

1 СТИСЛИЙ АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД З ОБҐРУНТУВАННЯМ МЕТОДУ ВИРОБНИЦТВА

1.1 Основні методи виробництва оцтової кислоти

Всі методи виробництва оцтової кислоти можна розділити на три групи:

- лісохімічні;
- біохімічні;
- синтетичні.

До порівняно недавнього часу головним джерелом виробництва оцтової кислоти була лісохімічна промисловість (оцтову кислоту отримували сухою перегонкою деревини). Невелика кількість харчової оцтової кислоти утворюються при бродінні розбавлених розчинів етилового спирту. Біохімічний метод використовується виключно для виробництва натурального харчового оцту. В даний час оцтову кислоту виробляють переважно синтетично [1].

Одержання оцтової кислоти окисленням ацетальдегіду

Процес отримання оцтової кислоти окисленням ацетальдегіду розроблено фірмою Shawinigan (США). Окислення проводиться киснем (іноді використовується також кисень повітря, або кисень, збагачений киснем) в колонах, футерованих алюмінієм, при 50–70 °С і тиску до 0,7 МПа. В якості середовища, в якому відбувається окиснення, використовується оцтова кислота, вмістом основної речовини не менше 98%. Підвищений тиск сприяє підтримці необхідної концентрації альдегіду в рідкій фазі і збільшенню надійності роботи конденсаційної системи. В якості каталізатора використовується ацетат марганцю.

Процес окислення протікає через стадію утворення надоцтової кислоти, і каталізатор відіграє активну роль в запобіганні її накопичення в значних кількостях.

Основними побічними продуктами окислення ацетальдегіду є метилацетат, формальдегід, мурашина кислота, ацетон, діацетил, етилідендіацетат. Це вимагає ретельного очищення товарного продукту від домішок.

У разі окислення ацетальдегіду з використанням складних каталізаторів Co–Cu, Mn–Cu і в присутності водовідвідних агентів (диізопропіловий ефір, етилацетат тощо) одночасно з оцтовою кислотою утворюється оцтовий ангідрид.

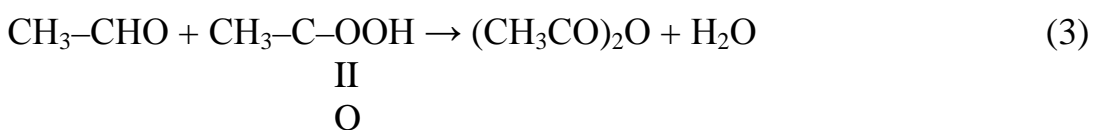
Окислення ацетальдегіду молекулярним киснем представляє гомогенну каталітичну реакцію, що протікає в рідкій фазі і виражається загальним рівнянням:



Реакція протікає за ланцюговим механізмом через стадію утворення надоцтової кислоти:



Надоцтова кислота, що є сильним окиснювачем, окисляє ацетальдегід до оцтового ангідриду:



Оцтовий ангідрид при достатній кількості води гідролізується до оцтової кислоти:



Таким чином, в системі завжди співіснують оцтова кислота, оцтовий ангідрид і вода.

Технологічний процес виробництва оцтової кислоти окисленням ацетальдегіду, представлений на рис. 1.1, складається з трьох послідовних стадій:

- 1) окислення ацетальдегіду,
- 2) виділення непрореагованого ацетальдегіду з паро-газу,
- 3) виділення оцтової кислоти з реакційної суміші і її очищення.

Основний апарат технологічної схеми – окислювальна колона. Вона являє циліндр з розширеною верхньою частиною, що грає роль бризковловлювача, висотою 12 м і діаметром 1 м. Колона виготовлена з алюмінію або хромонікелевої сталі, мало схильних до корозії в оцтовокислому середовищі. Всередині колона має полки, між якими розміщені змієвикові холодильники для відводу реакційного тепла і кілька труб для подачі кисню.

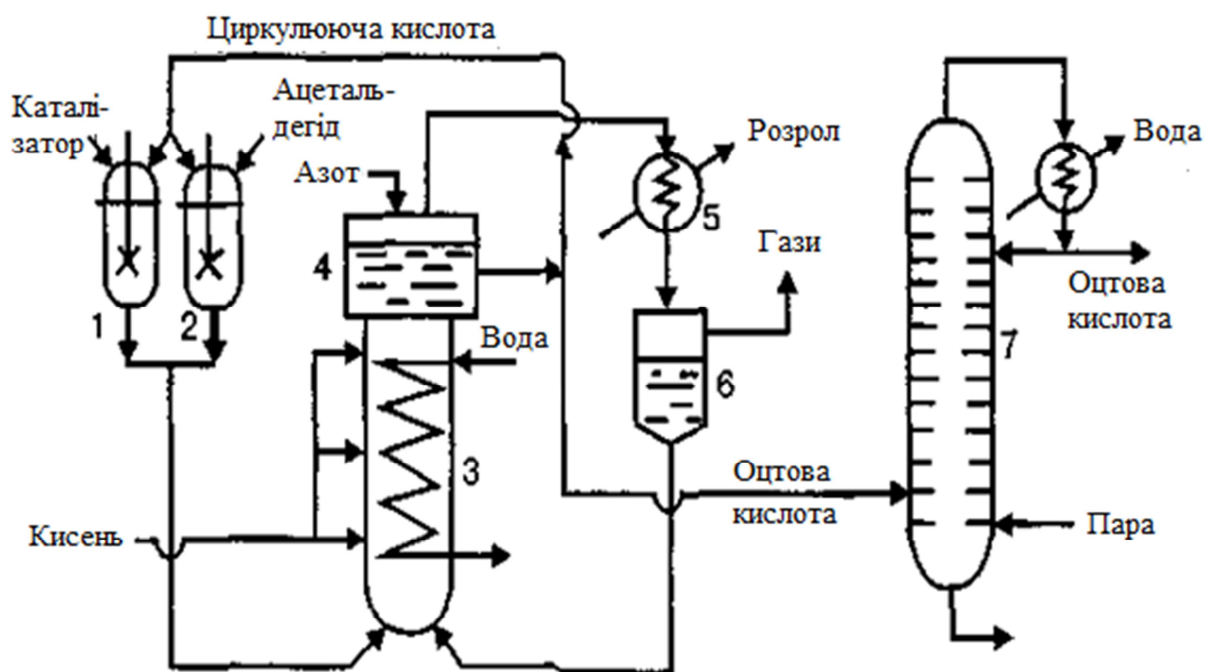
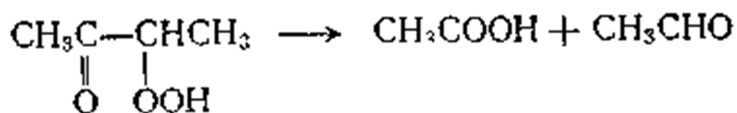


Рисунок 1.1 – Технологічна схема виробництва оцтової кислоти окисленням ацетальдегіду

- 1 – змішувач каталізаторного розчину, 2 – змішувач розчину ацетальдегіду, 3 – окислювальна колона (реактор), 4 – бризковловлювач, 5 – розсольний конденсатор, 6 – сепаратор рідини і газу, 7 – колона ректифікації



(8)

З метою скорочення індукційного періоду окислення спочатку процес проводився в присутності солей металів змінної валентності (СО, Ni та ін.), Останнім часом частіше це досягається за рахунок часткового повернення продуктів окислення.

