

ВСТУП

Оцтова кислота є базовим хімікатом в хімічній промисловості а також знаходить широке застосування у виробничих процесах інших галузей промисловості.

В даний час світові потужності по виробництву оцтової кислоти визначаються на рівні 5,6 млн. т в рік, що складає приблизно 80% наявних потужностей. Найбільш крупні потужності по виробництву оцтової кислоти поширені в країнах: США - 2500 тис. т в рік; Великобританії - 700 тис. т в рік; Японії - 750 тис. т в рік; Південної Кореї - 550 тис. т в рік; Франції – 480 тис. т в рік.

У колишньому СРСР були створені потужності для виробництва 460 тис. т рік оцтової кислоти. У 1991 г на Україні вони склали 171,5 тис. т в рік і використовувалися повністю. Виробництво оцтової кислоти здійснювалося двома методами: окисленням ацетальдегіду і карбонілюванням метанолу. У зв'язку з відсутністю попиту і нерентабельністю, поєднане виробництво оцтової кислоти і оцтового альдегіду методом окислення ацетальдегіду виведене з експлуатації в 1992 р. Діюче виробництво оцтової кислоти на Сєверодонецькому державному підприємстві «Об'єднання Азот» потужністю 150 тис. т в рік використовується не на повну потужність. Це пояснюється низьким попитом на продукт в Україні і в країнах СНД. Разом з тим, технологія виробництва оцтової кислоти повною мірою відповідає сучасному світовому технологічному рівню. За аналогічною технологією в світі проводиться більше 4 млн т в рік оцтової кислоти.

Метою проекту є розробка реактору карбонілювання у виробництві оцтової кислоти потужністю 154 тис.т/рік.

1 СТИСЛИЙ АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД З ОБҐРУНТУВАННЯМ МЕТОДУ ВИРОБНИЦТВА

1.1 Основні методи виробництва оцтової кислоти

Використання оцтової кислоти має довгу історію. Найстаріше з виявлених згадок про практичне застосування оцтової кислоти відноситься до III століття до нової ери. Давньогрецький вчений Теофраст описав дію оцту на метали, що приводить до утворення використовуваних в мистецтві пігментів. Основним способом отримання оцтової кислоти в той час було оцтове бродіння етанолу, що міститься у вині. У VII столітті алхімік Джабін ібн Хайян описав отримання концентрованої оцтової кислоти шляхом перегонки. У 1648 році концентрована оцтова кислота була отримана виморожуванням водного розчину І. Глаубер. У 1666-1667 роках оцтова кислота отримана Г. Шталь шляхом розкладання ацетату кальцію сірчаною кислотою. Елементний склад оцтової кислоти був встановлений Я. Берцеліусом в 1814 р. У 1910-1911 роках патентується спосіб виробництва оцтової кислоти окисленням ацетальдегіду. До початку XIX століття оцтову кислоту виробляли виключно з природної сировини: пірогенетичною обробкою деревини і окислювальним оцтовокислим бродінням харчового етанолу. В даний час виробництво оцтової кислоти з лісохімічної сировини має другорядне значення, хоча масштаби його вимірюються сотнями тисяч тонн. У цьому методі оцтову кислоту виділяють з сконденсованої частини пароподібних продуктів термічної обробки деревини (жижки), одержуваної в процесі вуглевипалювання. Вихід кислоти становить близько 20 кг на 1 м³ деревини.

Біохімічний метод виробництва оцтової кислоти використовують тільки для виробництва натурального харчового оцту.

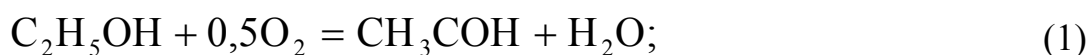
Поява синтетичних методів виробництва оцтової кислоти пов'язано з розробкою і промислової реалізацією реакції отримання ацетальдегіду по Кучерову. В даний час оцтову кислоту проводять головним чином синтетично.

З методів синтезу оцтової кислоти промислове значення мають каталітичне окислення ацетальдегіду і регульоване окислення нижчих парафінових вуглеводнів – бутанів і його гомологів. Останній метод є найбільш перспективним. Окрім цих способів, оцтову кислоту в промислових масштабах синтезують з метилового спирту і окислу вуглецю.

Виходячи з вживаної сировини, методи отримання синтетичної оцтової кислоти можна кваліфікувати наступним чином.

1) Методи отримання із спирту через ацетальдегід:

– метод каталітичного окислення:

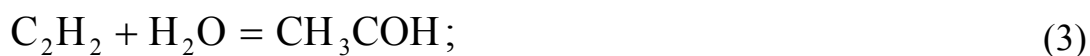


– метод каталітичного дегідрування:



2) Методи отримання з ацетилену через ацетальдегід:

– гідратація в рідкій фазі:



– гідратація в газовій фазі;

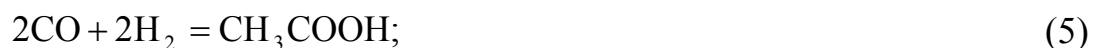
– пряме окислення в оцтову кислоту;

– синтез через вінілові ефіри;

– синтез з метанолу:



– синтез з водяного газу:



– синтез з метанолу:



3) Метод отримання з етилового спирту

Для перетворення етанолу на ацетальдегід необхідно відняти від його молекули два атоми водню. Це може бути досягнуто двома шляхами: каталітичним окисленням пари етилового спирту киснем, причому водень спалюється у воду, або шляхом каталітичного дегідрування при пропусканні етанолу при температурі 280 – 300 °С під відповідним каталізатором.

Недоліком цього методу є використання дефіцитної сировини – етанолу, а також двостадійність процесу.

4) Метод отримання з ацетилену

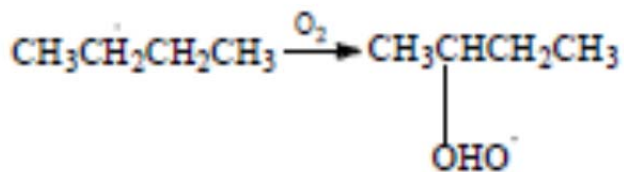
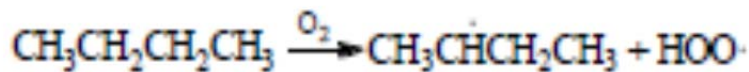
Метод заснований на пропусканні ацетилену з водяною парою і киснем при температурі (100 - 200) °С над ртутним каталізатором з солями ортофосфорної кислоти або ванадієвою, або над сумішшю окислу ртуті з ванадієвоокисним сріблом або оловом.

