể chứa (12) là:

$$\frac{(24,827 + 59,609) \times 98}{100} = 82,747 \text{ kg/h}$$

Vậy lượng CH₃COOH (tinh khiết và tạp chất) không bị ngưng tụ và đi vào thiết bị phân riêng khí (11) là:

$$(24,827 + 59,609) - 82,747 = 1,689 \text{ kg/h}$$

d. Lượng CH₃CHO bị ngưng tụ và đi vào bể chứa (12) là:

$$\frac{5,167 \times 98}{100} = 5,064 \text{ kg/h}$$

Vậy lượng CH₃CHO không bị ngưng tụ và đi vào thiết bị phân khí (11) là:

$$5,167 - 5,064 = 0,103 \text{ kg/h}$$

e. Lượng (CH₃)₂CO bị ngưng tụ và đi vào bể chứa (12) là:

$$\frac{2,117 \times 98}{100} = 2,075 \text{ kg/h}$$

Vậy lượng $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ không bị ngưng tụ và đi vào tháp phân riêng khí là:
 $2,117 - 2,075 = 0,042 \text{ kg/h}$

Bảng 6: Cân bằng vật chất cho thiết bị ngưng tụ.

Lượng vật chất vào		Lượng vật chất ra	
Cấu tử	Khối lượng (kg/h)	Cấu tử	Khối lượng (kg/h)
VA	3530,656	VA ngưng tụ	3460,043
EDA	521,209	EDA ngưng tụ	510,785
CH_3COOH tinh khiết và tạp chất	84,436	CH_3COOH ngưng tụ	82,747
CH_3CHO	5,167	CH_3CHO ngưng tụ	5,064
$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	2,117	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ ngưng tụ	2,075
N_2	180,938	N_2	180,938
O_2	33,507	O_2	33,507
C_4H_4	134,028	C_4H_4	134,028
		VA không ngưng tụ	70,613
		EDA không ngưng tụ	10,424
		CH_3COOH không ngưng tụ	1,689
		CH_3CHO không ngưng tụ	0,103
		$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ không ngưng tụ	0,042
C_2H_2	5189,666	C_2H_2	5189,666
Tổng vào	9681,724	Tổng ra	9681,724

3. TÍNH CÂN BẰNG VẬT CHẤT CHO THIẾT BỊ CHUNG.

3.1 Cân bằng vật chất cho thiết bị chung (15).

a. Lượng vật chất vào.

Lượng vật chất đi vào thiết bị chung (15) chính là lượng vật chất đã được ngưng tụ và đi vào bể chứa (12). Do đó lượng vật chất đi vào tháp chung là:

Bảng 7: Lượng vật chất vào tháp (15)

Cấu tử	Khối lượng (kg/h)
VA	3460,043
EDA	510,785
CH_3COOH (tinh khiết và tạp chất)	82,747
CH_3CHO	5,064
$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	2,075

b. Lượng vật chất ra

Tháp chưng (15) dùng để tách các cấu tử có nhiệt độ sôi thấp là: CH₃CHO, (CH₃)₂CO. Do hiệu suất làm việc của tháp chưng (15) là 96% nên:

- Lượng CH₃CHO được tách ra là: $\frac{5,064 \times 96}{100} = 4,861 \text{ kg/h}$

Vậy lượng CH₃CHO còn lẫn trong hỗn hợp và đi sang tháp (16) là:

$$5,064 - 4,861 = 0,203 \text{ kg/h}$$

- Lượng (CH₃)₂CO được tách ra là: $\frac{2,075 \times 96}{100} = 1,992 \text{ kg/h}$

Vậy lượng (CH₃)₂CO còn lẫn trong hỗn hợp và đi sang tháp (16) là:

$$2,075 - 1,992 = 0,083 \text{ kg/h}$$

Vậy ta có bảng cân bằng vật chất tại tháp (15) như sau:

Bảng 8: Cân bằng vật chất cho tháp (15)

Lượng vật chất vào		Lượng vật chất ra	
Cấu tử	Khối lượng (kg/h)	Cấu tử	Khối lượng (kg/h)
VA	3460,043	VA	3460,043
EDA	510,785	EDA	510,785
CH ₃ COOH (tinh khiết và tạp chất)	82,747	CH ₃ COOH (tinh khiết và tạp chất)	82,747
CH ₃ CHO	5,064	CH ₃ CHO được tách ra	4,861
(CH ₃) ₂ CO	2,075	(CH ₃) ₂ CO được tách ra	1,992
		CH ₃ CHO còn lại	0,203
		(CH ₃) ₂ CO còn lại	0,083
Tổng vào	4060,714	Tổng ra	4060,714

3.2Cân bằng cho thiết bị chưng (16)vật chất

a. Lượng vật chất vào

Lượng vật chất vào tháp chưng (16) chính là lượng vật chất đi từ tháp chưng (15). Do đó lượng vật chất đi vào tháp (16) là:

Bảng 9: Bảng số liệu vật chất đi vào tháp (16)

Cấu tử	Khối lượng (kg/h)
VA	3460,043
EDA	510,785
CH ₃ COOH tinh khiết và tạp chất	82,747
CH ₃ CHO	0,203
(CH ₃) ₂ CO	0,083

Do VA đi qua tháp ngưng tụ và các tháp chung bị tổn thất 2% nên lượng VA khi vào tháp (16) chỉ đạt 98%, tương ứng với:

$$\frac{3460,043 \times 98}{100} = 3390,842 \text{ kg/h}$$

b. Lượng vật chất ra

Tháp chung (16) dùng để tách VA ra khỏi hỗn hợp ở đỉnh tháp, còn các cấu tử có nhiệt độ sôi cao ở đáy sẽ được chuyển sang tháp (17) để chưng cất tiếp. Ở đỉnh tháp ngoài sản phẩm chính VA ra còn có một ít CH₃CHO và (CH₃)₂CO.

Do hiệu suất của tháp chung (16) chỉ đạt 96% nên ta có:

- Lượng VA được tách ra là:

$$\frac{3390,842 \times 96}{100} = 3255,208 \text{ kg/h}$$

Vậy lượng VA còn lẫn trong hỗn hợp và đi qua tháp (17) là:

$$3390,842 - 3255,208 = 135,634 \text{ kg/h}$$

- Lượng CH₃CHO còn lẫn trong sản phẩm đỉnh là:

$$\frac{0,203 \times 96}{100} = 0,195 \text{ kg/h}$$

Vậy lượng CH₃CHO còn lẫn trong hỗn hợp là:

$$0,203 - 0,195 = 0,008 \text{ kg/h}$$

- Lượng (CH₃)₂CO lẫn trong sản phẩm là:

$$\frac{0,083 \times 96}{100} = 0,080 \text{ kg/h}$$

Vậy lượng (CH₃)₂CO lẫn trong hỗn hợp là:

$$0,083 - 0,080 = 0,003 \text{ kg/h}$$

Bảng 10: Cân bằng vật chất cho tháp chung (16).

KHÓA LUẬN TỐT NGHIỆP

<i>Lượng vật chất vào</i>		<i>Lượng vật chất ra</i>	
Cấu tử	Khối lượng (kg/h)	Cấu tử	Khối lượng (kg/h)
VA	3390,842	VA thu được	3255,208
EDA	510,785	EDA	510,785
CH ₃ COOH tinh khiết và tạp chất	82,747	CH ₃ COOH tinh khiết và tạp chất	82,747
CH ₃ CHO	0,203	CH ₃ CHO thu ở đỉnh thấp	0,195
(CH ₃) ₂ CO	0,083	(CH ₃) ₂ CO thu ở đỉnh thấp	0,080
		VA còn lẫn trong hỗn hợp	135,634
		CH ₃ CHO còn lẫn trong hỗn hợp	0,008
		(CH ₃) ₂ CO còn lẫn trong hỗn hợp	0,003
Tổng vào	3984.66	Tổng ra	3984,66

3.3 Cân bằng vật chất cho tháp chung (17)

a. Lượng vật chất vào

Lượng vào tháp chung (17) chính là lượng vật chất đi ra từ tháp (16) sau khi đã tách sản phẩm chính VA ra khỏi hỗn hợp. Vậy ta có bảng sau:

Bảng 11: Bảng số liệu vật chất đi vào tháp chung (17)

Cấu tử	Khối lượng (kg/h)
VA còn lẫn	135,634
EDA	510,785
CH ₃ COOH (tinh khiết và tạp chất)	82,747
CH ₃ CHO	0,008
(CH ₃) ₂ CO	0,003

b. Lượng vật chất đi ra

Tại tháp chung (17) chủ yếu chúng tách CH₃COOH (tinh khiết và tạp chất) ra khỏi hỗn hợp ở đỉnh tháp và cho tuần hoàn lại thiết bị phản ứng. Do hiệu suất của tháp chung chỉ đạt 96% nên ta có:

- Lượng CH₃COOH (tinh khiết và tạp chất) được tách ra:

$$\frac{82,747 \times 96}{100} = 79,437 \text{ kg/h}$$

KHÓA LUẬN TỐT NGHIỆP

Lượng này sẽ được cho tuần hoàn lại thiết bị (2)

Vậy lượng CH_3COOH (tinh khiết và tạp chất) còn lẫn trong cặn là:

$$82,747 - 79,437 = 3,31 \text{ kg/h}$$

Ta có bảng cân bằng vật chất cho thiết bị (17).