Енергія активації при гомогеннокаталітичному окисленні вуглеводнів в рідкій фазі становить 50–81 кДж/моль проти 105–147 кДж/моль при термічному або ініційованому окисленні.

Сировиною для отримання оцтової кислоти є 96%-ий бутан, що виділяється з бутан-бутенової фракції. Домішка ізобутану сприяє збільшенню виходу малоцінних продуктів – ацетону і метилацетату; при наявності ненасичених вуглеводнів значно знижується вихід оцтової кислоти за рахунок утворення глікольдіацетатів і зростання кількості продуктів повного окислення.

Окислення н-бутану проводиться при 140–170 °С і 5,1 МПа, масовому співвідношенні свіжий н-бутан : зворотній н-бутан : повітря 1 : 1,5–2 : 10–12 і подачі зі зворотним н-бутаном продуктів окислення в кількості близько 10% (мас.) від сумарної кількості н-бутану.

Технологічна схема рідкофазного окислення н-бутану представлена на рис.1.2.

З 1 т н-бутану при окисленні утворюється понад 1,6 т корисних кисневмісних продуктів, в тому числі 872 кг оцтової кислоти і 190 кг метилетилкетону.

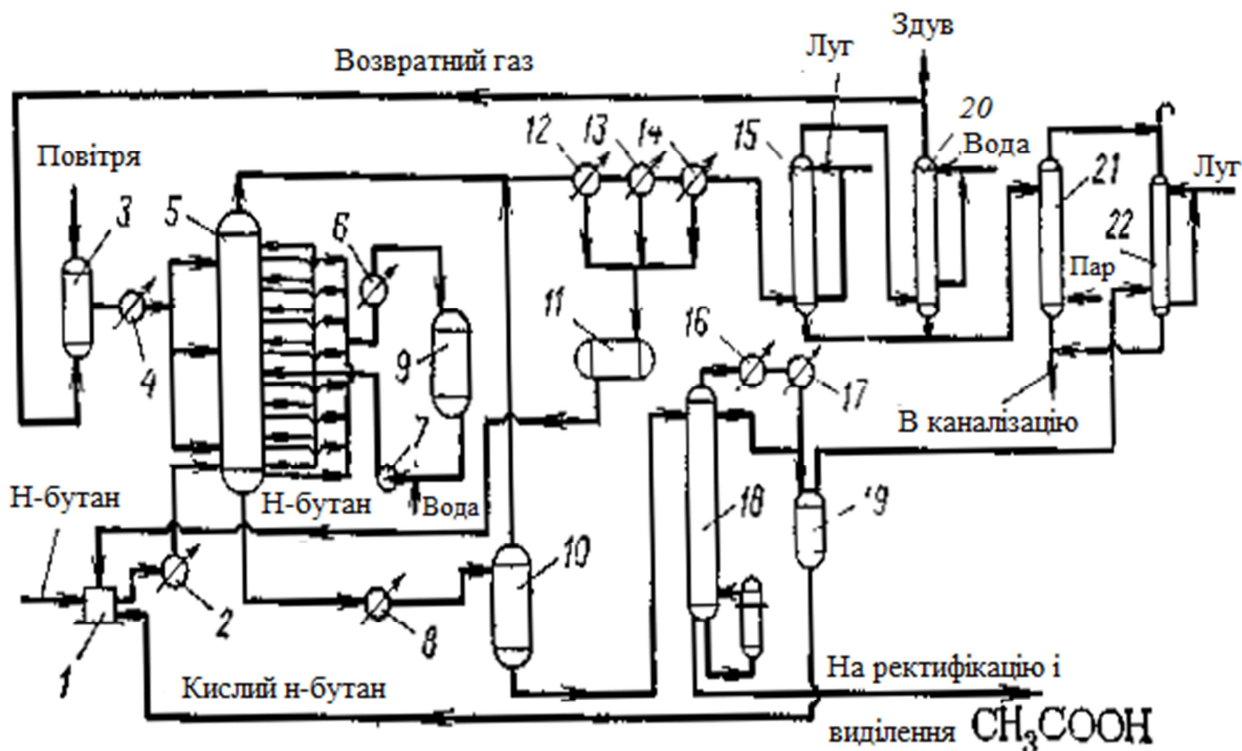


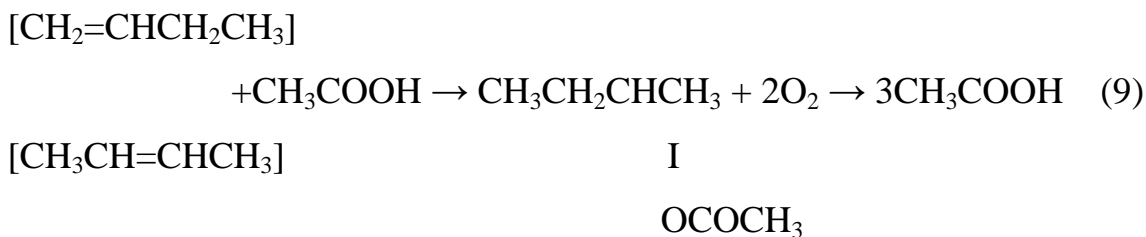
Рисунок 1.2 – Технологічна схема рідкофазного окислення н-бутану
 1,3 – змішувачі; 2,4 – підігрівачі; 5 – реактор окислення; 6,8 – холодильники; 7 – насос для перегрітої води; 9 – збірник перегрітої води; 10,19 – газосепаратори; 11 – збірник циркуляційного н-бутану; 12,13,14,16,17 – холодильники-конденсатори; 15,20,22 – скрубери; 18 – дебутанізатор; 21 – відпарна колона

Основними перевагами процесу є одностадійність і безперервність, дешевизна вуглеводневої сировини і окиснювача. До недоліків слід віднести високу корозійність середовища і утворення побічних продуктів [3].

Виробництво оцтової кислоти окисненням н-бутенів

В останні роки в промисловості здійснено окислення н-бутенів в оцтову кислоту. Процес розроблений фірмою Bayer і відрізняється високою селективністю. Селективність окислення досягається шляхом ослаблення центральної зв'язку бутенового ланцюжка при перетворенні суміші н-бутенів у втор-бутилацетат. При окислювальному крекінгу втор-бутилацетату

утворюється три молекули оцтової кислоти, одна з яких повертається в цикл для утворення ацетату:



Сировиною для такого процесу служить суміш н-бутенів. З фракції C₄ газів піролізу витягують (зазвичай екстракцією) бутадієн і 2-метилпропіл. Залишок складається з н-бутен (~80%) і н-бутану (20%). При безпосередньому окисленні цієї фракції виходить складна суміш продуктів, що містить багато смолистих речовин. Перетворення н-бутенів у втор-бутилацетат створює умови для переважного утворення оцтової кислоти.

Бутен-1 реагує з оцтовою кислотою швидше, ніж бутен-2, тому останній становить основну масу н-бутену, що повертаються в цикл. Для прискорення процесу приєднання до олефіну оцтової кислоти її беруть в надлишку 1,5 [1].

Схема виробництва оцтової кислоти через втор-бутилацетат показана на рис. 1.3. Процес складається з трьох стадій: утворення втор-бутилацетата, окислювального крекінгу втор-бутилацетату, дистиляції продуктів реакції.