Недоліком методу є використання небезпечних і отруйних сполук ртуті, а також використання вибухонебезпечного ацетилену.

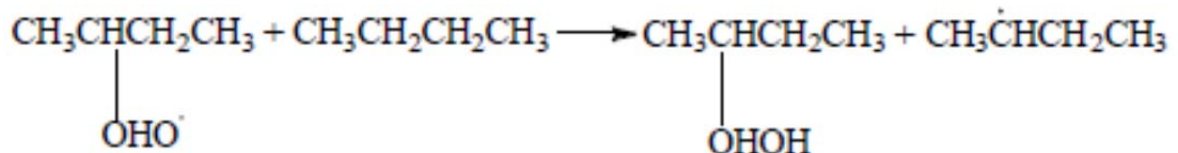
5) Рідиннофазне окислення н-бутану

Використання в якості сировини для виробництва оцтової кислоти н-бутану привабливо за рахунок низької ціни цього продукту та малого ступеню його використання.

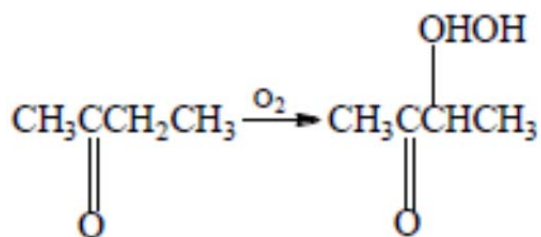
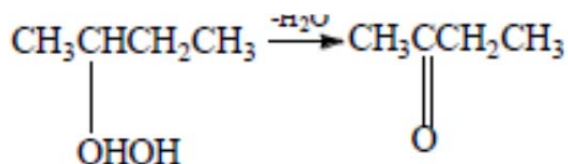
Окислення н-бутану – це класичний приклад автокаталітичної реакції з виродженим розгалуженням ланцюга. Як і всі радикально-ланцюгові процеси, він включає в себе стадії зародження, продовження і обриву ланцюга:



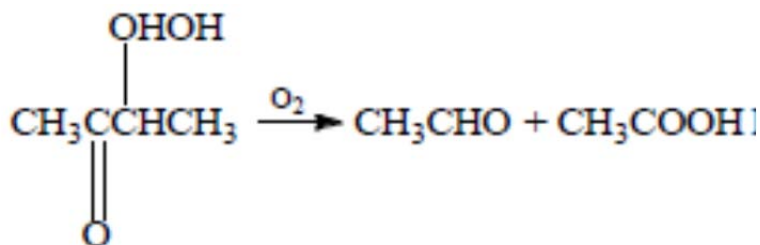
Продовження ланцюга йде в двох напрямках. Перший напрямок - це взаємодія вгор-бутілпероксида з н-бутаном



Утворений гідропероксид може розпадатися, причому виходить метилетилкетон при подальшому окисленні дає α -кетогідропероксид:



α -Кетогідропероксид, в свою чергу розпадається з утворенням оцтової кислоти і ацетальдегіду



б) Синтез з водяного газу

Синтез оцтової кислоти з суміші вуглецю і водню, не зважаючи на простоту, представляє значні труднощі. Можливо, що реакція утворення

оцтової кислоти протікає в декілька стадій. Разом з основними продуктами неминуче утворюється багато побічних продуктів: альдегідів, кетону, кислот, ефірів і так далі. Окрім цього, мають місце великі втрати сировини, внаслідок утворення метанолу. При температурі вище 300 °С прискорюється етерифікація кислот, внаслідок чого продукти можуть вийти у вигляді ефірів.

7) Синтез з метанолу

Значний інтерес представляє утворення оцтової кислоти з метанолу і окислу вуглецю. Термодинамічні розрахунки цієї реакції були проведені Шиловим [1]. Дані показали, що з підвищенням тиску рівновага зміщується у бік утворення оцтової кислоти, з підвищенням температури – у бік розкладання оцтової кислоти на метанол і оксид вуглецю.

Дані показали, що умови для сприятливого утворення оцтової кислоти створюються при температурі 500 °С.

Каталізаторами є мінеральні кислоти і їх солі: фосфорна, борова, кислі фосфати, фосфорно-молібденова кислота, солі, і оксиди металу: Cu, Sn, Pb, ZnO+SnO, Al₂O₃+CrO₃, Mo і Cr з добавкою лугів [2].

В даний час цей процес найбільш сприятливий і перспективний. Оскільки при цьому синтезі найбільший вихід оцтової кислоти, високий ступінь перетворення метанолу, дуже маленька кількість побічних продуктів і, отже, спрощується процес виділення готового продукту.

8) Метод отримання з ацетону через кетон

Один з методів, який придбав практичне застосування, є синтез оцтової кислоти з ацетону через кетон CH₂CO.

Кетон при звичайній температурі є газом, що конденсується в рідину з температурою кипіння мінус 56 °С. При взаємодії кетону з водою утворюється оцтова кислота. З крижаною оцтовою кислотою кетон дає оцтовий ангідрид, а із спиртами відповідні ефіри (ацетати).

Під дією високої температури з ацетону утворюється кетон за схемою:



Гази, що містять кетен, після охолодження подаються в колону, де зверху відбувається зрошування водою для отримання оцтової кислоти з кетену:



Реакція ведеться при температурі 40 °С без тиску.

Перевага методу в тому, що виходить оцтова кислота високого ступеня чистоти, процес має нескладне апаратне оформлення. А недолік в тому, що використовується дорогий ацетон.

Висновки

В даний час в промисловості використовується метод отримання оцтової кислоти карбонілюванням метанолу у присутності каталітичної системи, що включає карбонільний комплекс з промотивуючими добавками. Цей метод освоєний в промисловості з 1970г. Процес здійснюється при тиску 1,5 – 4,0 МПа і температурі 175 – 245 °С у присутності значного надлишку оксиду вуглецю. У цих умовах селективність з розрахунку на метанол складає 99%, з розрахунку на оксид вуглецю – 90 %. Процес включає наступні стадії: синтез оцтової кислоти, уловлювання легких фракцій, очищення оцтової кислоти, приготування і регенерація каталізатора.

1.2 Теоретичні основи процесу

Каталізатором процесу отримання оцтової кислоти є карбоніл родію у вигляді розчиненої комплексної сполуки $[\text{Rh}^{+1}(\text{CO})_2\text{I}_2]^{-1}$. Активатором (промотором) каталізатора служать йодистий метил і йодистий водень.