Bảng 12: Bảng cân bằng vật chất cho tháp chưng (17)

Lượng vật chất vào		Lượng vật chất ra	
Cấu tử	Khối lượng (kg/h)	Cấu tử	Khối lượng (kg/h)
VA	135,634	VA	135,634
EDA	510,785	EDA	510,785
CH_3COOH tinh khiết và tạp chất	82,747	CH_3COOH (tinh khiết và tạp chất) được tách ra	79,437
CH_3CHO	0,008	CH_3CHO	0,008
$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	0,003	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	0,003
		CH_3COOH (tinh khiết và tạp chất) còn lại	3,31
Tổng vào	729,177	Tổng ra	729,177

II. CÂN BẰNG NHIỆT LƯỢNG

- Một số thông số của quá trình
 - Hỗn hợp nguyên liệu đầu, sau khi qua thiết bị trao đổi nhiệt (14) được gia nhiệt với hỗn hợp khí sản phẩm lên đến 170°C . Do đó, nhiệt độ của hỗn hợp nguyên liệu đầu đi vào thiết bị phản ứng (15) là 170°C .
 - Hỗn hợp nguyên liệu đầu gồm các cấu tử C_2H_2 tinh khiết, N_2 , O_2 , C_4H_4 , CH_3COOH (tinh khiết và tạp chất).
 - Hỗn hợp sản phẩm đi ra khỏi thiết bị phản ứng (5) có nhiệt độ 210°C .
 - Hỗn hợp ra gồm các cấu tử: sản phẩm chính VA, các sản phẩm phụ: EDA, C_2H_2 (còn dư), CH_3COOH , N_2 , O_2 , C_4H_4 , CH_3CHO , $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$.

Do các phản ứng xảy ra trong thiết bị phản ứng tỏa ra một lượng nhiệt tương đối lớn, nên ta phải khống chế nhiệt độ để phản ứng tạo thành sản phẩm chính đạt hiệu suất cao nhất. Vì vậy chọn tác nhân khống chế nhiệt độ là dầu tải nhiệt, có các thông số sau:

- Nhiệt độ đầu vào của dầu: 70°C
- Nhiệt độ đầu ra của dầu: 140°C
- Theo [I -192_] Nhiệt độ riêng của dầu tải nhiệt tại nhiệt độ:
 70°C : $C_p = 0,49 \text{ kcal/kg.độ}$

$$140^{\circ}\text{C}: C_p = 0,563 \text{ kcal/kg.độ}$$

- Khối lượng riêng của dầu: 900 kg/m^3

1. Tính nhiệt dung riêng của các cấu tử (ở trạng thái khí)

a. Tính nhiệt dung riêng của các cấu tử đi vào thiết bị phản ứng ở nhiệt độ 170°C .

Sử dụng toán đồ [I-197] ta có nhiệt dung riêng của các cấu tử (khí) ở nhiệt độ 170°C là:

$$C_p(\text{C}_2\text{H}_2) = 0,48 \text{ kcal/kg.độ}$$

$$C_p(\text{N}_2) = 0,27 \text{ kcal/kg.độ}$$

$$C_p(\text{O}_2) = 0,24 \text{ kcal/kg.độ}$$

- Đối với CH_3COOH và tạp chất của nó, vì lượng tạp chất chiếm một lượng không đáng kể. Do vậy, khi tính toán ta coi tính toán chung cho CH_3COOH .

Áp dụng công thức: [VII]

$$C_p = a_0 + a_1T + a_2T^2 \quad (1)$$

Trong đó:

- T nhiệt độ ; $T = 170 + 273 = 443 \text{ (K)}$
- a_0, a_1, a_2 : Các hệ số phương trình

Theo [VIII - 577] ta có:

Chất	Hệ số của phương trình			Khoảng nhiệt độ K
	a_0	$a_1 \cdot 10^3$	$a_2 \cdot 10^6$	
CH_3COOH	5,2	46,16	-18,35	300÷700

Thay các hệ số vào công thức trên ta có nhiệt dung riêng của CH_3COOH ở 170°C (443K) là:

$$C_p(\text{CH}_3\text{COOH}) = 5,2 + 46,16 \cdot 10^3 \times 443 + (-18,35 \cdot 10^6) \times 443^2 = 22,052 \text{ cal/lmol.độ}$$

$$= 0,368 \text{ kcal/kg.độ}$$

- Đối với C_4H_4 ta áp dụng công thức sau:

$$C_p \cdot M = n_1 \cdot c_1 + n_2 \cdot c_2 + n_3 \cdot c_3 \quad (2) \quad [\text{I-152}]$$

Trong đó:

- C_p : Nhiệt dung riêng của hợp chất, J/kg.độ
- M : Khối lượng phân tử của hợp chất, kg/kmol
- n_1, n_2, n_3 : Số nguyên tử của các nguyên tố trong hợp chất

- C_1, C_2, C_3 : Nhiệt dung riêng của các nguyên tử của các nguyên tố tương ứng, J/kg.độ.nguyên tử

Tra sổ tay hóa công , ta có: $C_H= 18000$ J/kg.độ

$$C_O= 25100$$
 J/kg.độ

$$C_C=11700$$
 J/kg.độ

Xét phân tử C_4H_4 ta có $n_C= 4, n_H= 4$.

$$MC_4H_4 = 52$$
 kg/kmol

Thay các đại lượng vào công thức (2) ta có:

$$C_P(C_4H_4) = \frac{4 \times 11700 + 4 \times 18000}{52} = 2284,62$$
 J/kg.độ = 0,545 kcal/kg.độ

b. Nhiệt dung riêng của các cấu tử đi ra khỏi thiết bị phản ứng ở 210°C

Tại nhiệt độ 210°C ta có nhiệt dung riêng của các cấu tử đi ra khỏi thiết bị phản ứng (5) như sau:

Tra sổ tay hóa công và áp dụng công thức (2):

- $C_P(VA) = 0,394$ kcal/kg.độ
- Nhiệt dung riêng của EDA ($C_6H_{10}O_4$). Tra sổ tay hóa công I ta có:

$$C_H= 1800 \qquad C_O= 25100 \qquad C_C= 11700$$

$$M_{(EDA)}= 146$$
 kg/kmol

$$n_C= 6$$

$$n_H= 10$$

$$n_O= 4$$

Thay các giá trị trên vào công thức (2) ta được nhiệt dung riêng của EDA là:

$$C_P^{EDA} = \frac{6 \times 11700 + 10 \times 18000 + 4 \times 25100}{146} = 2401,37$$
 J/kg.độ
 = 0,573 kcal/kg.độ

$$C_P(C_2H_2) = 0,5$$
 kcal/kg.độ

$$C_P(N_2) = 0,27$$
 kcal/kg.độ

$$C_P(O_2) = 0,24$$
 kcal/kg.độ

$C_P(CH_3COOH)$ áp dụng công thức (1) ta có bảng các hệ số của phương trình tại nhiệt độ 210°C = 483 K

Chất	Hệ số của phương trình			Khoảng nhiệt độ K
CH ₃ COOH	a ₀	a ₁	a ₂	300÷700
	5,2	46,16	-18,35	

Thay các giá trị vào công thức (1) ta có:

$$C_P(\text{CH}_3\text{COOH}) = 5,2 + 46,16 \cdot 10^{-3} \times 486 + (-18,35 \cdot 10^6) \times 483^2 = 23,214 \text{ J/kmol.độ}$$

$$= 0,387 \text{ kcal/kg.độ}$$

$$C_P(\text{C}_4\text{H}_4) = 0,545 \text{ kcal/kg.độ}$$

Tương tự ta tính cho CH_3CHO , $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$

$$C_P(\text{CH}_3\text{CHO}) = \frac{2 \times 11700 + 4 \times 18000 + 25100}{44} = 2739,143 \text{ J/kg.độ}$$

$$= 0,654 \text{ kcal/kg.độ}$$

$$C_P(\text{CH}_3)_2\text{CO} = 0,412 \text{ kcal/kg.độ}$$

2. TÍNH CÂN BẰNG NHIỆT LƯỢNG CHO THIẾT BỊ PHẢN ỨNG

2.1 Tính nhiệt lượng đầu vào, $Q_{\text{vào}}$

Nhiệt lượng đầu vào của thiết bị phản ứng là tổng lượng nhiệt của hỗn hợp khí nguyên liệu đầu vào, nhiệt lượng do các phản ứng xảy ra trong thiết bị phản ứng tạo ra và nhiệt lượng do dầu tải nhiệt mang vào.

$$Q_{\text{vào}} = Q_{\text{hỗn hợp khí}} + Q_{\text{Các phản ứng}} + Q_{\text{Dầu tải nhiệt}}$$

a. Nhiệt lượng do hỗn hợp khí mang vào

$$Q_{\text{Hỗn hợp khí}} = Q_{(\text{C}_2\text{H}_2)} + Q_{(\text{CH}_3\text{COOH})} + Q_{(\text{N}_2)} + Q_{(\text{O}_2)} + Q_{(\text{C}_4\text{H}_4)} \text{ kcal/h}$$