Виробництво оцтової кислоти окисленням парафінів C₄-C₈ до кислот

Одним з промислових методів синтезу низькомолекулярних монокарбонових кислот з переважним виходом оцтової кислоти є метод рідкофазного окислення індивідуальних вуглеводнів C₄-C₈ або їх технічних сумішей під тиском. Вперше промислове окислення н-бутану в розчині оцтової кислоти здійснено в США фірмою Celanese.

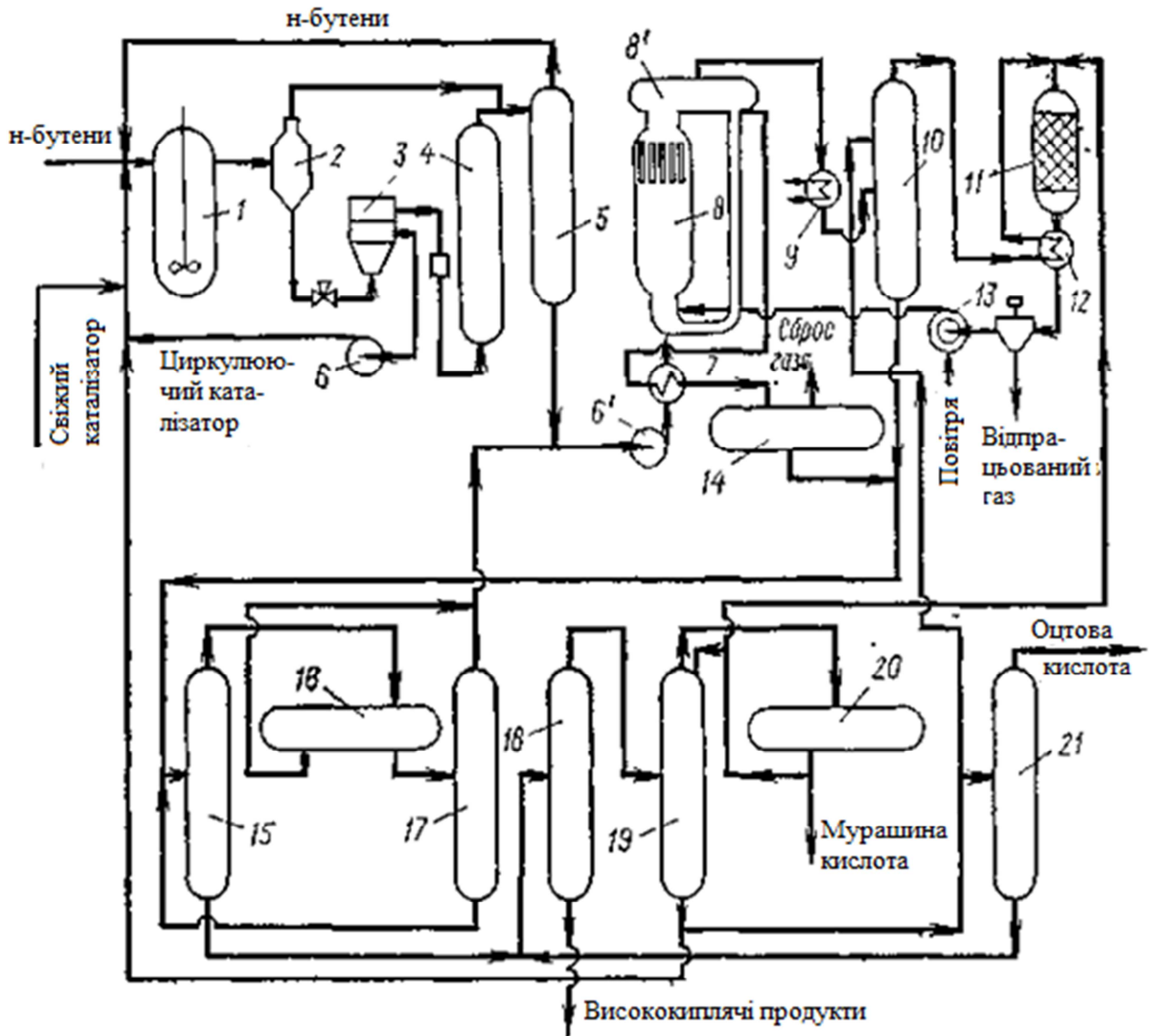


Рисунок 1.3 – Схема виробництва оцтової кислоти окисленням н-бутенів

1 – реактор; 2, 8, 14, 20 – газосепаратори; 3 – центрифуга; 4 – колона з фільтруючою насадкою; 5 – колона ректифікації; 6 – циркуляційний насос; 6' – сировинний насос стадії окислення; 7, 12 – теплообмінники; 8 – реактор окислювального крекінгу; 8' – сепаратор реактора; 9 – котел-утилізатор; 10 – скруббер; 11 – піч; 13 – компресор; 15 – колона азеотропної дистиляції; 16, 17 – відстійники; 18 – випарник; 19 – колона виділення мурашиної кислоти; 21 – колона товарної оцтової кислоти.

Окислення проводиться в реакторі з нержавіючої сталі киснем повітря в присутності солей кобальту або марганцю. Основний продукт реакції – оцтова кислота, побічні продукти – мурашина і пропіонова кислоти,

метиловий і етиловий спирти, метилетиленкетон, етилацетат, ацетон. На 1 тону оцтової кислоти витрачається 752–875 кг бутану, причому оцтова кислота становить 80–90% від усіх кисневмісних продуктів реакції.

Очевидно, що при використанні бензинових фракцій продукти окислення будуть представлені ще більш широкою гамою речовин.

Повне розділення продуктів окислення бензинових фракцій являє собою складну задачу через наявність ряду бінарних і потрійних азеотропів. Однак переважна більшість нейтральних кисневмісних продуктів утворюють з водою азеотропи, киплячі нижче $T_{\text{кип}}$ найбільш низькокиплячої мурашиної кислоти. Тому відділення цієї частини оксидату від водного розчину кислот реалізується порівняно легко. Нейтральні кисневмісні продукти повертаються на повторне окислення і перетворюються в низькомолекулярні кислоти. За цим принципом в Англії в 1961 р. був реалізований процес отримання оцтової кислоти рідкофазним окисленням бензинової фракції C_5 - C_8 (рис. 1.4.).

Окислення проводиться в реакторі з нержавіючої сталі в інтервалі температур 160–190 °С і при тиску 4,8 МПа без каталізатора або в присутності солей кобальту, міді, магнію, ванадію.

Товарні мурашина, оцтова і пропіонова кислоти виділяються із застосуванням азеотропної і звичайної ректифікації. Сумарний вихід кислот C_1 – C_3 і бурштинової кислоти в розрахунку на перетворений бензин знаходиться на рівні 100–110%, причому вихід оцтової кислоти становить 60–75% від товарної продукції і залежить від технології проведення процесу і сировини, використаної для окислення [4].