Карбонільний комплекс родію є нестійкою сполукою. Одною з головних умов збереження комплексу є підтримання необхідного парціального тиску оксиду вуглецю в реакторі синтезу, величина якого

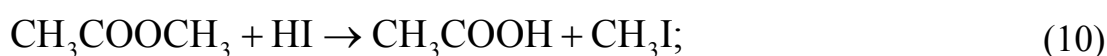
повинна бути в межах від 0,85 до 1,3 МПа. Ця величина визначає загальний тиск газів в реакторі синтезу у межах від 2,7 до 2,9 МПа [3].

Механізм отримання оцтової кислоти можна представити чотирма проміжними реакціями:

1) метанол, що поступає до реакційної суміші, вступає в реакцію з оцтовою кислотою з утворенням метилацетату і води:

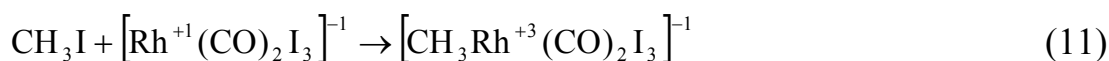


2) метилацетат вступає в реакцію з йодистим воднем з утворенням оцтової кислоти і йодистого метилу:



Отримана оцтова кислота знов поступає на реакцію (9).

3) йодистий метил окислює родій в карбонільному комплексі до тривалентного:



4) в результаті реакції (12) утворюється оцтова кислота, йодистий водень, а родій в комплексному з'єднанні відновлюється до одновалентного:



Отриманий в цій реакції йодистий водень вступає в реакцію (10), а карбонільний комплекс родію в реакцію (11). Таким чином, оцтова кислота є продуктом сумарного рівняння цих чотирьох проміжних реакцій, яке має вигляд:



Реакції (11) і (12) можна розглядувати як реакційно – регенераційний процес, властивий системі каталізатор-промотор.

Реакція (9) протікає миттєво при перемішуванні. Наявність надлишку кислоти і висока температура 175 – 189 °С зрушує рівновагу реакції вправо.

Реакція (10) протікає повільніше за реакцію (9), що пояснюється незначною кількістю метилацетату в реакційній масі. У свою чергу, комплекс легше реагує з CO і H₂O з утворенням оцтової кислоти і HI за реакцією (12).

Найповільнішою є реакція (11), яка визначає швидкість в реакції карбонілювання і, отже, навантаження за метанолом.

Теоретична швидкість реакції карбонілювання визначається по рівнянню:

$$F = 1795 \cdot e^n [I]^{1,05} \cdot [Rh]^{0,09}, \quad (14)$$

$$\text{де: } n = -7830 \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{443} \right);$$

T – абсолютна температура в °K;

[I] – концентрація йоду в [моль/літр];

[Rh] – концентрація родію в [моль/літр].

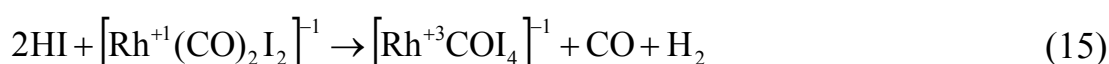
З рівняння видно, що підвищенню теоретичної швидкості сприяють:

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

Для забезпечення стабільності управління процесом робоча швидкість процесу прийнята 65 % від теоретичної, тобто: фактична швидкість реакції обмежена швидкістю подачі метанолу і дорівнює їй.

Разом з основною реакцією утворення оцтової кислоти протікає реакція конверсії окислу вуглецю, на який витрачається 1,7 % CO. Протіканню цієї реакції сприяє надлишок HI в реакційній суміші. Механізм реакції конверсії окислу вуглецю описується наступними реакціями:

– реакція утворення нового комплексного сполуки родію з виділенням водню:



– реакція конверсії окислу вуглецю з виділенням диоксиду вуглецю:



Сумарне рівняння цих реакцій має вигляд:



У приведених реакціях (15) і (16) родій в карбонільному комплексі міняє свою валентність від +1 до +3 і від +3 до +1 відповідно. Таким чином, протікає окислювально-відновний цикл.

Наслідком конверсії CO є збільшення змісту інертів в системі і зниження парціального тиску CO, а це може порушити стабільність каталізаторного комплексу і процесу синтезу.

Основним побічним продуктом є пропіонова кислота, яка утворюється в результаті карбонілювання етанолу. Етанол поступає в реактор як домішка метилового спирту, а також утворюється в процесі реакції гідрування оцтової кислоти:



В реакції гідрування (18) приймає участь водень, що утворюється за реакцією конверсії (6).

Окрім пропіонової кислоти в процесі синтезу можуть утворюватися мурашина кислота, ацетальдегід, диметилловий ефір, а також алкани [2], [3], [11].

1.3 Вплив технологічних параметрів

На управління процесом синтезу впливають:

- швидкість реакції;
- температура реакції;
- тиск в реакторі;

– концентрація води в реакційній суміші.

Підвищенню теоретичної швидкості сприяє:

– підвищення температури в реакторі;

– збільшення концентрації йоду;

– збільшення концентрації родію.

Однак:

– температура не повинна бути вище 190°C для запобігання підвищеної корозії;

– концентрація метилйодиду не повинна перевищувати 11,5%, тому що велика концентрація CH_3I призводить до осадження каталізатора;

– висока (понад 450 ppm) концентрація родію в реакторі призведе до осадження каталізатора.

Розрахункова робоча швидкість процесу прийнята рівною 66% від максимальної теоретичної швидкості подачі метанолу, тобто фактична швидкість реакції карбонілювання обмежена швидкістю подачі метанолу та дорівнює їй.

Відсоток від теоретичної швидкості розраховується як відношення фактичної швидкості до теоретичної.

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 CH_3OH - близько 100%

% теоретичної швидкості – 66 [3].

1.4 Використання оцтової кислоти

Оцтову кислоту застосовують для отримання лікарських і запашних речовин, як розчинник (наприклад, у виробництві ацетату целюлози), у вигляді столового оцту при виготовленні приправ, маринадів, консервів.

Водний розчин оцтової кислоти використовують як смаковий і консервуючий засіб (приправа до їжі, маринування грибів, овочів).