Áp dụng công thức:

$$Q_i = G_i \cdot C_{Pi} \cdot T_i \text{ kcal/h} \quad [\text{XII}]$$

Trong đó:

- G_i Khối lượng cấu tử i , kg/h
- C_{Pi} Nhiệt dung riêng của cấu tử i , kcal/kg.độ
- T_i Nhiệt độ của cấu tử i , °C

- Khối lượng của các chất

$$G(\text{C}_2\text{H}_2) = 6352,945 \text{ kg/h}$$

$$G(\text{N}_2) = 180,938 \text{ kg/h}$$

$$G(\text{O}_2) = 33,507 \text{ kg/h}$$

$$G(\text{C}_4\text{H}_4) = 134,028 \text{ kg/h}$$

- Nhiệt dung riêng của các chất ở 170°C

$$C_P(\text{C}_2\text{H}_2) = 0,480 \text{ kcal/kg.độ}$$

$$C_P(\text{N}_2) = 0,27 \text{ kcal/kg.độ}$$

$$C_P(\text{O}_2) = 0,24 \text{ kcal/kg.độ}$$

$$C_p(C_4H_4) = 0,545 \text{ kcal/kg.độ}$$

$$C_p(CH_3COOH) = 0,368 \text{ kcal/kg.độ}$$

Áp dụng công thức trên cho từng cấu tử ta có:

$$Q(C_2H_2) = 6352,945 \times 0,48 \times 170 = 518400,312 \text{ kcal/h}$$

$$Q(N_2) = 180,938 \times 0,27 \times 170 = 8305,054 \text{ kcal/h}$$

$$Q(O_2) = 33,507 \times 0,24 \times 170 = 1367,086 \text{ kcal/h}$$

$$Q(C_4H_4) = 134,028 \times 0,545 \times 170 = 12417,694 \text{ kcal/h}$$

Đối với CH_3COOH ta có

$$\begin{aligned} G(CH_3COOH) &= G(CH_3COOH \text{ tinh khiết}) + G(CH_3COOH \text{ mang tạp chất}) \\ &= 2920,846 + 59,609 = 2980,455 \text{ kg/h} \end{aligned}$$

$$\text{Do đó: } Q(CH_3COOH) = 2980,455 \times 0,3675 \times 170 = 186203,926 \text{ kcal/h}$$

$$\begin{aligned} Q_{\text{Hỗn hợp khí}} &= Q(C_2H_2) + Q(CH_3COOH) + Q(N_2) + Q(O_2) + Q(C_4H_4) \\ &= 518400,312 + 186203,926 + 8305,054 + 1367,086 + 12417,694 \\ &= 726694,072 \text{ kcal/h} \end{aligned}$$

b. Nhiệt lượng do các phản ứng tạo ra trong thiết bị phản ứng

- Nhiệt lượng do phản ứng chính tạo ra.



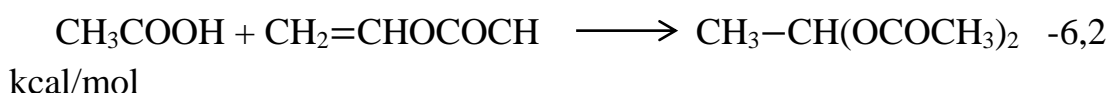
Đây là phản ứng tỏa nhiệt với $\Delta H = -28,3 \text{ kcal/mol}$

Theo phản ứng thì khi tạo thành 1mol VA (hay 86g VA) thì tỏa ra một lượng nhiệt là 28,3 kcal. Vậy khi tạo thành 3530,656 kg/h (VA) thì nhiệt lượng tỏa ra là:

$$Q_{\text{Phản ứng chính}} = \frac{3530,656 \times 1000 \times 28,3}{86} = 1161832,149 \text{ kcal/h}$$

- Nhiệt lượng do phản ứng phụ tạo ra

Các phản ứng phụ tạo thành CH_3CHO và $(CH_3)_2CO$ với một lượng khá nhỏ nên ta có thể bỏ qua nhiệt lượng do các phản ứng phụ này mà chỉ tính nhiệt lượng do phản ứng phụ tạo thành EDA.



Đây là phản ứng thu nhiệt với $\Delta H = +6,2 \text{ kcal/mol}$

Theo phản ứng thì khi tạo thành 146 g/h EDA thì thu được nhiệt lượng là 6,2kcal. Do đó, khi tạo thành 521,209 kg/h EDA (tương đương $521,209 \cdot 10^3 \text{ g/h EDA}$) thì nhiệt lượng thu vào là:

$$Q_{\text{Phản ứng phụ}} = \frac{521,209 \times 1000 \times (-6,2)}{146} = -22133,533 \text{ kcal/h}$$

Vậy nhiệt lượng do các phản ứng tạo ra trong thiết bị phản ứng là:

$$Q_{\text{Các phản ứng}} = Q_{\text{Phản ứng chính}} + Q_{\text{Phản ứng phụ}} \\ = 1161832,149 + (-22133,533) = 1139698,616 \text{ kcal/h}$$

c. Nhiệt lượng do dầu tải nhiệt mang vào thiết bị phản ứng

Dầu tải nhiệt để không chế nhiệt độ trong thiết bị phản ứng trước khi vào thiết bị phản ứng được nâng lên nhiệt độ 70°C, nên nhiệt lượng do dầu mang vào là:

$$Q_{\text{Dầu mang vào}} = G_{\text{Dầu}} \cdot C_P \text{ dầu vào} \cdot T_{\text{Dầu vào}} \quad \text{kcal/h}$$

Tra sổ tay hóa công ta có:

$$C_P \text{ dầu vào} = 0,49 \text{ kcal/kg.độ}$$

Do đó: $Q_{\text{Dầu mang vào}} = G_{\text{Dầu}} \times 0,49 \times 70 = 34,3 G_{\text{Dầu}} \text{ kcal/h}$

Vậy nhiệt lượng tỏa ra ở đầu vào thiết bị phản ứng là:

$$Q_{\text{vào}} = Q_{\text{Hỗn hợp khí}} + Q_{\text{Các phản ứng}} + Q_{\text{Dầu tải nhiệt}} \\ = 726694,072 + 1139698,616 + 34,3 G_{\text{Dầu}} \\ = 1866392,688 + 34,3 \cdot G_{\text{Dầu}}$$

2.2 Tính nhiệt lượng ở đầu ra của thiết bị phản ứng

Nhiệt lượng đầu ra của thiết bị phản ứng là tổng nhiệt lượng hỗn hợp khí sản phẩm mang ra, nhiệt lượng mất mát ra môi trường xung quanh và nhiệt lượng do dầu không chế nhiệt độ mang ra.

$$Q_{\text{ra}} = Q_{\text{Hỗn hợp khí sản phẩm}} + Q_{\text{mất mát}} + Q_{\text{Dầu mang ra}}$$

a. Nhiệt lượng do hỗn hợp khí sản phẩm mang ra

$$Q_{\text{Hỗn hợp khí sản phẩm}} = Q_{\text{VA}} + Q_{\text{EDA}} + Q_{\text{C}_2\text{H}_2} + Q_{\text{CH}_3\text{COOH}} + Q_{\text{N}_2} + Q_{\text{O}_2} + Q_{\text{C}_4\text{H}_4}$$

Áp dụng công thức:

$$Q_i = G_i \cdot C_{P_i} \cdot T_i \quad \text{kcal/h}$$

Khí sản phẩm ra khỏi thiết bị phản ứng có nhiệt độ 210°C

Khối lượng các chất:

$$G_{\text{VA}} = 3530,656 \text{ kg/h}$$

$$G_{\text{EDA}} = 521,209 \text{ kg/h}$$

$$G_{\text{C}_2\text{H}_2} = 5189,666 \text{ kg/h}$$

$$G_{\text{CH}_3\text{CHO}} = 5,167 \text{ kg/h}$$

$$G_{(\text{CH}_3)_2\text{CO}} = 2,117 \text{ kg/h}$$

Nhiệt dung riêng của các cấu tử:

$$C_P(\text{VA}) = 0,394 \text{ kcal/kg.độ}$$

$$C_P(\text{EDA}) = 0,573 \text{ kcal/kg.độ}$$

$$C_P(\text{C}_2\text{H}_2) = 0,5 \text{ kcal/kg.độ}$$

$$C_P(\text{N}_2) = 0,27 \text{ kcal/kg.độ}$$

$$C_P(\text{O}_2) = 0,24 \text{ kcal/kg.độ}$$

$$C_P(\text{C}_4\text{H}_4) = 0,545 \text{ kcal/kg.độ}$$

$$C_P(\text{CH}_3\text{CHO}) = 0,654 \text{ kcal/kg.độ}$$

$$C_P(\text{CH}_3)_2\text{CO} = 0,412 \text{ kcal/kg.độ}$$

Thay vào công thức ta có:

$$Q_{\text{VA}} = 3530,656 \times 0,394 \times 210 = 292126,477 \text{ kcal/h}$$

$$Q_{\text{EDA}} = 521,209 \times 0,573 \times 210 = 62717,079 \text{ kcal/h}$$

$$Q_{\text{C}_2\text{H}_2} = 5189,666 \times 0,5 \times 210 = 544914,93 \text{ kcal/h}$$

$$Q_{(\text{N}_2)} = 180,938 \times 0,27 \times 210 = 10259,185 \text{ kcal/h}$$

$$Q_{(\text{O}_2)} = 33,507 \times 0,24 \times 210 = 1688,753 \text{ kcal/h}$$

$$Q_{(\text{C}_4\text{H}_4)} = 134,028 \times 0,545 \times 210 = 15339,505 \text{ kcal/h}$$

$$Q_{(\text{CH}_3\text{CHO})} = 5,167 \times 0,654 \times 210 = 709,636 \text{ kcal/h}$$

$$Q_{(\text{CH}_3)_2\text{CO}} = 2,117 \times 0,412 \times 210 = 183,163 \text{ kcal/h}$$