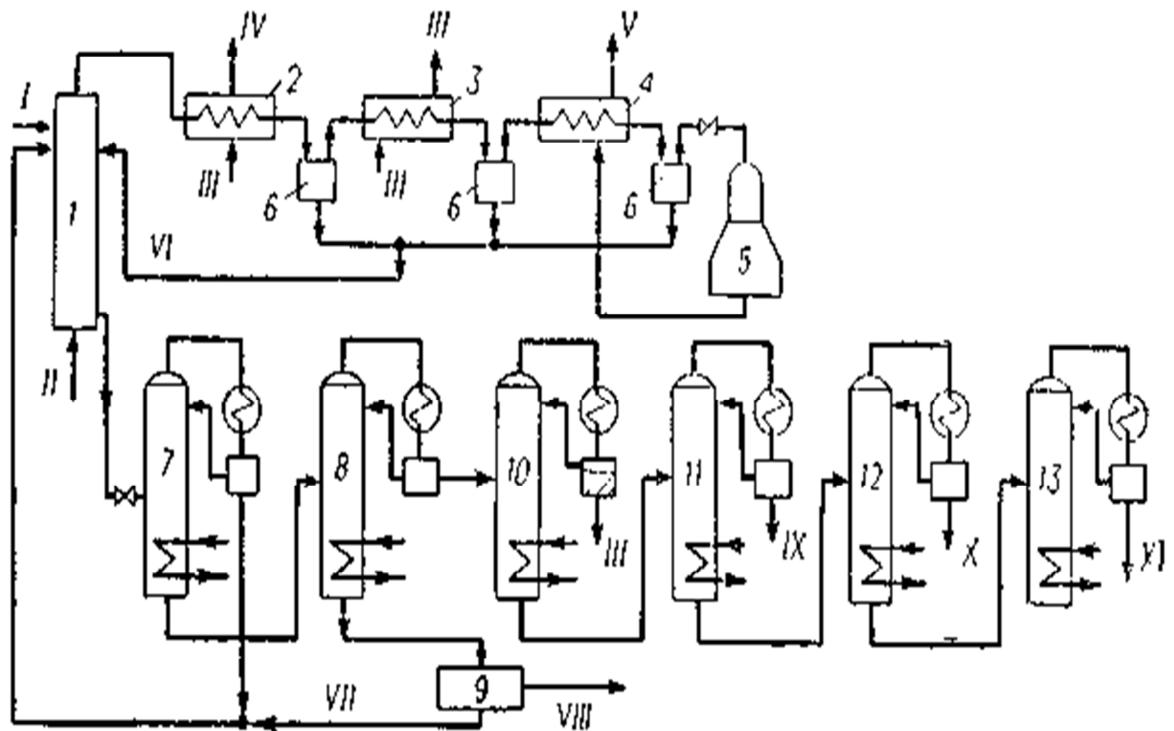


Рисунок 1.4 – Схема окислення бензину в рідкій фазі в кислоти $C_1—C_3$
 1 – реактор окислення; 2 – котел-утилізатор; 3 – водяний холодильник-конденсатор; 4 – повітряний холодильник-конденсатор; 5 – турбодетандер; 6 – сепаратори; 7 – колона відгону легких продуктів; 8 – колона відділення водно-кислотної фракції, 9 – блок виділення янтарної кислоти; 10 – ректифікаційної блок осушення; 11 – 13 – ректифікаційні блоки виділення мурашиної, оцтової та пропіонової кислот;

I – фракція вуглеводнів $C_5—C_8$; II – повітря; III – вода; IV – вторинний пар; V – відпрацьоване повітря на спалювання; VI – поворотний конденсат; VII – поворотний кубовий продукт; VIII – бурштинова кислота; IX – мурашина кислота; X – оцтова кислота; XI – пропіонова кислота.

Отримання оцтової кислоти з метанолу

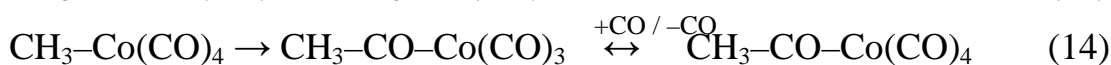
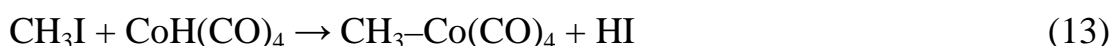
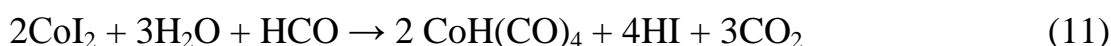
Реакція карбонілювання метанолу були відкрита ще в 1913 р., проте промислова її реалізація була досягнута лише з 1960.

Відомі два різновиди цього процесу.

Один з них – вживана з 1960 р технологія фірми BASF (ФРН), за якою синтез оцтової кислоти проводять на йодиді кобальту при 200–250 °С і 48–70 МПа. В реакторі синтезу протікає основна реакція:



Реакція протікає в присутності йодиду кобальту та родію. Механізм можна представити так:



При реакції виділяється ≈ 2220 кДж на 1 кг оцтової кислоти.

Селективність процесу в розрахунку на оксид вуглецю і метанол дорівнює відповідно 70 і 90%. Однак метод фірми BASF знайшов лише обмежене застосування в ФРН і США.

Фірмою Monsanto (США) розроблена інша, більш ефективна технологія отримання оцтової кислоти з метанолу при 175–245 °С і низькому тиску (1,5–4 МПа) на комплексних родієвих каталізаторах з промотуючими добавками іодидов. Селективність процесу в розрахунку на оксид вуглецю становить 90%, а в розрахунку на метанол 99%. У 1970 р фірмою Monsanto була введена в експлуатацію перша установка потужністю 136 тис.т оцтової кислоти на рік. На сьогодні на частку підприємств, які виробляють оцтову кислоту карбонілюванням метанолу за технологією Monsanto, приходиться 40% загального виробництва оцтової кислоти у світі [5]

Таблиця 1.2 – Порівняння синтетичних методів виробництва оцтової кислоти [5]

№ з/п	Процес	Каталізатор	Температура, °С	Тиск, МПа	Вихід кислоти, %	Супутні продукти
1	2	3	4	5	6	7
1	Окислення н-бутану	Co(OAc) ₂	150–225	5,6	57	Ацетальдегід, ацетон,
2	Окислення C ₃ –C ₅	Mn(OAc) ₂	200	5,2	40	метанол, формальдегід, пропіонова кислота
3	Окислення:					
	етилену в ацетальдегід	Pd CuCl ₂	125–130	1,0	95	Відсутні
	ацетальдегіда в оцтову кислоту	Mn(OAc) ₂	66	0,1	95	Відсутні
4	Карбонілювання метанолу:					
	процес BASF	CoI ₂	210–250	50	87	Метилацетат, вищі кислоти
	процес Monsanto	RhI ₃	175–245	до 2,8	99	Пропіонова кислота

Синтез оцтової кислоти з використанням родієвого каталізатора в промислових умовах проводять при температурі ~ 180 °С, тиску 3–4 МПа, концентрації каталізатора 10⁻³ моля в розрахунку на родій. Каталізатором може служити майже будь-яка мполоука родію, але зазвичай використовують RhCl₃ × 3H₂O, а в якості промотора – HI.

Як родій, так і HI досить коштовні, тому з економічної точки зору необхідно організувати практично кількісне їх повернення в цикл. Крім того, в зв'язку з високою корозійною активністю системи Rh / HI більша частина обладнання повинна бути виготовлена з дорогих сплавів.

Родієвого технологія виробництва оцтової кислоти з метанолу характеризується тим, що, на відміну від кобальтової, утворення побічних продуктів практично не протікає. Процес отримання оцтової кислоти шляхом

карбонілювання метанолу дає вихід продукту близько 99% за метанолом та вважається найбільш економічним серед всіх способів отримання оцтової кислоти.