До складу оцту входять такі кислоти, як яблучна, молочна, аскорбінова, оцтова. Яблучний оцет (4% оцтової кислоти) Яблучний оцет містить 20 найважливіших мінеральних речовин і мікроелементів, а також оцтова, пропіонова, молочна і лимонна кислоти, цілий ряд ферментів і амінокислот, цінні баластні речовини, такі, як поташ, пектин. Яблучний оцет широко застосовується при приготуванні різних блюд і консервації. Він чудово поєднується со всілякими салатами, як з свіжих овочів, так і м'ясними і рибними. У нім можна маринувати м'ясо, огірки, капусту, каперси, портулак, а також трюфелі. Проте, на Заході яблучний оцет відомий більше своїми лікувальними властивостями. Він застосовується при підвищеному кров'яному тиску, мігрені, астмі, головному болі, алкоголізмі, запамороченні, артриті, хворобах нирок, високій температурі, опіках, пролежнях і ін.

Здоровим людям рекомендується щодня вживати корисний і освіжаючий напій: у стакані води розмішати ложку меду і додати 1 ложку яблучного оцту. Охочим схуднути, рекомендуємо кожного разу під час їжі випивати стакан несолодкої води з двома ложками яблучного оцту.

Оцет широко використовується в домашній консервації для приготування маринадів.

У народній медицині оцет використовується як неспецифічний жарознижуючий засіб (шляхом протирання шкіри розчином води і оцту в пропорції 3:1), а також при головних болях методом

примочок. Поширено застосування оцту при укусах комах за допомогою компресів. Відоме застосування спиртного оцту в косметології. А саме для додання м'якості і блиску волоссю після хімічної завивки і перманентного забарвлення. Для цього волоссю рекомендується обполіскувати теплою водою з додаванням спиртного оцту (на 1 літр води - 3-4 ложки оцту). Оцет виноградний (4% оцтової кислоти) Виноградний оцет широко використовується провідними кухарями не тільки Словенії, але і всього світу. У Словенії його традиційно використовують при приготуванні різних овочевих і сезонних салатів (2-3 ст. ложки на салатницю), оскільки він надає неповторному і вишуканому смаку дотримую. Також виноградний оцет чудово поєднується з різними рибними салатами і блюдами з морських продуктів. При приготуванні шашликів з різних сортів м'яса, але особливо з свинини, виноградний оцет просто незамінний.

Оцтова кислота застосовується також для виробництва лікарських засобів.

Пігулки Аспірину (АС) містять активний інгредієнт ацетилсаліцилову кислоту, яка є оцтовим ефіром саліцилової кислоти. Ацетилсаліцилова кислота проводиться шляхом нагрівання саліцилової кислоти з безводною оцтовою кислотою у присутності невеликої кількості сірчаної кислоти (як каталізатор).

При нагріванні з гідроксидом натрію (NaOH) у водному розчині ацетилсаліцилова кислота гідролізується до саліцилату натрію і ацетату натрію. При закислинні середовища саліцилова кислота випадає в осад і може бути ідентифікована по температурі плавлення (156-160°C). Іншим методом ідентифікації саліцилової кислоти, що утворюється при гідролізі, є фарбування її розчину в темно-фіолетовий колір при додаванні хлориду заліза (FeCl₃). Оцтова кислота, присутня у фільтраті, перетворюється при нагріванні з етанолом і сірчаною кислотою в етоксіетанол, який можна

легко розпізнати по його характерному запаху. Крім того, ацетилсаліцилова кислота може бути ідентифікована за допомогою різних хроматографічних методів. Ацетилсаліцилова кислота кристалізується з утворенням безбарвних моноклінних многогранників або голок, небагато кислих на смак. Вони стабільні в сухому повітрі, проте в вологому середовищі поступово гідролізуються до саліцилової кислоти і оцтової кислоти (Leeson і Mattocks, 1958; Stempel, 1961). Чисту речовину є білий кристалічний порошок, що майже не володіє запахом. Запах оцтової кислоти свідчить про те, що речовина почала гідролізуватися. Ацетилсаліцилова кислота піддається етерифікації під дією лужних гідроксидів, лужних бікарбонатів, а також в киплячій воді. Ацетилсаліцилова кислота надає протизапальне, жарознижуюче, а також безпечне дія, і її широко застосовують при гарячкових станах, головному болі, невралгіях і ін. і як протиревматичний засіб.

Оцтова кислота використовується в і хімічній промисловості (виробництво ацетилцелюлози, з якої отримують ацетатне волокно, органічне скло, кіноплівку; для синтезу фарбників, медикаментів і складних ефірів), у виробництві негорючих плівок, парфюмерних продуктів, розчинників, при синтезі фарбників, лікарських речовин, наприклад, аспірину [6].

Солі оцтової кислоти використовують для боротьби з шкідниками рослин.

1.5 Технологічне оформлення процесів

Процеси рідкофазного окислення ацетальдегіду.

Синтез на основі ацетальдегіду домінував в промисловості аж до 90-х років ХХ ст.

Це пов'язано з досить простим технологічним оформленням процесу, доступністю вихідної сировини.

Для рідкофазного окислення можуть використовуватися різні типи реакційної апаратури. Їх конструкція визначається вимогами відведення тепла для створення близьких до ізотермічних умов проведення процесу і інтенсивного масообміну між рідкої і парової (газової) фазами. Оскільки оцтова кислота є продуктом, стійким до подальшого окислення, і процес протікає в середовищі продукту реакції, то використовують найбільш просте апаратне оформлення реактора у вигляді пустотілої барботажної колони з відведенням тепла вбудованими теплообмінними пристроями. Його виготовляють з нержавіючої сталі і футерують листами металевого алюмінію для запобігання корозії.

Традиційна технологічна схема отримання оцтової кислоти рідкофазним окисненням ацетальдегіду представлена на рис. 1.1. Реактор 1 служить для приготування каталізаторного розчину змішанням рециркулюючої оцтової кислоти і ацетату марганцю (II).

Попередньо охолоджений в холодильнику 2 ацетальдегід змішується з каталізаторним розчином і подається в реактор окислення 3. У реактор 3 також подається технічний (98%) кисень. Використовується різнорівнева подача (2-3 введення). Нижній введення кисню розташовується трохи вище введення ацетальдегіду (1-1,5 м) так, щоб в цьому перерізі були відсутні пари ацетальдегіду.

Для поліпшення масообміну реактор 3 може бути забезпечений тарілчастими пристроями. Тепло реакції відводять за рахунок вбудованих змієвикових пристроїв. Частина тепла відводиться також з парогазовим потоком з верху реактора. При цьому в реакторі підтримуються наступні умови: тиск - 0,30 МПа, температура - до 75 ° С; в нижній частині реактора тиск - 0,38-0,40 МПа, температура - 60 ° С.