Đối với CH_3COOH ta có:

$$\begin{aligned} G_{\text{CH}_3\text{COOH}} &= G_{\text{CH}_3\text{COOH}} (\text{tinh khiết còn dư}) + G_{\text{tạp chất do CH}_3\text{COOH mang ra}} \\ &= 24,827 + 59,609 = 84,436 \text{ kg/h} \end{aligned}$$

$$\Rightarrow Q_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 84,436 \times 0,387 \times 210 = 6862,114 \text{ kcal/h}$$

Thay các giá trị này vào công thức trên ta được kết quả:

$$Q_{\text{Hỗn hợp khí sản phẩm}} = 934800,842 \text{ kcal/h}$$

b. Nhiệt lượng do mất mát ra môi trường xung quanh.

Nhiệt lượng mất mát trong thiết bị phản ứng ra môi trường xung quanh do tỏa nhiệt hoặc do truyền nhiệt thường có giá trị bằng 5% nhiệt lượng đầu vào của thiết bị phản ứng. Do vậy nhiệt lượng bị mất mát ra môi trường xung quanh là:

$$\begin{aligned} Q_{\text{Mất}} &= 5\% \cdot Q_{\text{Vào}} = 5\% \times (1866392,688 + 34,4 \cdot G_{\text{Dầu}}) \\ &= 93319,634 + 1,715 \cdot G_{\text{Dầu}} \end{aligned}$$

c. Nhiệt lượng do dầu tải nhiệt mang ra.

Dầu tải nhiệt khi ra khỏi thiết bị phản ứng có nhiệt độ là 140°C. Do đó nhiệt lượng do dầu tải nhiệt mang vào là:

$$Q_{\text{Dầu mang ra}} = G_{\text{Dầu}} \cdot C_{\text{P dầu}} \cdot T_{\text{Dầu ra}} = G_{\text{Dầu}} \cdot 0,563 \cdot 140 = 78,82 \cdot G_{\text{Dầu}} \text{ kcal/h}$$

Vậy tổng nhiệt lượng đi ra khỏi thiết bị phản ứng là:

$$\begin{aligned} Q_{\text{ra}} &= Q_{\text{Hỗn hợp khí sản phẩm}} + Q_{\text{mất mát}} + Q_{\text{dầu mang ra}} \\ Q_{\text{ra}} &= 934800,842 + 93319,634 + 1,715 \cdot G_{\text{Dầu}} + 78,82 \cdot G_{\text{dầu}} \\ &= 1028120,476 + 80,535 \cdot G_{\text{Dầu}} \end{aligned}$$

Ta có phương trình cân bằng nhiệt lượng: $Q_{\text{vào}} = Q_{\text{ra}}$

$$\Rightarrow 1866392,689 + 34,3 \cdot G_{\text{Dầu}} = 1028120,476 + 80,535 \cdot G_{\text{Dầu}}$$

$$\Rightarrow G_{\text{Dầu}} = 18130,685 \text{ kcal/h}$$

- Nhiệt lượng do dầu tải nhiệt mang vào là:

$$Q_{\text{Dầu mang vào}} = 34,3 \times G_{\text{Dầu}} = 34,3 \times 18130,685 = 621882,496 \text{ kcal/h}$$

- Nhiệt lượng do dầu tải nhiệt mang ra là:

$$Q_{\text{Dầu mang ra}} = 78,82 \times G_{\text{Dầu}} = 78,82 \times 18130,685 = 1429060,592 \text{ kcal/h}$$

- Nhiệt lượng mất mát ra môi trường xung quanh

$$\begin{aligned} Q_{\text{mất mát}} &= 93319,634 + 1,715 \cdot G_{\text{Dầu}} \\ &= 93319,634 + 1,715 \times 18130,685 = 124413,759 \text{ kcal/h} \end{aligned}$$

Bảng 13: Cân bằng nhiệt lượng tại thiết bị phản ứng

Nhiệt lượng đầu vào (kcal/h)		Nhiệt lượng đầu ra (kcal/h)	
Q _{Hỗn hợp khí (C₂H₂, CH₃COOH tinh khiết và tạp chất, N₂, O₂, C₄H₄)}	726694,072	Q _{Hỗn hợp khí sản phẩm (VA, EDA, C₂H₂(dư), CH₃COOH tinh khiết và tạp chất), N₂, O₂, C₄H₄, CH₃CHO và (CH₃)₂CO}	934800,842
Q _{Các phản ứng}	1139698,617	Q _{mất mát}	124413,759
Q _{dầu mang vào}	621882,496	Q _{Dầu mang ra}	1429058,464
Tổng nhiệt lượng vào	2488275,185	Tổng nhiệt lượng ra	2488273,065

III. TÍNH TOÁN THIẾT BỊ CHÍNH

Thiết bị phản ứng là loại thiết bị truyền nhiệt dạng ống chùm có kích thước: (theo IX-323)

- Đường kính ngoài của ống truyền nhiệt là: $d_{ng} = 0.05$ m
- Bề dày của ống truyền nhiệt được chọn là: $\delta_{ống} = 0,002$ m
- Chiều dài của ống truyền nhiệt là: $l_{ống} = 4,0$ m

Do thiết bị làm việc với hỗn hợp nguyên liệu có chứa axit axetic ở nhiệt độ cao nên vật liệu dùng để chế tạo thiết bị phản ứng phải có độ bền với axit axetic và phải chịu được nhiệt độ cao. Do đó theo sổ tay hóa công tập 2 ta chọn vật liệu dùng để chế tạo thiết bị phản ứng là thép Cacbon không gỉ X17H13M2T. Đây là thép có hàm lượng C < 0,1%, Crom < 17%, Niken < 13%, Molipden \approx 2% và Titan không quá $1 \div 1,5\%$.

Do các phản ứng xảy ra trong thiết bị phản ứng đều là phản ứng tỏa nhiệt tác nhân dùng để khống chế nhiệt độ trong thiết bị phản ứng phải được dùng là dầu tải nhiệt với các thông số đã được trình bày ở phần I.

Thiết bị cần phải có kết cấu bù giãn nở bằng cách ghép vào vỏ thiết bị một vành có tính đàn hồi do chênh lệch nhiệt độ giữa ống và vỏ lớn hơn 50°C [I - 50].

1. Bề mặt trao đổi nhiệt của thiết bị phản ứng

$$\text{Ta có:} \quad F = \frac{Q}{K\Delta_{tb}} \text{ m}^2 \quad [I - 46]$$

Trong đó:

- Q là nhiệt lượng trao đổi được tính theo phương trình $Q = G.C. \Delta_{tb}$ kcal/h

- G là khối lượng chất tải nhiệt kg/h
- C là nhiệt dung riêng của các chất tải nhiệt tại nhiệt độ $t^o = \Delta t_b$ kcal/kg.độ
- Δt_b là hiệu số nhiệt độ trung bình giữa hai lưu thể (hay động lực của quá trình) °C

$$\Delta t_b = \frac{\Delta t_1 - \Delta t_n}{2,3 \times \lg \frac{\Delta t_1}{\Delta t_n}} \quad [\text{XII- 193}]$$

- $\Delta t_1, \Delta t_n$: hiệu số nhiệt độ của hai lưu thể (1-lớn, n- nhỏ)
- K là hệ số truyền nhiệt kcal/m².h.độ
- Khối lượng của chất tải nhiệt $G = m_{\text{Dầu}} = 18130,685$ kg/h
- Hiệu số nhiệt độ trung bình giữa hai lưu thể:
Lưu thể nhất là hỗn hợp khí có nhiệt độ đầu vào là $t_{1d} = 170^\circ\text{C}$ và nhiệt độ đầu ra là $t_{1c} = 210^\circ\text{C}$.
Lưu thể thứ hai là dầu tải nhiệt có nhiệt độ đầu vào là $t_{2d} = 70^\circ\text{C}$ và nhiệt độ đầu ra là $t_{2c} = 140^\circ\text{C}$.