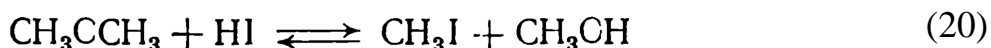
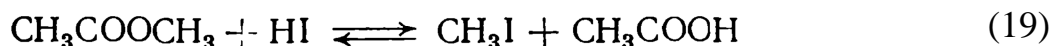
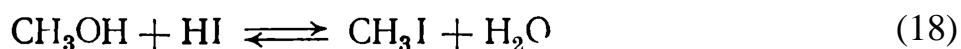
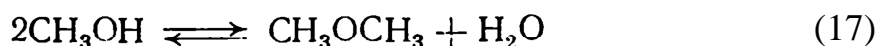
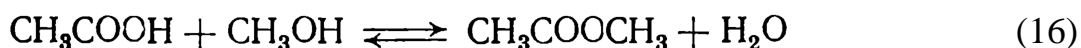
1.2 Хімізм та механізм процесу карбонілювання метанолу

Оцтову кислоту отримують в реакторі для рідкофазних процесів з безперервним перемішуванням. Реакцію каталізують розчинні сполуки родію, промотивовані йодом. Вихідні речовини витрачаються в двох реакціях. Це карбонілювання метанолу монооксидом вуглецю з утворенням оцтової кислоти і конверсія водяного газу з утворенням діоксиду вуглецю і водню з монооксиду вуглецю і води. Як у будь-якій реакційній системі з каталізатором і промотором, сполуки родію і йоду беруть участь в реакціях обміну, але при цьому не витрачаються. Швидкість реакції карбонілювання метанолу залежить від ряду факторів, у тому числі від температури і концентрацій промотора і родію, зростаючи з підвищенням температури, збільшенням концентрації йоду і зростанням концентрації родію. Було також показано, що, поки метанол і монооксид вуглецю є в зоні реакції, швидкість реакції не залежить від їх концентрацій. Для виконання цієї умови монооксид вуглецю потрібно розчинити в рідині ще до початку реакції. Швидкість розчинення монооксиду вуглецю визначається швидкістю перемішування і його парціальним тиском в газовій фазі над рідиною.

Незвичайною рисою процесу отримання оцтової кислоти є те, що реактор працює не при максимальній теоретичній швидкості, так як в цьому випадку навіть невелика зміна робочих умов могла б викликати «проскакування» метанолу, тобто подачу в реактор більшої його кількості, ніж може прореагувати. Тривале ведення процесу в таких умовах привело б до його порушення, ускладнивши роботу секцій реакції і очищення.

У статичних умовах, коли початкова концентрація метанолу значно перевищує концентрацію йодиду, реакція карбонілювання має нульовий порядок по метанолу, і він зберігається протягом майже всієї реакції. Відхилення від нульового порядку виникає на тій стадії реакції, коли концентрації йодиду і активних металевих груп стають приблизно рівними.

При температурі вище 150 °С рівноваги реакцій (16) – (20) встановлюються миттєво:



Реакція конверсії водяного газу – одна з побічних реакцій, які супроводжують процес карбонілювання метанолу на родієвого каталізаторі, на неї витрачається 1,5–1,7 % CO. Вона полягає у взаємодії монооксиду вуглецю і води з утворенням водню і діоксиду вуглецю:



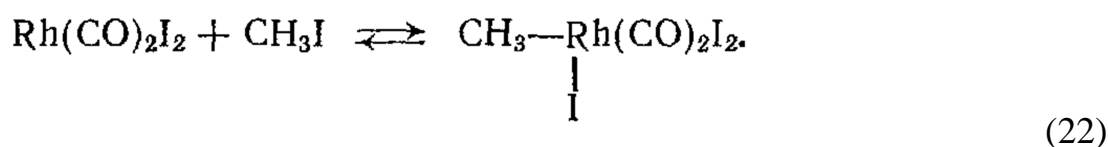
Реакція (21) призводить до утворення вмісту інертних речовин в системі синтезу. Крім того, в процесі утворюються метан (сліди), а також пропіонова кислота.

З родієвим каталізатором диметилевий ефір утворюється лише в невеликій кількості. При надлишку активних металевих груп в порівнянні з йодидом основна частина йоду в рівноважних умовах присутній у вигляді метилйодиду, так як рівновага реакцій (18) – (20) зрушено вправо. Концентрації метанолу і метилацетату знижуються в міру їх перетворення в оцтову кислоту, а концентрація метилйодиду залишається постійною при збереженні нульового порядку реакції в статичних умовах. Швидкість реакції на цій ділянці прямо пропорційна концентраціям родію і йодиду в дуже широких межах їх значень.

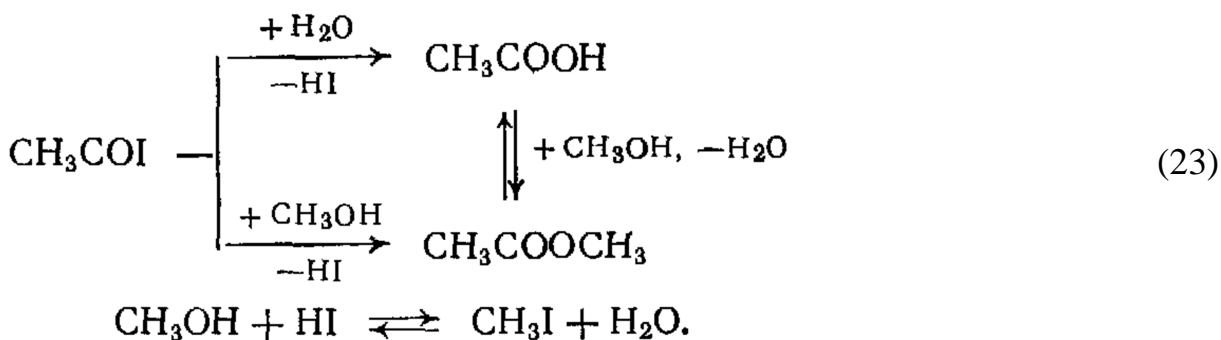
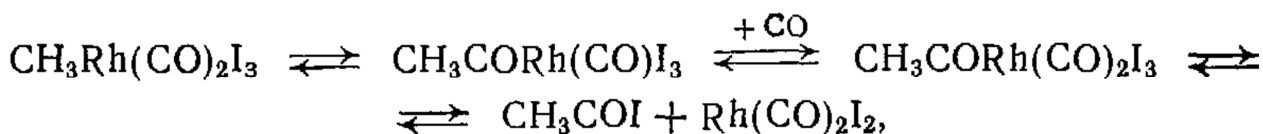
Швидкість карбонілювання практично не залежить від початкової концентрації метанолу. Остання впливає на швидкість реакції тільки за рахунок розведення каталізатора, що обумовлено збільшенням об'єму рідини в ході реакції. Зміна обсягу значніше при більш високих початкових концентраціях метанолу. Рівноважні концентрації води, спочатку утворюється за рівнянням (16) – (18), знижуються в міру протікання реакції. Якщо початкова концентрація води невелика, то вона не робить істотного впливу на швидкість карбонілювання метанолу.

Швидкість реакції не залежить від парціального тиску монооксиду вуглецю в межах 14 – 56 атм. Родієвий каталітичний комплекс нестійкий при низькому парціальному тиску монооксиду вуглецю, тому при зниженні парціального тиску CO реакція сповільнюється і в кінці кінців припиняється. Однак після досягнення мінімального тиску монооксиду вуглецю, достатнього для підтримки активності каталізатора, подальше збільшення його парціального тиску не прискорює реакцію. Мінімальний парціальний тиск монооксида вуглецю залежить від інших умов реакції, наприклад температури, концентрацій родію і йоду і тиску парів розчину каталізатора. Мінімальний рівень парціального тиску CO різний для кожного даного поєднання параметрів реакції [6].