Вибір температурних умов визначається необхідністю забезпечення рівності швидкостей освіти і витрачання надоцтової кислоти. При температурі нижче 70 ° С знижується швидкість її розкладання і відбувається її накопичення в реакційній масі. Оскільки надоцтової кислота являє собою перекисне з'єднання, підвищення її концентрації в реакційній масі небезпечно, так як може призвести до вибуху. При підвищених температурах з більшою, ніж для основної реакції, зростає швидкість побічних процесів повного окислення.

З верхньої частини реактора 3 відбирається парогазова суміш, що складається з продуктів повного і деструктивного окислення (мурашина кислота), непрореагованого ацетальдегіду, парів оцтової і надоцтової кислот, інертний технічного кисню. Парогазова суміш охолоджується і конденсується в холодильниках-конденсаторах 4, парову фазу після конденсації подають на наступний щабель охолодження, а рідина (ацетальдегід, кислоти) повертають в реактор 3. Очищений газовий потік IV Направляють на санітарну очистку каталітичним допалом.

Продуктовий потік відбирають з реактора 3 в рідкій фазі і направляють на ректифікацію в колону 6. У ній від оцтової кислоти відокремлюють легкі продукти і розчинені гази. Кубовий продукт колони 6 направляють в нижню частину колони 7. У ній від оцтової кислоти, що виділяється в якості дистиляту, відокремлюють важкі продукти: етілідендіацетат, смоли, параформ. Дистилят колони 7 надходить до збірки 8. З нього велика частина оцтової кислоти-сирцю направляється в реактор перманганатного очищення 9, а менша частина використовується для приготування каталізаторного розчину в реакторі 1. У реактор 9 дозують перманганат калію для доокислення, що містяться в оцтової кислоти-сирець органічних сполук. Оксидат з реактора 9 направляють в колону ректифікації 10, де отримують

товарну оцтову кислоту, відганяючи її від важкокиплячих продуктів, що містять ацетат марганцю.

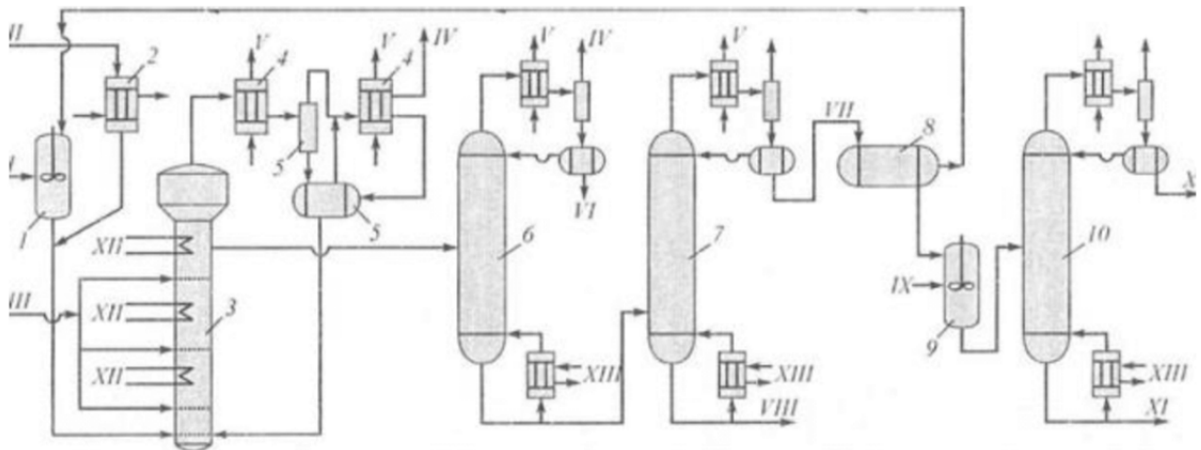


Рисунок 1.1 – Технологічна схема рідкофазного окислення ацетальдегіда в оцтову кислоту:

1 - реактор приготування каталізаторного розчину; 2-холодильник; 3 реактор окислення; 4 - холодильник-конденсатор; 5 - сепаратор; 6, 7, 10 - ректифікаційні колони; 8- збірник; 9 - реактор перманганатного окислення;

I - ацетат марганцю; II- ацетальдегід; III - технічний кисень; IV- гази на санітарну очистку; V- вода; VI - легкокиплячі домішки; VII - оцтова кислота-сирець; VIII - фракція каталізатора і важкокиплячих продуктів; IX- KMnO₄;

X- товарна оцтова кислота; XI - важкокипляча фракція; XII - водний конденсат; XIII - водяна пара

В цілому технологія характеризується задовільним виходом оцтової кислоти (92% на ацетальдегід) і досить високою конверсією за один прохід (95% по ацетальдегіду). До недоліків технології слід віднести: складну конструкцію реактора окислення зі стійких до корозії матеріалів; низький ступінь використання тепла реакції через невисокий його потенціалу (охладжуючий реактор конденсат з температурою близько 60 ° С придатний тільки для живлення котлів утилізаторів інших виробництв); використання на стадії очищення хімічних реагентів; одноразове без регенерації і утилізації використання каталізатора.

Технологія окислення ацетальдегіду в оцтову кислоту відноситься до безперервним і має одну стадію за хімічною складовою. В якості вихідної сировини використовують доступні речовини: ацетальдегід і технічний кисень. Процес відноситься до високоефективних, володіючи високою конверсією за один прохід, задовільною для радикально-цепних процесів селективність і продуктивністю. Високі конверсії реагентів за один прохід роблять застосування рециркуляції недоцільним. З реакційної суміші повністю виділяють оцтову кислоту, легко-і важкокиплячі фракції, як правило, не утилізують, а піддають вогневому знешкодженню. Тому технологія не володіє повнотою використання рідких і твердих відходів. З точки зору реалізації принципів розробки технології з низьким енергоспоживанням і повноти використання енергії системи технологія вимагає додаткового вдосконалення, оскільки низький потенціал тепла, що виробляється реактором окислення, не дає можливості використовувати його для технологічних потреб. Окислення ацетальдегіду в оцтову кислоту можна віднести до технологій з низькою витратою води, оскільки вона використовується як енергоносіє і холодоагент, але не як реагент

Виробництво оцтової кислоти рідкофазним окисленням н-бутану

н-Бутан є багатотоннажним продуктом, одержуваним при газофракціонування сумішей легких вуглеводневих газів. Практично його використання обмежене застосуванням в якості компонента побутового газу (пропан-бутанові суміші), замітник фреонів в наповнювачах аерозольних балонів, сировини для дегідрування і отримання ізобутану ізомеризацією. Таким чином, н-бутан є доступним і дешевою сировиною для виробництва оцтової кислоти.