Suy ra có:

$$\Delta t_1 = t_{1c} - t_{2d} = 210 - 70 = 140^\circ\text{C}$$

$$\Delta t_n = t_{1d} - t_{2c} = 170 - 140 = 30^\circ\text{C}$$

Từ đó ta có:

$$\Delta t_{tb} = \frac{\Delta t_1 - \Delta t_n}{2,3 \times \lg \frac{\Delta t_1}{\Delta t_n}} = \frac{140 - 30}{2,3 \times \lg \frac{140}{30}} = 71,5^\circ\text{C}$$

Nhiệt dung riêng của dầu tải nhiệt tại nhiệt độ $t^o = 71,5^\circ\text{C}$ là:

C_p (dầu tải nhiệt) = 0,491 kcal/kg.độ

Hệ số truyền nhiệt K tra theo bảng [XIII-220] và ta chọn giá trị $k = 20$ kcal/m².h.độ

Thay các giá trị trên vào công thức tính F ta có:

$$F = \frac{G.C.\Delta t_{tb}}{K.\Delta t_{tb}} = \frac{G.C}{K} = \frac{18130,685 \times 0,491}{20} = 445,108 \text{ m}^2$$

2. Tính đường kính của thiết bị phản ứng

a. Số ống truyền nhiệt trong thiết bị phản ứng và cách bố trí các ống trên mạng ống.

- Số ống truyền nhiệt trong thiết bị phản ứng được tính theo công thức:

$$n = \frac{F}{\pi \times l \times d} \quad [\text{XII-294}]$$

Trong đó

F: là bề mặt trao đổi nhiệt, $F= 445,108 \text{ m}^2$

l: là chiều dài của ống truyền nhiệt, $l=l_{\text{ống}}=4,0\text{m}$ (theo tiêu chuẩn của Nga)

d: đường kính của ống truyền nhiệt, m.

Thay các giá trị vào công thức ta có:

$$n = \frac{445,108}{3,14 \times 4 \times 0,046} = 770,043 \text{ ống}$$

Dựa theo quy chuẩn và chọn theo [I-48], ta có $n= 817$ ống

Vậy số ống truyền nhiệt trong thiết bị phản ứng là 817 ống

- Cách bố trí các ống trên mạng ống
- Các ống được lắp trên mạng ống theo hình 6 cạnh đều bằng cách hàn.
- Số ống trên đường xuyên tâm của hình 6 cạnh đều là $b= 33$

Bước ống (khoảng cách giữa các tâm của 2 ống liền nhau)

Với $t = (1,2 \div 1,5) \times d_{\text{ngoài}}$

Ta chọn $t = 1,2 \times d_{\text{ngoài}} = 1,2 \times 0,05 = 0,06 \text{ m}$.

$t - d_{\text{ngoài}} = 0,06 - 0,05 = 0,01 > 0,006 \text{ m}$ (thỏa mãn) theo [XII- 272]

- Đường kính của thiết bị phản ứng

$D = t \times (b-1) + 4 \cdot d_{\text{ngoài}} = 0,06 \cdot (33-1) + 4 \times 0,05 = 2,12\text{m}$

Vậy ta chọn đường kính của thiết bị phản ứng $D=2\text{m}$

3. Tính chiều cao của thiết bị phản ứng

a. Tính thể tích của thiết bị phản ứng

Theo tài liệu tham khảo [IX-323], vận tốc thể tích (hay lưu lượng riêng) trong thiết bị phản ứng là $\omega = 300 \div 400 \text{ m/h}$

Do thiết bị phản ứng là loại làm việc liên tục nên ta có:

$$\omega = \frac{\Phi_V}{V_r} \text{ m/h} \quad [\text{VII} - 4]$$

Trong đó

- Φ_V là lưu lượng thể tích của khối phản ứng, m^3/h .
- V_r là thể tích của thiết bị phản ứng, m^3/h .

$$\Rightarrow V_r = \frac{\Phi_V}{\omega} \text{ m}^3$$

- Tính Φ_V

Giả sử khối phản ứng chỉ gồm hai cấu tử chính là C_2H_2 và CH_3COOH tinh khiết và các cấu tử đó đều là các chất khí lý tưởng đi vào thiết bị phản ứng ở $170^\circ C$ tương ứng với $443K$. Do đó:

$$\Phi_V = \Phi_V(C_2H_2) + \Phi_V(CH_3COOH), m^3/h$$

Với: $\Phi_V(C_2H_2)$ là lưu lượng thể tích của C_2H_2 , m^3/h

$\Phi_V(CH_3COOH)$ là lưu lượng thể tích của CH_3COOH , m^3/h

Sử dụng phương trình trạng thái của khí lý tưởng để tính thể tích của các chất khí:

$$P \cdot \Phi_{Vi} = nRT \text{ hay } \Phi_{Vi} = \frac{RTn_i}{P}$$

Trong đó:

P là áp suất khí, ở đây $P = 1 \text{ at}$ (do làm việc ở áp suất khí quyển)

n_i là số mol khí, $kmol/h$

R là hằng số, $R = 0,082 \text{ l.at/mol.}^\circ K = 0,082 m^3 \cdot \text{at/kmol.}^\circ K$

T là nhiệt độ tuyệt đối của khí, $^\circ K$, $T = 443^\circ K$

Φ_{Vi} là lưu lượng thể tích của khí, m^3/h

Lượng C_2H_2 đi vào thiết bị phản ứng là:

$$n_{C_2H_2} = \frac{6352,945}{26} = 244,344 \text{ kmol/h}$$

$$\Rightarrow \Phi_V(C_2H_2) = \frac{244,344 \times 0,082 \times 443}{1} = 8876,042 \text{ m}^3/h$$

Lượng CH_3COOH đi vào thiết bị phản ứng là $2920,846 \text{ kg/h}$ tương ứng với:

$$n_{CH_3COOH} = \frac{2920,846}{60} = 48,681 \text{ kmol/h}$$

$$\Rightarrow \Phi_V(CH_3COOH) = \frac{48,681 \times 0,082 \times 443}{1} = 1768,386 \text{ m}^3/h$$

$$\begin{aligned} \text{Do đó: } \Phi_V &= \Phi_V(C_2H_2) + \Phi_V(CH_3COOH) \\ &= 8876,042 + 1768,386 = 10644,428 \text{ m}^3/h \end{aligned}$$

- Do $\omega = 300 \div 400 \text{ m}^3/h$ nên ta chọn $\omega = 400 \text{ m}^3/h$.

Thay các giá trị trên ta có:

$$V_r = \frac{\Phi_V}{\omega} = \frac{10644,428}{400} = 26,611 \text{ m}^3$$

➤ **Vậy thể tích của thiết bị phản ứng là $26,611 \text{ m}^3$**

b. Tính chiều cao của thiết bị phản ứng

Từ công thức tính thể tích của thiết bị:

$$V_r = \frac{\pi \times D^2}{4} H_r \quad \text{m}^3$$

- S_r là diện tích tiết diện ngang của thiết bị phản ứng, m^3
- H_r là chiều cao của thiết bị phản ứng, m
- D là đường kính trong của thiết bị phản ứng, $D=2$ m

Vậy ta có:

$$H_r = \frac{V_r}{(\pi \times D^2)/4} = \frac{26,611}{(3,14 \times 2^2)/4} = 8,475 \text{ m}$$

➤ **Vậy ta có $H_r = 8,5$ m**

4. Tính số ngăn của thiết bị phản ứng

- Tốc độ chảy thực tế của hỗn hợp phản ứng (theo giả thiết ở trên chỉ tính cho hai cấu tử là C_2H_2 và CH_3COOH) được xác định theo công thức:

$$\omega_t = \frac{4 \times \Phi_V}{n \times 3600 \times \pi \times d^2} \quad [\text{XII} - 294]$$

- Φ_V : là lưu lượng thể tích của khối phản ứng, $\Phi_V = 10644,428 \text{ m}^3/\text{h}$
- d : là đường kính trong của ống truyền nhiệt, $d = 0,046$ m
- n : là số ống truyền nhiệt, $n = 817$ ống

Vậy ta có:

$$\omega_t = \frac{4 \times 10644,428}{817 \times 3600 \times 3,14 \times 0,046^2} = 2,179 \text{ m/s}$$

Tốc độ chảy giả thiết được tính theo công thức : $\omega_{gt} = \frac{Re \cdot \mu}{d \cdot \rho}$ [XII – 294]

Trong đó:

- Re là tốc độ chảy giả thiết, do quá trình cấp nhiệt tốt nhất ở chế độ xoáy với giá trị $Re > 10^4$, nên ta chọn $Re = 3 \cdot 10^4$ [XIII – 294]
- μ là độ nhớt của khối phản ứng tại nhiệt độ trung bình ($\Delta_{tb} = 71,5^\circ\text{C}$), N.s/m^2 và được xác định theo công thức:

$$\frac{M_{hh}}{\mu} = \frac{M_1 \cdot m_1}{\mu_1} = \frac{M_2 \cdot m_2}{\mu_2} \quad [\text{I} - 85]$$

Với:

- m_1, m_2 là phần thể tích của C_2H_2 và CH_3COOH trong hỗn hợp

$$\text{Do} \quad \Phi_V = 10644,428 \text{ m}^3/\text{h}$$

$$\Phi_V(\text{C}_2\text{H}_2) = 8876,042 \text{ m}^3/\text{h}$$

$$\Phi_V(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1768,386 \text{ m}^3/\text{h}$$

Nên ta có:

$$m_1 = \frac{\Phi_V(C_2H_2)}{\Phi_V} = \frac{8876,042}{10644,428} = 0,834$$

$$m_2 = 1 - 0,834 = 0,116$$

- μ_1, μ_2 là độ nhớt của C_2H_2 và CH_3COOH trong hỗn hợp, N.s/m²

Sử dụng toán đồ sổ tay hóa công I tra độ nhớt của C_2H_2 và CH_3COOH tại nhiệt độ $\Delta t_{tb} = 71,5$ °C ta có

$$\mu_1 = 0,0115.10^{-3} \text{ N.s/m}^2$$

$$\mu_2 = 0,0087.10^{-3} \text{ N.s/m}^2$$

- M_{hh}, M_1, M_2 là trọng lượng phân tử của hỗn hợp C_2H_2 và CH_3COOH tương ứng:

$$M_1 = 26 \text{ kg/kmol}$$

$$M_2 = 60 \text{ kg/kmol}$$

$$M_{hh} = m_1.M_1 + m_2.M_2 = 0,834 \times 26 + 0,116 \times 60 = 31,644 \text{ kg/kmol}$$

Thay các giá trị này vào các phương trình trên ta được:

$$\frac{31,644}{\mu} = \frac{0,834 \times 26}{0,0115.10^{-3}} + \frac{0,116 \times 60}{0,0087.10^{-3}}$$

$$\mu = 0,0104.10^{-3} \text{ N.s/m}^2$$

- ρ là khối lượng riêng trung bình của khối phản ứng, kg/m³. Được xác định theo công thức:

$$\rho = \frac{G}{V} \text{ kg/m}^3$$

Trong đó

$$G = G_{C_2H_2} + G_{CH_3COOH \text{ tinh khiết}} = 6352,945 + 2920,846 = 9273,791 \text{ kg/h}$$

$$V = \Phi_V = 10644,428 \text{ m}^3/\text{h}$$

$$\Rightarrow \rho = \frac{G}{V} = \frac{9273,791}{10644,428} = 0,871 \text{ kg/m}^3$$

- d là đường kính trong ống truyền nhiệt, $d = 0,046$ m

Thay các giá trị trên vào công thức ω_{gt} ta có:

$$\omega_{gt} = \frac{Re.\mu}{d.\rho} = \frac{3.10^4 \times 0,0104.10^{-3}}{0,046 \times 0,871} = 7,787 \text{ m/s}$$

Do ω_{gt}/ω_t quá lớn vì:

$$\frac{\omega_{gt} - \omega_t}{\omega_{gt}} = \frac{7,787 - 2,179}{7,787} = 0,72 > 5\%$$

Vậy số ngăn của thiết bị phản ứng là:

$$N = \frac{\omega_{gt}}{\omega_t} = \frac{7,787}{2,179} = 3,574 \text{ ngấn}$$

Theo quy chuẩn [XII – 296] ta có $N = 4$ ngấn.

5. Tính bề dày của thân thiết bị phản ứng

Dựa vào đường kính trong $D = 2\text{m}$ của thiết bị phản ứng và theo sổ tay hóa công 2 thì thân thiết bị phản ứng là than hình trụ hàn.

Khi chế tạo loại này ta cần chú ý:

- Đảm bảo đường kính hàn càng ngắn càng tốt
- Chỉ hàn giáp nối
- Bố trí các đường hàn dọc (ở các đoạn than riêng biệt lân cận) cách nhau ít nhất 100 mm.
- Bố trí mối hàn ở vị trí dễ quan sát
- Không khoan lỗ qua mối hàn

Do thiết bị phản ứng làm việc dưới áp suất khí quyển nên ta có thể coi thiết bị không chịu ảnh hưởng của áp suất ngoài. Do đó bề dày than hình trụ của thiết bị phản ứng được xác định theo công thức:

$$\delta_{\text{thân thiết bị}} = \frac{D.P}{2.[\delta].\varphi - P} + C, \quad (\text{m}) \quad [\text{I-360}]$$

Trong đó:

- D là đường kính trong của thiết bị phản ứng, $D = 2\text{m}$
- P là áp suất làm việc của thiết bị, thiết bị làm việc dưới áp suất khí quyển nên ta có $P = 1\text{at} = 9,81.10^4 \text{ N/m}^2$
- $[\delta]$ là ứng suất cho phép, N/m^2

$$[\delta] = \frac{\delta_k}{n_k} \cdot \eta \quad \text{và} \quad [\delta] = \frac{\delta_c}{n_c} \cdot \eta \quad [\text{I-355}]$$

Với:

- η là hệ số điều chỉnh, theo sổ tay hóa công 2 ta chọn $\eta = 1,0$
- n_k là hệ số an toàn theo giới hạn bền, theo sổ tay hóa công 2, chọn $n_k = 2,6$
- n_c là hệ số an toàn theo giới hạn chảy, theo sổ tay hóa công 2 ta chọn $n_c = 1,5$
- δ_k là giới hạn bền khi kéo, do thân thiết bị được chế tạo bằng thép không gỉ X17H13M2T nên theo sổ tay hóa công 2 ta có $\delta_k = 540.10^6 \text{ N/m}^2$
- δ_c là giới hạn bền chảy, theo sổ tay hóa công 2 ta có $\delta_c = 220.10^6 \text{ N/m}^2$

$$\Rightarrow [\delta] = \frac{\delta_k}{n_k} \cdot \eta = \frac{540.10^6}{2,6} \times 1,0 = 207,69.10^6 \text{ N/m}^2$$

$$\Rightarrow [\delta] = \frac{\delta_c}{n_c} \cdot \eta = \frac{220 \cdot 10^6}{1,5} \times 1,0 = 146,67 \cdot 10^6 \text{ N/m}^2$$

So sánh hai giá trị và theo sổ tay hóa công 2 ta chọn giá trị nhỏ hơn

$$[\delta] = 146,67 \cdot 10^6 \text{ N/m}^2$$

φ là hệ số bền của thành hình trụ theo phương dọc. $\varphi = 0,95$

C là tổng số bổ sung do ăn mòn, bào mòn và dung sai về chiều dài, m

$$C = C_1 + C_2 + C_3 \quad [I-365]$$

- C_1 là bổ sung do ăn mòn, chọn $C_1 = 1 \text{ mm}$
 - C_2 là đại lượng bổ sung do hao mòn, coi $C_2 = 0$ do nguyên liệu không chứa các hạt rắn.
 - C_3 là đại lượng bổ sung do dung sai về chiều dày, chọn $C_3 = 0,8 \text{ mm}$
- $$\Rightarrow C = C_1 + C_2 + C_3 = 1 + 0 + 0,8 = 1,8 \text{ mm} = 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ m}$$

Do: $\frac{[\sigma]}{P} \cdot \varphi = \frac{145,67 \cdot 10^6}{9,81 \cdot 10^4} \times 0,95 = 1420,350 > 50$ nên ta có thể bỏ qua đại lượng

P ở mẫu số khi tính $\delta_{\text{thân thiết bị}}$.

Vậy ta có: $\delta_{\text{thân thiết bị}} = \frac{2 \times 9,81 \cdot 10^4}{2 \times 146,67 \cdot 10^6 \times 0,95} + 1,8 \cdot 10^{-3} = 7,041 \cdot 10^{-4} \text{ m}$

Chọn giá trị $\delta_{\text{thân thiết bị}} = 10 \text{ mm}$

- Tiến hành kiểm tra ứng suất của thành thiết bị theo áp suất thử (dùng nước) và giá trị của bề dày thân thiết bị.

Theo tập sổ tay hóa công 2 thì áp suất thử được xác định theo công thức:

$$P_o = P_{\text{th}} + P_1, \text{ N/m}^2$$

Với P_{th} là áp suất thủy lực, N/m^2

$$P_{\text{th}} = P_{\text{làm việc}} + 0,1 = 9,81 \cdot 10^4 + 0,1 \cdot 10^6 = 0,1981 \cdot 10^6 \text{ N/m}^2 \quad [I]$$

- P_1 là áp suất thủy lực của nước, N/m^2
- $P_1 = g \cdot \rho_1 \cdot H_1 \text{ N/m}^2$
- g : là gia tốc trọng trường, $g = 9,81 \text{ m/s}^2$
- ρ_1 : khối lượng riêng của nước, $\rho_1 = 1000 \text{ kg/m}^3$
- H_1 : chiều cao cột chất lỏng, cũng chính là chiều cao của thiết bị ,
 $H_1 = 8,5 \text{ m}$

$$\blacksquare P_1 = 9,81 \times 1000 \times 8,5 = 0,083385 \cdot 10^6 \text{ N/m}^2$$

Vậy $P_o = P_{\text{th}} + P_1 = (0,1981 \cdot 10^6 + 0,083385 \cdot 10^6) = 0,281485 \cdot 10^6 \text{ N/m}^2$

Kiểm tra áp suất của thành thiết bị theo áp suất thử:

$$\delta = \frac{[D + (\delta_{tb} - C)] \times P_o}{2 \times (\delta_{tb} - C) \times \varphi} < \frac{\delta_c}{1,2}$$

Trong đó:

- D là đường kính trong của thiết bị, D=2m
- δ_{tb} là bề dày vừa chọn của thiết bị, $\delta_{tb} = 220.10^6 \text{ N/m}^2$

Thay vào công thức ta được:

$$\delta = \frac{[2+(10^{-2}-1,8.10^{-3})] \times 0,281485.10^6}{2 \times (10^{-2}-1,8.10^{-3}) \times 0,95} = 36,28229634.10^6 < \frac{220.10^6}{1,2} \quad [I-365]$$

Điều này luôn thỏa mãn. Do đó giá trị bề dày vừa chọn là thích hợp.