Механізм реакції і роль йодідних промоторів полягають у наступному. У присутності родію утворюється активний комплекс $[\text{Rh}^+(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$, причому найповільнішою, лімітуючою стадією реакції є дисоціативне приєднання до цього координаційно-ненасиченого комплексу молекули CH_3I :



Потім відбувається впровадження CO по зв'язку Rh–C, приєднання CO і елімінування молекули CH₃COI, яка взаємодіє з водою або метанолом:



Відповідно до цього механізму швидкість реакції пропорційна концентраціям родію і CH₃I, але не залежить від CH₃OH і CO. Щоб уникнути істотного утворення метилацетату ступінь конверсії метанолу повинна бути високою, а реакційна маса містити воду [7].

1.3 Вплив умов проведення процесу

Основними параметрами, за якими ведеться управління процесом синтезу, є швидкість та температура реакції, тиск в реакторі, а також концентрація води в реакційній суміші.

Підвищенню теоретичної швидкості сприяє:

- підвищення температури в реакторі;
- збільшення концентрації йоду;
- збільшення концентрації родію.

Оптимальною умовою є повне розчиннення CO в реакційній суміші, так як реакції синтезу протікають в рідкій фазі. Швидкість витрати CO на реакцію забезпечується достатнім перемішуванням реакційної маси і

парціальним тиском CO. Повнота процесу синтезу забезпечується ретельним перемішуванням всіх потоків, що надходять в реактор.

Одною з головних умов збереження комплексу є парціальний тиск окису вуглецю в

розчині, величина якого повинна бути 8,5-13 атм, що визначає загальний тиск газів

в реакторі в межах 27-29 атм.

Оптимальний режим роботи реактора наступний:

робоча температура - 185 ° C

робочий тиск - 28,0 атм.

концентрація родію - 300 ppm

концентрація йоду - 1,1 моль / л

вміст води - 16% ваги

конверсія CO - 86% ваги

конверсія CH₃OH - близько 100%

% теоретичної швидкості - 65,5

З огляду на, що зміст родію і йоду в системі синтезу змінюється в незначних межах, основним завданням управління є підтримка в заданих межах навантаження по метанолу [6].

Реакцію карбонілювання спиртів можуть каталізувати як кислі (фосфорна і сірчана кислоти, суміш трьохфтористого бору з водою), так і лужні (алкоголяти лужних металів) агенти.

Однак найбільш ефективними каталізаторами є сполуки нікелю, кобальту, заліза, родію, рутенію і паладію. Ці елементи вводяться в реакційну зону в вигляді карбонілів, галогенідів або комплексних солей. В якості промоторів використовуються йод, йодистий метил, йодистоводнева кислота.

Особливо ефективні каталізатори на основі родію, промотованого йодом. В їх присутності синтез оцтової кислоти з метанолу успішно протікає

при порівняно низьких тисках (3 МПа і нижче), причому досягається практично кількісний вихід оцтової кислоти (~ 99%). Каталізатор може бути використаний багаторазово [8]

2 ХАРАКТЕРИСТИКА СИРОВИНИ, НАПІВФАБРИКАТІВ, ГОТОВОЇ ПРОДУКЦІЇ

Таблиця 2.1 – Характеристика сировини, напівфабрикатів, готової продукції [9]

№ з/п	Найменування сировини. матеріалів, напівпродуктів	Державний або галузевий стандарт, технічні умови, регламент або методика	Показники обов'язкові для перевірки (найменування і одиниця)	Значення, що регламентуються, з допустимими відхиленнями
1	2	3	4	5
1	Вихідна сировина			
2	Метанол технічний марки А	ДСТУ 3057-95 (ГОСТ 2222-95)	1. Щільність при 20°C, г/см ³	0,791-0,792
			2. Змішуваність з водою	Змішується з водою без слідів помутніння та опалесценції
			3. Температурні межі: – межа кипіння, °C	64,0-65,5
			4. Масова частка води, %, не більше	0,05
			5. Масова частка вільних кислот у перерахунку на мурашину кислоту, %, не більше	0,0015
			6. Масова частка альдегідів і кетонів у перерахунку на ацетон, %, не більше	0,003
			7. Масова частка летючих сполук заліза у перерахунку на залізо, %, не більше	0,00001
			8. Випробування з перманганатом калію, хвил., не менше	60
			9. Масова частка аміаку і амполук у перерахунку на аміак, %, не більше	0,00001

№ з/п	Найменування сировини, матеріалів, напівпродуктів	Державний або галузевий стандарт, технічні умови, регламент або методика	Показники обов'язкові для перевірки (найменування і одиниця)	Значення, що регламентуються, з допустимими відхиленнями
1	2	3	4	5
			10. Масова частка хлору, %, не більше	0,0001
			11. Масова частка сірки, %, не більше	0,0001
			12. Масова частка нелетючого залишку після випарювання, %, не більше	0,001
			13. Гранична електрична провідність, См/м, не більше	$3 \cdot 10^{-5}$
			14. Масова частка етилового спирту, %, не більше	0,01
			15. Кольоровість за платино-кобальтовою шкалою, одиниці Хазена, не більше	5
3	Диоксид вуглецю	Регламент	1. Об'ємна частка вуглецю діоксиду (CO ₂), %, не менше – в очищеному вигляді – в неочищеному вигляді	99,5 94
			2. Пальні домішки, %, не більше – в очищеному вигляді – в неочищеному вигляді	0,08 5,0
			3. Об'ємна доля інертних газів, %, не більше – в очищеному вигляді – в неочищеному вигляді	0,4–1,0 1,3
			4. Масова концентрація сірководню, мг/м ³ , не більше – в очищеному вигляді – в неочищеному вигляді	1,0 1,0
4	Каталізатори, промотори			
5	Родій гръохйдистий	ТУ 6-09-05-1451-94	1. Зовнішній вигляд	Кристалічний порошок чорного кольору
			2. Масова доля родію, %, не менше	20

№ з/п	Найменування сировини, матеріалів, напівпродуктів	Державний або галузевий стандарт, технічні умови, регламент або методика	Показники обов'язкові для перевірки (найменування і одиниця)	Значення, що регламентуються, з допустимими відхиленнями
1	2	3	4	5
			3. Масова доля калію, %, не більше	0,1
			4. Розчинність в оцтовій кислоті, %, не менше	99,75
6	Йод технічний	ГОСТ 545-76	1. Зовнішній вигляд	Кристали сіро-чорного кольору з металевим блиском, розміром не більше 30 мм
			2. Масова доля йоду, %, не менше	99
			3. Масова доля хлориду та броміду, %, не більше	0,01
			4. Масова доля органічних речовин, %, не більше	0,08
			5. Втрати при прожарюванні, %, не більше	0,05
7	Йод чистий	ГОСТ 4159-79	1. Масова доля йоду, %, не менше	99,5
			2. Масова доля хлориду та броміду, %, не більше	0,015
			3. Масова доля сульфатів, %, не більше	0,01
8	Допоміжні матеріали			
9	Повітря технологічне		1. Тиск, МПа, не менше	0,5
			2. Вміст вологи, г/м ³ – взимку	0,12
			– влітку	0,24
10	Повітря КВПтаА	ГОСТ 17433-80 (клас забруднення 0)	1. Точка роси, °С, не вище	40
			2. Розмір твердих часток, мм, не більше	0,5
			3. Вміст твердих часток, мг/м ³ , не більше	0,001
			4. Присутність вологи (в рідкому стані)	не припустима
			5. Присутність масла (в рідкому стані)	не припустима
11	Нітроген газоподібний	ГОСТ 9293-74	1. Об'ємна доля нітрогену, %, не менше	99