Технологічна схема представлена на рис.1.2. Свіжий і рециркулюючий н-бутан змішуються в змішувачі 1, підігріваються до 140-150 ° С і подаються в нижню частину реактора 5. Свіже повітря змішують з рециркулюючими

газами, підігрівають і направляють в реактор 5. Введення повітря розподілений по висоті реактора. Тепло реакції відводиться за рахунок випаровування частини реакційної маси і вбудованими змієвиковими теплообмінниками. Продукти випаровування проходять через водяні холодильники-конденсатори 5. Конденсована фаза повертається в реактор для підтримки рівня рідини. Після додаткового охолодження і часткової конденсації в розсільна холодильнику 4 рідка фаза повертається в реактор, а парогазова надходить на промивання 2-5% лугом і водою в абсорбери 6, 7.

Абсорбція газу частково повертають в змішувач 1а, а частково відводять з системи для підтримки постійного рівня концентрації інертний. Сольові стоки абсорберів 6, 7 направляють в відпарну колону (на схемі не показана) для вилучення органічних компонентів, що скидаються на смолоскипний допал.

Продукти реакції відводять з нижньої частини реактора в рідкій фазі. У складі оксидата: до 43% оцтової кислоти, близько 10% метилетилкетону, 8-9% етилацетату, метилацетат, ацетон, вода. Цю суміш охолоджують і частково конденсують в холодильнику 3а. Потім пари з сепаратора 9а направляють в холодильники 3, 4, а рідина через дросель 10 (зниження тиску до 0,2 МПа) в отпарную колону 8. Колона 8 служить для видалення з продуктів реакції, що не прореагував н-бутану і вуглекислого газу. Парогазовий потік сепаратора 11 направляють на лужне очищення, а потім на смолоскипний допал. Рідина сепаратора 11 - кислий бутан - повертають в змішувач 1. Технологія поділу суміші продуктів досить складна через азеотропного характеру суміші.

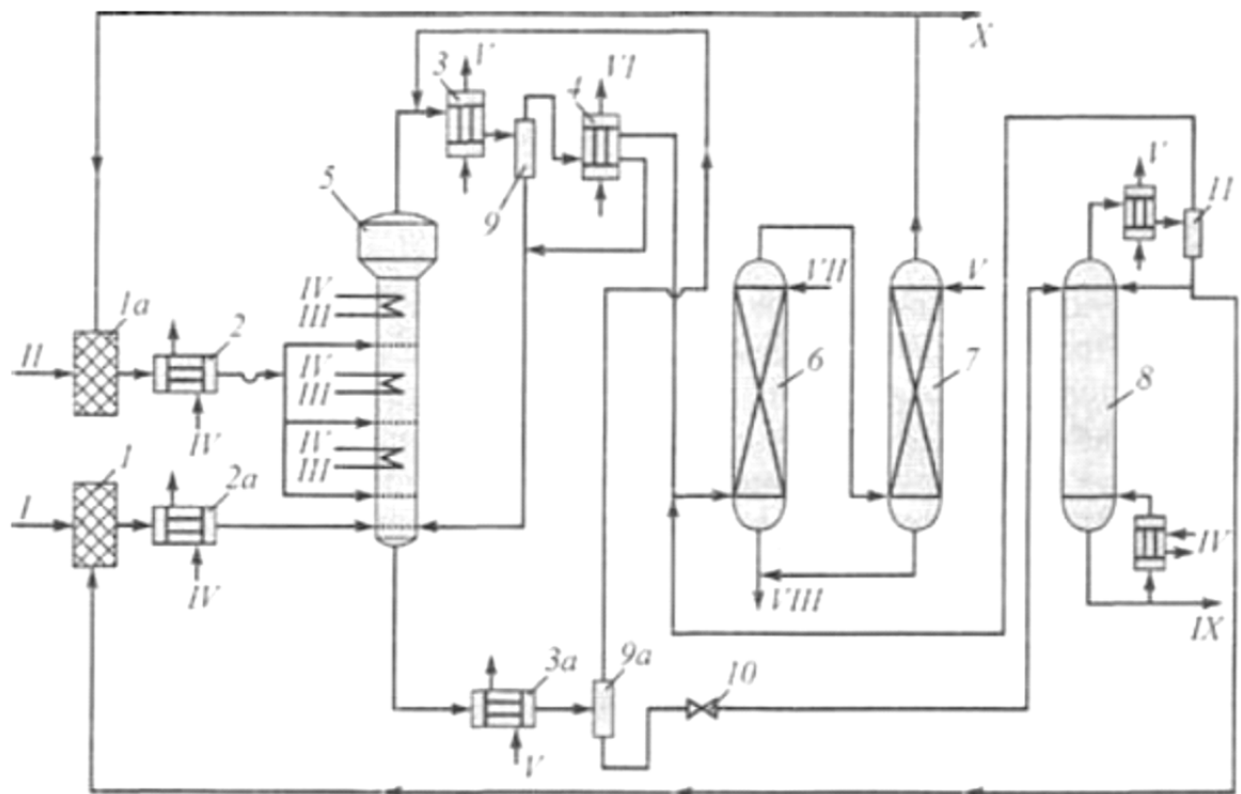


Рисунок 1.2 – Реакторна підсистема технології виробництва оцтової кислоти рідкофазним окисленням н-бутану:

1 - змішувач; 2 - підігрівач; 3 - холодильник; 4 - розсолу холодильник-конденсатор; 5 - реактор; 6, 7-абсорбери; 8 - отпарную колона; 9 - сепаратор пар-рідина; 10 дросель; 11 - сепаратор;

I- н-бутан; II - повітря, III- водний конденсат; IV- пар; V- вода; VI- розсіл; VII- розчин луку; VIII- сольовий розчин на відпарювання від органіки; IX- продукти на ректифікацію; X – газ

До переваг методу відносяться: доступність вихідної сировини (н-бутан і повітря), задовільною для радикально-ланцюгових процесів селективність і продуктивністю. Процес має невисоку конверсією за один прохід, що вимагає організації рециклц по вихідній сировині.

До недоліків технології слід віднести утворення значної кількості водно-сольових стоків при промиванні рециркуляційних потоків, складну

технологію поділу компонентів реакційно суміші, необхідність виділення з неї каталізатора (через відвід продуктів реакції в рідкій фазі).