Vậy bề dày của thân thiết bị là $\delta_{\text{thân thiết bị}} = 10 \text{ mm}$

6. Tính đáy và nắp thiết bị

Để đơn giản ta coi đáy và nắp thiết bị là như nhau. Chọn đáy và nắp là Elip có gờ. Đáy và nắp thiết bị cũng được làm từ vật liệu cùng loại với thân thiết bị là loại carbon không gỉ X17H13M2T.

Chiều dày S của đáy và nắp làm việc chịu áp suất khí quyển được tính theo công thức:

$$S = \frac{D_t \times P}{3,8[\sigma_k] \times K \times \varphi_h - P} \times \frac{D_t}{2h_b} + C \quad (\text{m}) \quad [I]$$

Trong đó :

- h_b là chiều cao phần lồi của đáy và nắp, m
- φ_h là hệ số bền của môi hàn hướng tâm, $\varphi_h = 0,95$
- K là hệ số không thứ nguyên, được xác định như sau:

$$K = 1 - d/D_1$$

Với: d là đường kính của lỗ (tức kích thước lớn nhất của lỗ không phải hình tròn), $d = 400\text{mm} = 0,4\text{m}$

D_1 là đường kính trong của đáy và nắp, $D_1 = 2\text{m}$

$$K = 1 - 0,4/2 = 0,8$$

$$V\text{i} \quad \frac{\sigma_k}{P} \cdot K \cdot \varphi_h = \frac{146,67.10^6}{1.10^5} \times 0,8 \times 0,95 = 1114,692 > 50$$

Nên ta bỏ qua đại lượng P ở mẫu khi tính bề dày S

$$\begin{aligned} S &= \frac{D_t \times P}{3,8[\sigma_k] \times K \times \varphi_h - P} \times \frac{D_t}{2h_b} + C \\ &= \frac{2.10^5}{3,8 \times 146,67.10^6 \times 0,8 \times 0,95} + C = 0,000434 + C \end{aligned}$$

Đại lượng bổ sung C khi S-C= 0,434mm < 10mm

Do đó, ta thêm 2mm so với giá trị C tính được ở trên thấp

$$C = (1,8 + 2) \cdot 10^{-3} = 3,8 \cdot 10^{-3} \text{ m}$$

Vậy $S = 0,00434 + 0,0038 = 0,0042 \text{ m} = 4,2 \text{ mm}$

Quy chuẩn, ta có S= 6mm

$$H_b \geq 0,25 D_t, \text{ chọn } h_b = 0,7 \text{ m}$$

Chiều cao của gờ: $h > 2.S$, ta chọn $h = 0,05 \text{ m}$ (do $h > 25 \text{ mm}$)

7. Tính đường kính của ống dẫn

Áp dụng công thức:
$$D = \sqrt{\frac{V}{0,785 \cdot \omega}} \quad (*)$$

Trong đó: V là lưu lượng thể tích, m^3/s

ω là tốc độ của hỗn hợp khí, m/s

a. Tính đường kính ống dẫn nguyên liệu D_1 và ống dẫn sản phẩm D_2

Để đơn giản ta có thể coi đường kính của hai ống dẫn trên bằng nhau.

$$D_1 = D_2 = \sqrt{\frac{V_1}{0,785 \cdot \omega_1}}$$

Trong đó: V_1 là lưu lượng hỗn hợp khí nguyên liệu gồm C_2H_2 và CH_3COOH .

$$V_1 = \varphi_v = 10644,428 \text{ m}^3/\text{h} = 2,957 \text{ m}^3/\text{s}$$

ω_1 là tốc độ của hỗn hợp khí vào thiết bị phản ứng, chọn $\omega_1 = 20 \text{ m/s}$

Vậy đường kính của ống dẫn nguyên liệu và ống dẫn sản phẩm là:

$$D_1 = D_2 = \sqrt{\frac{2,957}{0,785 \cdot 20}} = 434 \text{ mm}$$

Theo quy chuẩn ta chọn $D_1 = D_2 = 400 \text{ mm}$

b. Đường kính của ống dẫn dầu tải nhiệt

$$V_d = \frac{G_d}{\rho_d} = \frac{18130,685}{900 \cdot 3600} = 0,056 \text{ m}^3/\text{s}$$

Vận tốc của dầu chọn $\omega = 1 \text{ m/s}$

Thay các giá trị trên vào công thức (*) ta được:

$$D_3 = \sqrt{\frac{0,056}{0,785 \cdot 1}} = 0,267 \text{ m} = 267 \text{ mm}$$

Quy chuẩn ta có: $D_3 = 300 \text{ mm}$

8. Chọn mặt bích**a. Chọn mặt bích nối để nối đáy và nắp vào thân thiết bị**

Dựa vào đường kính trong và áp suất làm việc của thiết bị, theo sổ tay hóa công 2 ta chọn mặt bích như sau:

Bảng 14: Kích thước nối đáy, nắp vào thân thiết bị

$P_y \cdot 10^6$ N/m ²	Đường kính thiết bị	Kích thước nối						Kiểu bích	
		D_t	D	D_b	D_1	D_o	Bu lông		
							d_b	Z	l h
		mm						cái	mm
0,1	2000	2141	2090	2060	2015	M20	44	32	

b. Chọn bích cho ống nối dẫn sản phẩm và nguyên liệu**Bảng 15: Kích thước nối của ống dẫn sản phẩm và nguyên liệu**

$P_y \cdot 10^6$ N/m ²	Đường kính ống nối	Kích thước bích						Kiểu bích	
		D_y	D_n	D	D_δ	D_1	Bu lông		
							d_b	Z	l h
		mm						cái	mm
0,25	400	426	535	495	465	M20	16	22	

c. Chọn bích cho ống nối dẫn dầu tải nhiệt**Bảng 16: Kích thước nối của ống dẫn dầu tải nhiệt**

$P_y \cdot 10^6$ N/m ²	Đường kính ống nối	Kích thước bích						Kiểu bích	
		D_y	D_n	D	D_δ	D_1	Bu lông		
							d_b	Z	l h
		mm						cái	mm
0,25	300	325	435	395	365	M20	12	22	

9. Tính chân đỡ và tai treo**a. Tính toán khối lượng và trọng lượng của thiết bị**

Khối lượng và thiết bị phân hình trụ được tính theo công thức sau:

$$M_{tb} = \frac{\pi}{4} \times (D_n^2 - D_t^2) \times H \times \rho_{tb} \quad (\text{kg}) \quad [I]$$

Trong đó:

- D_n là đường kính ngoài của thân hình trụ thiết bị, $D_n = 2,02 \text{ m}$
- D_t là đường kính trong của thân hình trụ thiết bị, $D_t = 2 \text{ m}$
- H là chiều cao của hình trụ thiết bị, $H = 8,5 \text{ m}$
- ρ_{tb} là khối lượng riêng của vật liệu làm thiết bị, kg/m^3

Theo cuốn sổ tay hóa công 2 ta có: $\rho_{tb} = 7,85 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$

Thay các giá trị này vào công thức trên ta được:

$$M_{tb} = \frac{3,14}{4} \times (2,02^2 - 2^2) \times 8,5 \times 7,85 \cdot 10^3 = 42112,82 \text{ kg}$$

Trọng lượng của thân thiết bị là:

$$P_{tb} = M_{tb} \times g = 42112,82 \times 9,81 = 413126,73 \text{ N}$$

❖ Tính phần đáy và nắp thiết bị

Ta có chiều dày của đáy và nắp là $S = 6 \text{ mm}$. Tra bảng XIII.1.1 cuốn sổ tay hóa công 2 ta được khối lượng của đáy và nắp là: $M_{Đ+N} = 1848 \text{ kg}$

Vậy trọng lượng của đáy và nắp thiết bị là:

$$P_{Đ+N} = M_{Đ+N} \times g = 1848 \times 9,81 = 18128,88 \text{ N}$$

b. Tính khối lượng và trọng lượng bích

Để nối phần thân thiết bị với đáy và nắp ta cần 2 cặp bích. Khối lượng hai cặp bích được xác định như sau:

$$\begin{aligned} M_{b(Đ+N)} &= 4 \cdot \frac{\pi}{4} \times (D_n^2 - D_o^2) \times h \times \rho_{tb} \\ &= 3,14 \times (2,141^2 - 2,015^2) \times 0,04 \times 7,85 \cdot 10^3 = 516,30 \text{ kg} \end{aligned}$$