№ з/п	Найменування сировини, матеріалів, напівпродуктів	Державний або галузевий стандарт, технічні умови, регламент або методика	Показники обов'язкові для перевірки (найменування і одиниця)	Значення, що регламентуються, з допустимими відхиленнями
1	2	3	4	5
	технічний		2. Об'ємна доля кисню, %, не більше	1,0
12	Готова продукція			
13	Оцтова кислота синтетична	ГОСТ 19814-74	1. Розчинність у воді	Повна, розчин прозорий
			2. Масова частка оцтової кислоти, %, не менше	99,5
			3. Масова частка оцтового альдегіду, %, не більше	0,004
			4. Масова частка мурашиної кислоти, %, не більше	0,05
			5. Масова частка сульфатів (SO ₄), %, не більше	0,0003
			6. Масова частка хлоридів (Cl), %, не більше	0,0004
			7. Масова частка важких металів, що осаджуються сірководнем (Pb), %, не більше	0,0004
			8. Масова частка заліза (Fe), %, не більше	0,0004
			9. Масова частка нелетючого залишку, %, не більше	0,004
			10. Стійкість забарвлення розчину марганцовокислого калію, хвил., не менше	60
			11. Масова частка речовин, що окисляються двохромовокислим калієм, см ³ розчину тиосульфату натрію, концентрація з (Na ₂ S ₂ O ₃ ·5H ₂ O)=0,1 моль/дм ³ , не більше	5,0

3 ОПИС ТЕХНОЛОГІЧНОЇ СХЕМИ

Процес отримання оцтової кислоти включає наступні основні стадії:

- синтез оцтової кислоти;
- вловлювання легких фракцій;
- очищення оцтової кислоти;
- приготування і регенерацію каталізатора.

Розчин каталізатору у метанолі подають на установку зі збірника та попередньо підігрівають водяною парою від 40 до 140–180°C в апараті 1 і вводять до реактору барботажного типу 2, оснащеного перемішуючим пристроєм. Оксид вуглецю поступає через барботажне кільце, в результаті чого утворюється дисперсна фаза, що сприяє швидкому розчиненню газу в реакційній суміші. Час перебування речовин в реакційній зоні (0,25 – 0,30 год) регулюють рівнем рідини в реакторі (75 – 80% від його місткості), а повноту процесу синтезу при тиску 2,8 МПа і температурі 185 °С – ретельним перемішуванням всіх потоків, що надходять в реактор, за допомогою мішалки.

Неперетворений СО разом з унесеними парами речовин (пари метил йодиду, оцтової кислоти та води) виходить зверху реактора 2, охолоджується в холодильнику 3, конденсат відділяється від газу в сепараторі 4 і повертається в реактор, а газ йде на очищення.

Реакційна маса містить оцтову кислоту, 15–20% води, 250–400 млн⁻¹ Rh, не більше 1,2 моль ат./л йоду і невелика кількість неперетвореного метанолу. Рідка реакційна маса дроселюється у вентилі 5, за рахунок чого відбувається її часткове випаровування і охолодження. У сепараторі 6 за рахунок зниження тиску до 62 кПа відбувається подальше випаровування рідини та зниження температури до 116 °С. Тут же відбувається відділення пари від рідини. Таким чином, відведення тепла реакції здійснюється тільки

за рахунок випаровування частини рідини і її дроселювання, додаткове регулювання температури проводять, змінюючи температуру метанолу, що надходить. Рідина, що містить каталізатор, з нижньої частини сепаратора 6 насосом 7 повертається до реактору 2, а пари, що виходять з верхньої частини сепаратора, поступають до колони 8 для відгонки легких фракцій. Ці пари містять оцтову кислоту, метил йодид, йодоводень, воду та незначну кількість метанолу, метилацетату, несконденсованих газів.

Пари з сепаратора 6 надходять в колону 8 з кип'ятильником 9. У ній відганяють леткі продукти, які конденсуються в апараті 10, і конденсат розділяється на дві рідкі фази в сепараторі 11. Верхня фаза, що представляє собою водний розчин, служить флегмою колони 5, а важка фаза, що складається в основному з CH_3I , повертається насосом в реактор. Із середньої частини колони 8 відбирають сиру оцтову кислоту, а кубову рідину повертають в сепаратор 6. З кубу колони 8 виводять важку фазу, що містить метил йодид та оцтову кислоту, цей потік насосом 7 подають до сепаратора 6. Таким чином, йодоводень та родій повертаються до циклу.

Сира оцтова кислота надходить в колону зневоднення 12. Крім того, оцтова кислота звільняється від HI , для полегшення чого на одну з тарілок подається метанол, що дає з HI летючий CH_3I . Відігнану суміш повертають насосом в реактор. Кубова рідина колони 12 закачується в середню частину колони ректифікації 13, в якій відганяється технічно чиста оцтова кислота. Кубовий залишок цієї колони відправляють на спалювання [7].

Таблиця 3.1 – Норми технологічного режиму стадії синтезу оцтової кислоти [9]

№ з/п	Найменування обладнання, технологічного потоку	Найменування параметру	Одиниця виміру параметра	Границі допустимих значень параметрів
1	2	3	4	5
1	Реактор	Тиск верху, МПа (кгс/см ²)	Автоматичне регулювання, безперервна індикація і реєстрація на дисплеї при виклику, запис в рапорті один раз в 4 години	Від 0,13 до 0,18 (від 1,3 до 1,8)
		Перепад тиску, МПа (кгс/см ²)	Безперервна індикація і реєстрація на дисплеї при виклику, запис в рапорті один раз в 4 години	Від 0,27 до 0,29 (від 2,7 до 2,9)
		Температура I зони, °С	Безперервна індикація і реєстрація на дисплеї при виклику, запис в рапорті один раз в 4 години	Від 175 до 189
		Температура II зони, °С		Від 140 до 152
		Температура III зони, °С		Від 140 до 152
2	Рецикл розбавленої кислоти в реактор синтезу	Витрата, кг/год (м ³ /год)	Автоматичне регулювання, безперервна індикація і реєстрація на дисплеї при виклику, запис в рапорті один раз в 4 години	Не більше 12000 (не більше 11,8)
		Температура, °С	Безперервна індикація і реєстрація на дисплеї при виклику, запис в рапорті один раз в 4 години	Від 25 до 55
3	Пара до кип'ятильнику	Витрата, кг/ч,	Автоматичне регулювання, безперервна індикація і реєстрація на дисплеї при виклику, запис в рапорті один раз в 4 години	Не більше 21000
4	Нагнітання насоса метанолу	Тиск, МПа (кгс/см ²)	Безперервне показання	Від 3,1 до 3,8 (від 31 до 38)
		Витрата, м ³ /ч	Автоматичне регулювання, безперервне показання	Не менше 12
5	Нагнітання насоса рециклу	Тиск, МПа (кгс/см ²),	Безперервне показання	Від 0,6 до 1,2 (від 6 до 12)