Отримання оцтової кислоти карбонілюванням метанолу

У 1996 р фірмою «BP Chemicals» був запропонований процес карбонілювання метанолу в оцтову кислоту на основі промотувати іридієвої каталітичної системи, названий «Cativa». Новий процес забезпечує і значні переваги над стандартною технологією фірми «Монсанто», заснованої на родієвого каталізаторі, і значну економію капітальних витрат, необхідних для будівництва нових заводів або для розширення існуючих установок карбонілювання метанолу. Лабораторне періодичне випробування нового процесу Cativa почалося в 1990 р, і в листопаді 1995 р процес був вперше впроваджений в промислову практику в Техасі (США).

Нова технологія змогла значно збільшити продуктивність шляхом усунення обмежень попереднього процесу. Максимальна потужність установок визначається виключно наявністю місцевих ресурсів СО. Швидке розгортання нової технології на основі іридію відбувається завдяки істотному зниженню капітальних і експлуатаційних витрат в порівнянні з процесом фірми «Монсанто».

Умови протікання реакції необхідно підтримувати в певних межах, щоб запобігти осадження каталізатора. Це накладає обмеження на концентрації води, метилацетат, метилйодиду і родію. Також потрібне певне мінімальне парціальний тиск СО. Для запобігання осадження каталізатора і забезпечення високих швидкостей реакції бажані високі концентрації води (понад 10% вагу.). Ці обмеження встановлюють межу продуктивності і збільшують експлуатаційні витрати, оскільки ректифікаційна підсистема повинна видаляти всю воду з продуктової оцтової кислоти для рециркуляції в реактор.

Через обмеження, описаних вище, а також з-за дуже привабливою різниці в ціні між родієм (\$ 5200 за тройську унцію) і іридію (\$ 300 за тройську унцію), яка існувала в 1990 р, фірма «British Petroleum» (BP) зробила спробу створення нового каталітичного процесу синтезу оцтової кислоти карбонілюванням метанолу.

Попередні дані досліджень говорили про високу стабільність іридієвого каталізатора при низьких концентраціях води. Це створювало передумови створення процесу без точного дозування і рециркуляції води в реакційну масу. Крім того, Іридієві комплекси мають більш високу стійкість при підвищених температурах і дефіциті CO, більш високу розчинність в реакційній масі.

Основною перевагою іридієвого процесу в порівнянні з родієвим є зниження капітальних і експлуатаційних витрат. Це досягається за рахунок впровадження нової каталітичної Системи. Вона може працювати при низьких концентраціях води, що дозволяє виключити з технології колону ректифікації осушення і рецикл по воді. Застосування більш низького тиску дає можливість знизити капітальні витрати.

Карбонілювання на кобальтових каталізаторів не знайшло широкого застосування. Через високого тиску і високих капітальних витрат технологія виявилася неконкурентоспроможною порівняно з традиційними способами виробництва оцтової кислоти.

Технологія карбонілювання метанолу в оцтову кислоту має одностадійний характер і є безперервним процесом. Вона має високу ефективність як з точки зору селективності за цільовим продукту, так і про переходи за один прохід. Основні рециркуляційні потоки в технології утворюються через необхідність повернення каталітичного розчину в реактор. Додатковий рецикл по воді при використанні родієвій каталітичної системи обумовлений вимогами до складу каталітичного розчину і

визначається стійкістю і реакційною здатністю карбонільних комплексів. Вихідна сировина, оксид вуглецю і метанол, є дешевим і доступним.

Продуктивність установок лімітується не конструкційними особливостями, які не кінетичними або термодинамічними обмеженнями, а потребою в продукті і наявністю місцевих джерел оксиду вуглецю. Ступінь утилізації тепла відносно невелика. Однак відділення продуктів реакції від каталітичного розчину в адіабатичному сепараторі за рахунок тепловмісту реакційної маси дозволяє знизити витрати на подальший ректифікаційний поділ.

2 ХАРАКТЕРИСТИКА СИРОВИНИ, НАПІВФАБРИКАТІВ, ГОТОВОЇ ПРОДУКЦІЇ

Метанол - (метиловий спирт) за ГОСТ-2222-78 - сировина

Основні фізико-хімічні властивості:

хімічна формула	CH ₃ OH
молекулярна вага	32,04
щільність при температурі 20 °С, г/см ³	від 0,791 до 0,792
температура плавлення, °С	мінус 97
температура кипіння, °С	від 64 до 65,5
температура спалаху, °С	8
температура воспламенення, °С	19
температура воспламенення, °С	436
межі вибуховості з повітрям, % об.	від 6,7 до 34,7
температурні межі вспалаху, °С	від 7 до 38

Метанол - безбарвна прозора рідина з характерним винним запахом, змішується з водою в будь-яких стосунках.

Метанол - сильна отрута. При вживанні більше 5-10 мл приводить до сильного отруєння, а 30 мл викликає летальний результат.

Симптоми отруєння: нудота, блювота, у важких випадках утруднення дихання, судоми, слабкий пульс, відсутність реакції зіниць.

Гранична допустима концентрація пари метанолу в повітрі робочої зони - 5 мг/м³, на території цеху – 1,5 мг/м³.

Окис вуглецю

Основні фізико-хімічні властивості:

хімічна формула	CO
молекулярна вага	28
щільність, кг/м ³	1,25
температура плавлення, °С	мінус 205
температура кипіння, °С	мінус 191
температура самоспалаху, °С	610
межі вибуховості, % об.	від 12,5 до 75

Окис вуглецю - безбарвний горючий газ без запаху, при високих концентраціях має металевий присмак і часниковий запах. У воді не розчинимо.

Окис вуглецю - задушливий газ, що приголомшує центральну нервову систему і мозок. При вдиханні невеликих концентрацій спостерігається тягар в голові, сильний головний біль, запаморочення, нудота, блювота. Гранична допустима концентрація окислу вуглецю в повітрі робочої зони - 20 мг/м³, на території цеху – 6 мг/м³.

Йодистий водень.

Фізико - хімічні властивості:

хімічна формула	HI
молекулярна вага	127,93
щільність: газу, кг\м ³	5,688
розчину, кг\м ³	1,033

розчинність: у 1 об'ємі води розчиняється 500 об'ємів

зовнішній вигляд - безбарвний газ або блідо - жовта рідина

Не горючий, не вибухонебезпечний. Гранично допустима концентрація йодистого водню в повітрі – 1 мг/м³.

Пропіонова кислота - є відходом виробництва.

Фізико-хімічні властивості:

хімічна формула	CH ₃ CH ₂ COOH
молекулярна маса	74
щільність, кг/м ³	0,993
температура плавлення, °C	мінус 22
температура кипіння, °C	141,1
температура спалаху, °C	34
температура само спалаху, °C	402
межа вибуховості, %	45 – 83
щільність щодо повітря	2,6

зовнішній вигляд - безбарвна, прозора рідина

Гранично допустима концентрація пари пропіонової кислоти в повітрі робочої зони – 20 мг/м³.