Để nối các ống dẫn với thiết bị ta cần 4 cặp bích. Hai cặp nối ống dẫn hỗn hợp dầu và ống dẫn sản phẩm. Còn hai cặp bích nối ống dẫn dầu làm mát vào và ống dẫn dầu làm mát ra.

$$\begin{aligned} M_{b(HH+SP)} &= 4 \cdot \frac{\pi}{4} \times (D^2 - D_n^2) \times h \times \rho_{tb} \\ &= 3,14 \times (0,535^2 - 0,426^2) \times 0,022 \times 7,85 \cdot 10^3 = 58,80 \text{ kg} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} M_{b(dầu)} &= 4 \cdot \frac{\pi}{4} \times (D^2 - D_n^2) \times h \times \rho_{tb} \\ &= 3,14 \times (0,435^2 - 0,325^2) \times 0,022 \times 7,85 \cdot 10^3 = 45,33 \text{ kg} \end{aligned}$$

Như vậy tổng khối lượng của bích trên toàn thiết bị là:

$$M_{\text{bích}} = 516,30 + 58,80 + 45,33 = 620,43 \text{ kg}$$

Vậy trọng lượng của của bích sẽ là:

$$P_{\text{bích}} = 620,43 \times 9,81 = 6086,418 \text{ N}$$

c. Khối lượng và trọng lượng của ống chùm

Khối lượng ống chùm được xác định theo công thức:

$$M_{\text{ống}} = \frac{\pi}{4} \times (D_n^2 - D_t^2) \times H \times \rho_t \quad (\text{kg}) \quad [\text{I}]$$

Trong đó:

- D_n : Đường kính ngoài của ống, $D_n = 0,054 \text{ m}$
- D_t : Đường kính trong của ống, $D_t = 0,05 \text{ m}$
- H : Chiều cao của ống, $H = 4 \text{ m}$

ρ_t : Khối lượng riêng của vật liệu làm ống, chọn $\rho_t = 7,85 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$

Thay lần lượt các giá trị vào công thức trên ta được:

$$M_{\text{ống}} = \frac{3,14}{4} \times (0,054^2 - 0,05^2) \times 4 \times 7,85 \cdot 10^3 = 10,254 \text{ kg}$$

Vậy với tổng số ống truyền nhiệt trong thiết bị phản ứng $n = 817$ ống thì khối lượng của nó sẽ là:

$$M_{\text{ống chùm}} = 10,254 \times 817 = 8377,517 \text{ kg}$$

Trọng lượng của ống chùm sẽ là:

$$P_{\text{ống}} = 8377,518 \times 9,81 = 82183,451 \text{ N}$$

d. Tính khối lượng và trọng lượng của dầu

Như đã tính ở phần trên ta có khối lượng của dầu tải nhiệt là:

$$G_{\text{Dầu}} = 18130,685 \text{ kg}$$

Vậy trọng lượng của dầu sẽ là:

$$P_{\text{Dầu}} = 18130,685 \times 9,81 = 177862,02 \text{ N}$$

➤ **Tổng trọng lượng của toàn bộ thiết bị là:**

$$\begin{aligned} P &= P_{\text{tb}} + P_{\text{Đ+N}} + P_{\text{bích}} + P_{\text{ống}} + P_{\text{Dầu}} \\ &= 413126,73 + 18128,88 + 6086,418 + 82183,451 + 177862,02 \\ &= 697387,499 \text{ N} \approx 0,697 \cdot 10^6 \text{ N} \end{aligned}$$

Dựa vào bảng XIII.36, sổ tay hóa công II ta chọn 4 chân đỡ có kích thước như sau:

Bảng 17: Bảng kích thước chân đỡ

Tải trọng cho phép trên bề mặt đỡ $q \cdot 10^6, N/m^2$	L	B	B ₁	B ₂	H	h	S	l	d
mm									
0,78	260	200	225	330	400	225	16	100	27

Các thông số về thiết bị phản ứng

- Thiết bị phản ứng là loại thiết bị trao đổi nhiệt dạng ống chùm được chế tạo bằng thép Cacbon không gỉ X17H13M2T
- Thiết bị có kết cấu bù giãn nở bằng cách ghép vào vỏ thiết bị một vành có tính đàn hồi
- Thiết bị có:
 - + Đường kính là $D = 2m$
 - + Chiều cao $H_r = 8,5 m$
 - + Bề dày thiết bị $\delta_{thiết\ bị} = 10 mm$
 - + Số ống chuyên nhiệt là $n = 817$ ống với đường kính ngoài của mỗi ống là $d_{ng} = 0,05 m$, bề dày của ống là $\delta_{ống} = 0,002 m$, chiều dài ống là $l_{ống} = 4 m$. Các ống được lắp đặt trên mạng ống theo hình 6 cạnh đều bằng cách hàn.
 - + Số ngăn là $N = 4$ ngăn.

KẾT LUẬN

Sau khi hoàn thành đề tài khóa luận tốt nghiệp “ Thiết kế dây chuyền công nghệ sản xuất vinyl axetat từ C_2H_2 và CH_3COOH trong pha khí “ với công suất 25.000 tấn/năm. Em đã rút ra được một số kết luận sau:

- Vinyl hóa là một quá trình quan trọng trong quá trình tổng hợp chất trung gian. Phục vụ cho việc tổng hợp ra các sản phẩm hữu cơ cuối cùng có giá trị cao phục vụ cho đời sống.

- Vinyl axetat là một monome có vai trò rất quan trọng trong nền công nghiệp hóa học hiện đại, đặc biệt là công nghiệp chất dẻo và sợi tổng hợp, sản xuất sơn, keo dán có độ bền cao. Tạo ra các sản phẩm có khả năng phân hủy sinh học thân thiện với môi trường thay thế được các sản phẩm đi từ polyme truyền thống.

- Nguyên liệu chính dùng trong quá trình tổng hợp vinyl axetat là axetylen và axit axetic. Đây đều là những chất dễ cháy nổ và độc hại. Chính vì thế ta phải luôn đảm bảo yêu cầu nghiêm ngặt về công tác phòng cháy chữa cháy cũng như vệ sinh môi trường.

- Từ lâu công nghệ sản xuất vinyl axetat đã được ứng dụng vào trong sản xuất bởi các hãng khác nhau trên thế giới. Tuy mỗi dây chuyền công nghệ của từng hãng đều có những ưu nhược điểm khác nhau, nhưng nhìn chung thì chế độ công nghệ của tất cả các dây chuyền đều phụ thuộc vào các yếu tố sau:

- Nhiệt độ phản ứng
- Loại xúc tác dùng trong quá trình
- Tỷ lệ của các cấu tử trong hỗn hợp nguyên liệu đầu vào

Tóm lại việc lựa chọn một dây chuyền công nghệ hợp lý phải dựa vào từng điều kiện cụ thể của mỗi vùng, mỗi quốc gia. Hiện nay, xu thế hàng đầu để lựa chọn và xây dựng một nhà máy sản xuất vinyl axetat là phải dựa vào hiệu suất thu được vinyl axetat và các vấn đề về môi trường.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- I. Sổ tay quá trình và công nghệ hóa chất, tập 1, 2 Bộ môn quá trình thiết bị và công nghệ hóa học, trường đại học Bách Khoa Hà Nội.
- II. Tổng hợp hữu cơ cơ bản, tập 1,2, trường đại học Bách Khoa Hà Nội 1986.
- III. Phan Minh Tân , Tổng hợp hữu cơ hóa dầu , tập 1, Trường đại học Bách Khoa thành phố Hồ Chí Minh 1994.
- IV. Kỹ thuật sản xuất chất dẻo, tập 1, Trường đại học bách khoa Hà Nội.
- V. Hóa học và tổng hợp hữu cơ, Trường đại học Bách Khoa Hà Nội, 1974.
- VI. Sổ tay tóm tắt kỹ sư hóa chất, Vương Đình Nhân, 1961.
- VII. Thiết bị phản ứng tổng hợp các hợp chất hữu cơ, Trần Công Khanh Đại học Bách Khoa Hà Nội, 1986.
- VIII. Hóa học hữu cơ, tập 2, Hoàng Trọng Yên, Nguyễn Đăng Quang, 1996.
- IX. Encyclopedice of chemical Technology, Vol 5, 8, 14, 15, 21.
- X. Ulmann's Encyclopedia of Industrial chemistry, Vol A₁, A₅, A₉, A₂₂, A₂₇.
- XI. Petro chemical processes, Vol A₂ Alain Chauvel, Gilles Lefe brre.
- XII. Tính toán quá trình thiết bị trong công nghiệp hóa chất và thực phẩm, tập 2, Nguyễn Bin, Nhà xuất bản khoa học và kỹ thuật 2001
- XIII. Sổ tay hóa lý, Bộ môn hóa lý, Trường đại học Bách Khoa Hà Nội.
- XIV. Hóa hữu cơ, tập 2, Hoàng Trọng Yên.