4 МАТЕРІАЛЬНІ І ТЕПЛОВІ БАЛАНСИ

4.1 Матеріальні розрахунки основних стадій процесу

Початкові дані:

Річна продуктивність агрегату у розрахунку на
100%-у оцтову кислоту:

120000 тон

Річний фонд робочого часу:

7896 годин

Технічний оксид вуглецю

потік 1 (φ):

H₂ 0,01

N₂ 0,02

CO 0,97

Метанол

потік 2 (φ):

CH₃OH 0,999

H₂O 0,001

Дистилят колони відгонки легких фракцій

потік 3 (ω):

CH₃I 0,489

CH₃COOH 0,224

CH₃COOCH₃ 0,04

H₂O 0,247

Кубові залишки колони відгонки легких фракцій

потік 4 (ω):

CH₃COOH 0,903

C₂H₅COOH 0,001

H₂O 0,077

H₂ 0,019

Віддувочні гази реактора

H ₂	0,052
N ₂	0,042
CO	0,301
CO ₂	0,027
CH ₃ I	0,26
CH ₃ COOH	0,112
CH ₃ COOCH ₃	0,011
H ₂ O	0,195

потік 5 (φ):

Рідка фаза з реактора

CH ₃ I	0,097
CH ₃ COOH	0,7
CH ₃ COOCH ₃	0,009
C ₂ H ₅ COOH	0,001
H ₂ O	0,163
HI	0,03

потік 6 (ω):

Віддувочні гази сепаратора 4

H ₂	0,12
N ₂	0,097
CO	0,688
CO ₂	0,049
CH ₃ I	0,041
CH ₃ COOH	0,001
CH ₃ COOCH ₃	0,001
H ₂ O	0,003

потік 7 (φ):

Кількість пропіонової кислоти, що утворюється в процесі на
 1 т оцтової кислоти - 1 кг
 Надлишок оксиду вуглецю від стехіометричних витрат - 16,4 %

Послідовність розрахунку:

а) розраховують витрату сировини і кількість продуктів по реакціях одержання оцтової кислоти і побічних продуктів;

б) визначають склад матеріальних потоків 1- 4 і склад реакційної маси;

в) розраховують склад віддувочних газів реактора синтезу, газової і рідкої фаз сепаратора СІ;

г) визначають склад рідкої фази з реактора, газової і рідкої фаз сепаратора;

д) складають матеріальний баланс реактора і стадії синтезу оцтової кислоти.

Годинна продуктивність реактора за 100%-ою оцтовою кислотою:

$$120\,000 \cdot 1000 / 7896 = 15197,57 \text{ кг/год або } 253,29 \text{ кмоль/год}$$

Відповідно до вихідних даних утворюється пропіонової кислоти:

$$1 \cdot 18,198 = 15,20 \text{ кг/год або } 0,21 \text{ кмоль/год}$$

Основні реакції, що протікають у реакторі синтезу:



За цільовими реакціями (24) та (25)

- витрачається метанолу:

$$253,29 + 0,21 = 253,50 \text{ кмоль/год або } 8111,94173 \text{ кг/год}$$

- витрачається оксиду вуглецю:

$$253,29 + 2 \cdot 0,21 = 253,70 \text{ кмоль/год або } 7103,699 \text{ кг/год}$$

- витрачається водню:

$$2 \cdot 0,21 = 0,41 \text{ кмоль/год або } 0,82 \text{ кг/год}$$

- утворюється водяної пари:

$$0,21 \text{ кмоль/год або } 3,70 \text{ кг/год}$$

Також протікає реакція:



За реак. (25) витрачається 1,85 % загальної витрати оксиду вуглецю, що складає:

$$253,7 \cdot 1,85 / (100 - 1,85) = 4,78 \quad \text{кмоль/год або} \quad 133,90 \text{ кг/год}$$

Витрачається водяної пари:

$$4,78 \quad \text{кмоль/год або} \quad 86,08 \text{ кг/год}$$

Утворюється:

- діоксиду вуглецю:

$$4,78 \quad \text{кмоль/год або} \quad 210,41 \text{ кг/год}$$

- водню:

$$4,78 \quad \text{кмоль/год або} \quad 9,56 \text{ кг/год}$$

Всього витрачається за реакціями (24) - (25):

оксиду вуглецю:

$$253,7 + 4,78 = 258,49 \quad \text{кмоль/год або} \quad 7237,59 \text{ кг/год}$$

водяної пари:

$$4,78 - 0,21 = 4,58 \quad \text{кмоль/год або} \quad 82,38 \text{ кг/год}$$

утворюється водню:

$$4,78 - 0,41 = 4,37 \quad \text{кмоль/год або} \quad 8,74 \text{ кг/год}$$

Фактично подають сировини:

- технічного метанолу:

$$8111,94 / 0,999 = 8120,06 \quad \text{кг/год}$$

- в тому числі води:

$$8120,06 - 8111,94 = 8,12 \quad \text{кг/год}$$

- оксиду вуглецю:

$$258,49 \cdot (100 + 16,4) / 100 = 300,877 \quad \text{кмоль/год або} \quad 8424,6 \text{ кг/год}$$

де 16,4 - надлишок оксиду вуглецю від стехіометричної витрати %.

Таблиця 4.1 - Склад технічного оксиду вуглецю

	H ₂	N ₂	CO	Σ
φ _i (x _i)	0,01	0,02	0,97	1
п, кмоль/год	3,10	6,20	300,88	310,18
М, г/моль	2	28	28	
т, кг/год	6,20	173,70	8424,56	8604,47

Залишається оксиду вуглецю в реакційній масі:

$$300,877-258,49= 42,392 \quad \text{кмоль/год або} \quad 1186,966 \text{ кг/год}$$

Витрачається:

- дистиляту колони відгонки легких фракцій:

$$15197,57 \cdot 1,8 = 27355,62 \quad \text{кг/год,}$$

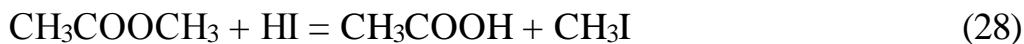
- кубових залишків:

$$15197,57 \cdot 0,0665 = 1010,638 \text{ кг/год,}$$

де 1,8 и 0,0665 - масові відносини продуктів очищення оцтової кислоти і 100%-ої оптової кислоти, що подаються на синтез.

Визначають витрату і склад потоків 3 та 4.

Наявність метилацетату в дистиляті колони відгонки легких фракцій пояснюється тим, що хоча на стадії синтезу він практично не утворюється, на подальших стадіях унаслідок протікання реакцій (27) та (28) метилацетат накопичується в системі, оскільки реакція (28) протікає повільніше за реакцію (27):



Розраховують склад дистиляту (потік 3).

Таблиця 4.2 - Склад дистиляту

	ω	m, кг/год
CH ₃ I	0,489	13376,90
CH ₃ COOH	0,224	6127,66
CH ₃ COOCH ₃	0,04	1094,22
H ₂ O	0,247	6756,84
Σ	1	27355,62

Розраховують склад кубових залишків (потік 4).

Таблиця 4.3 - Склад кубових залишків

	ω	m, кг/год
CH ₃ COOH	0,903	912,61
C ₂ H ₅ COOH	0,001	1,01
H ₂ O	0,077	77,82
HI	0,019	19,20
Σ	1	1010,64