Гіпофосфориста кислота (фосфорнуватиста) - застосовується для скріплення вільного йоду.

Фізико - хімічні властивості:

хімічна формула	H ₃ PO ₂
молекулярна маса	66,0
питома вага, кг/м ³	1,493
температура плавлення, °C	26,5

зовнішній вигляд - безбарвна, масляниста рідина;

Гранично допустима концентрація пари гіпофосфористої кислоти в повітрі – 0,1 мг/м³.

Гідроокис калія - застосовується для скріплення з'єднань йоду в колоні продукту шляхом безперервної подачі в лінію живлення колони.

Фізико-хімічні властивості:

хімічна формула	КОН
молекулярна маса	56,1
щільність, кг/м ³	2,04

зовнішній вигляд - кристалічна речовина від білого до ясно сірого кольору;

Гранично допустима концентрація пари гідроокису калія в повітрі виробничих приміщень - 0,5мг/м³.

Йодистий метил

Фізико-хімічні властивості:

хімічна формула	CH ₃ I
молекулярна вага	141,95
питома вага при 20 °С -кг/м ³ ,	2,279

зовнішній вигляд - безбарвна рідина із слабким ефірним запахом.

Гранично допустимі концентрації пари йодистого метилу в повітрі виробничих приміщень – 1 мг/м³.

Азот - застосовується для створення подушки інертного газу в емкостях і колонах, для продування п'єзометричних трубок, при підготовці устаткування до ремонту.

Фізико-хімічні властивості:

хімічна формула	N ₂
молекулярна вага	28
щільність, кг/м ³	1,25

зовнішній вигляд - безбарвний газ, без запаху і смаку.

Надає задуху при високих концентраціях через нестачу кисню.

Оцтова кислота (готовий продукт) - що виходить з колони готового продукту, має наступний склад і відповідає ГОСТ 19814-74.

Таблиця 2.1 – Склад оцтової кислоти [3]

Компонент	Масова частка, %
Оцтова кислота	від 74 до 88
Вода	від 10 до 20
Йодистый метил	не більш 1,5
Метанол	не більш 0,03
Метілацетат	не більш 0,25
Йод (вільний)	не більш 0,01

Основні фізико-хімічні властивості:

хімічна формула	CH_3COOH
молекулярна вага	60,05
питома вага при температурі 20 °С, г/см ³	1,049
температура плавління, °С	16,63
температура кипіння, °С	118,1
температура спалаху, °С	68
температура самоспалаху, °С	454
межі вибуховості, % об.	від 3,3 до 22

Оцтова кислота добре розчиняється в органічних розчинниках, спирті і ефірі. Надзвичайно стійка по відношенню до окислювачів, навіть таким, як хромова кислота і марганцевокислий калій.

Оцтова кислота дратівливо діє на слизисту оболонку очей і верхніх дихальних шляхів. Розчини оцтової кислоти концентрацій 30 % і більш викликають опіки. Гранично допустима концентрація пари оцтової кислоти в повітрі робочої зони - 5 мг/м³, на території цеху - 1,5 мг/м³.

3 ОПИС ТЕХНОЛОГІЧНОЇ СХЕМИ

Процес отримання оцтової кислоти включає наступні основні стадії: синтез оцтової кислоти; уловлювання легких фракцій; очистку оцтової кислоти; приготування і регенерацію каталізатора.

Метанол підігрівають в апараті АТ1 і вводять в реактор РТ з мішалкою і барботером. Реакційна маса містить оцтову кислоту, 15-20 % води, 250-400 млн⁻¹ Rh, не більше 1,2 міль ат./л йоду і невелику кількість неперетвореного метанолу. Неперетворений метанол разом з унесеними парами речовин виходить зверху реактора РТ, охолоджується в холодильнику ХК1, конденсат відділяється від газу в сепараторі С2 та повертається в реактор, а газ йде на очищення.

Пари з сепаратора С1 поступають в колону з кип'ятильником КЛ1. У ній відганяють леткі продукти, які конденсуються в апараті Д1, і конденсат розділяється на дві рідкі фази. Верхня фаза, що є водним розчином, служить флегмою колони, а важка фаза, що складається в основному з CH_3I , повертається насосом в реактор. З середньої частки колони КЛ1 відбирають сиру оцтову кислоту, а кубову рідину спрямовують до лінії з сепаратора С1.

Сира оцтова кислота поступає в колону зневоднення на подальшу ректифікацію. Крім того, оцтова кислота звільняється від HI , для полегшення чого на одну з тарілок подається метанол, що дає з HI леткий CH_3I . Відігнану суміш повертають насосом в реактор. Кубова рідина колони закачується в середню частку колони ректифікації, в якій отгоняється технічно чиста оцтова кислота. Кубовий залишок цієї колони відправляють на спалювання [3].

Таблиця 3.1 – Норми технологічного режиму [3]

Найменування стадії та потоків реагентів	Найменування параметру та одиниця вимірювання	Номінальне значення з допустимими відхиленнями або діапазон регулювання	Межі допустимих значень параметрів
1	2	3	4
Стадія синтезу оцтової кислоти			
Реактор синтезу РТ	Витрата РОМ-2, кг/год	11200	7000÷12000
	Температура, °С	185	175÷189
	Тиск, МПа	2,81	2,7÷2,9
	Парціальний тиск оксиду вуглецю, МПа	0,98	0,85÷1,3
	Рівень, % шкали прибору	80	70÷85
	Відсоток від теоретичної швидкості	65,5	60÷70
	Масова доля води, %	16	14÷20
	Масова доля родію, ppm	350	250÷450
	Молярність сполук йоду, моль/дм ³	1,2	1,6, не більше
	Співвідношення: потік реакційної маси/потік РОМ-2	17,5	15÷20
Розчин каталізатору, що повертається до реактору насосом Н2	Співвідношення: потік легкої фази/потік РОМ-2	0,8	0,65÷1
	Витрата, кг/год	125000	60000, не менше
	Рівень в сепараторі С2, % шкали прибору	40	35÷55
Компримування оксиду вуглецю	Вібрація насоса, % по шкалі з коефіцієнтом 2	25	35, не більше
	Температура нагнітання, °С	160	180, не більше
	Температура масла для змазки, °С	45	20÷60
	Тиск нагнітання, МПа	12	14, не більше
	Тиск масла для змазки, МПа	0,3	0,25÷0,35