

Виробництво вінілацетату потужністю 40 тис.т./рік

Виконав: Бикова М.В. гр. ХТ-14з

1.АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД ТЕХНІЧНОЇ ЛІТЕРАТУРИ Й ПРОМИСЛОВОЇ ПРАКТИКИ ВИРОБНИЦТВА ВІНІЛАЦЕТАТУ

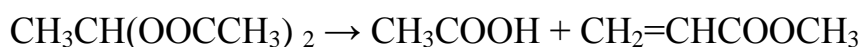
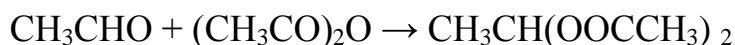
1.1 Сучасний стан проблеми

Для одержання вінілацетату використовують різні методи обираючи в якості початкової сировини оцтову кислоту і ацетилен, або оцтову кислоту, етилен та кисень.

Вперше вінілацетат був отриманий німцем Клате в 1912р., а вперше в промисловості - одержаний в 1938 р. рідкофазним способом з ацетилену і оцтової кислоти на Куськовському хімзаводі. В цьому методі ацетилен пропускають через оцтову кислоту, в якій розчинений каталізатор. Каталізатором використовують солі ртуті у присутності мінеральних і органічних кислот (сірчана, фосфорна, сульфокислоти і ін.). Основна реакція протікає при температурі 60-66°C. Як побічний продукт в значних кількостях утворюється етілідендіацетат. Вихід вінілацетату за один прохід складає всього 3-5%. Такий спосіб не знайшов практичного застосування головним чином через токсичність ртуті, сильної корозійної дії каталітичної системи і низького виходу вінілацетату.

У 1945 р. був пущений один завод по виробництву вінілацетату на основі ацетальдегіду. Але подальшого поширення цей спосіб не набув.

У 1953 р. був здійснений синтез вінілацетату з оцтового ангідриду і ацетальдегідом в рідкій фазі при підвищеній температурі у присутності каталізатора. Процес протікає через проміжне утворення етілідендіацетату по наступній схемі:



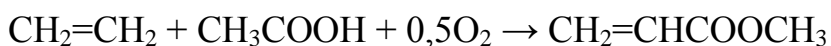
Побічним продуктом є оцтова кислота. Якщо врахувати, що початкові продукти (ацетальдегід і оцтовий ангідрид) виходять з етилену і кисню, то

сумарний процес отримання вінілацетату виявляється багатостадійним. Саме ця обставина і послужила перешкодою для його широкого розповсюдження.

Останнім часом особливо поширений спосіб, в якому як сировина використовується етилен, оцтова кислота та кисень.

Цей спосіб був винайдений радянським вченим И.И. Моїсєєвим. Вона, подібно синтезу ацетальдегіду, здійснюється у присутності каталізатора на основі паладію. Якщо їх взаємодія протікає не у водному розчині, а в середовищі оцтової кислоти, то проміжний карбокатион має будову $\text{CH}_3\text{-CH-OSO-CH}_3$ і може не тільки реагувати з другою молекулою оцтової кислоти, утворюючи етілідендіацетат, але і відщеплювати протон, утворюючи вінілацетат.

Як каталізатор застосовують солі паладію з добавками, утворюючими редокс-систему, і ацетати лужних металів. Тут також можливі рідкофазний і парофазний процеси. Причому рідкофазний процес може здійснюватися як по одностадійному, так і по двох стадійному варіанті. Сумарна реакція такого процесу може бути представлена таким чином:



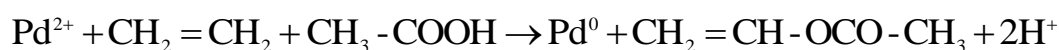
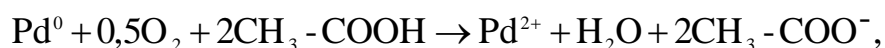
Розглядаючи процеси синтезу вінілацетату, можна відзначити наступну обставину. Технологія процесів, що використовують як ацетилен, так і етилен, відноситься до найхарактерніших прикладів застосування металокомплексних каталізаторів в гетерогенних процесах, а також гомогенних процесів в рідкофазних умовах.

Отримання вінілацетату способом етилену вимагає великих енергетичних і капітальних витрат, а також погано реалізований один з основних принципів - вимога високої конверсії. Його виконання становить проблему через вибухонебезпеку використовуваної парогазової суміші. Отже, в цьому напрямі і необхідно удосконалити процес.

Рідкофазний процес отримання вінілацетату проводили з каталізатором - $\text{PdCl}_2 \cdot \text{CuCl}_2$ в середовищі оцтової кислоти з добавкою ацетату натрію або хлориду літію. Окрім етілідендіацетата побічними продуктами є н-бутен (за

рахунок димеризації етилену) та ацетальдегід. Оскільки при отриманні вінілацетату утворюється вода, то з накопиченням її в реакційному середовищі збільшується вихід ацетальдегіду. Зберігаючи певне співвідношення оцтової кислоти і води, можна здійснювати спільний синтез вінілацетату і ацетальдегіду. Через відносно низькі виходи продукту і сильної корозії рідкофазний процес був замінений газофазним, що набув повсюдне поширення

Газофазний синтез вінілацетату здійснюють на гетерогеному каталізаторі (Pd на SiO₂, Al₂O₃ або на алюмосилікаті з добавкою ацетату натрію), в якому роль мідних солей виконує носій, який сприяє окисленню Pd в двовалентну форму:



Процес ведуть при 170-180°C і 0,5-1 МПа, пропускаючи парогазову суміш реагентів через гетерогенний каталізатор. Щоб уникнути утворення вибухонебезпечних сумішей, застосовують надлишок етилену і оцтової кислоти. При цьому не перетворений етилен повертають на окислення, що робить обов'язковим використання як окислювача не повітря, а кисень. Початкова суміш складається з етилену, пари оцтової кислоти і кисню в об'ємному відношенні $\approx 8:4:1$. Ступінь конверсії їх за один прохід через реактор складає відповідно 10, 20 і 60-70%. Селективність по вінілацетату досягає 91-92%, а основним побічним продуктом є CO₂ з утворенням тільки 1% інших речовин (етилацетат, етіліденацетат).

Широко поширений парофазний метод отримання вінілацетату з ацетилену і оцтової кислоти. Як каталізатори використовують ацетати цинку або кадмію, нанесені на активоване вугілля, ацетат кадмію, нанесений на оксид алюмінію, силікагель або пемзу. Процес реалізований в реакторах із стаціонарним і псевдозрідженим шаром каталізатору.

Процес парофазного методу отримання вінілацетату з ацетилену і оцтової кислоти має наступні переваги:

- він достатньо простий, протікає в одну стадію;
- початкові реагенти в газовій фазі легко перемішуються;
- парогазова реакційна суміш забруднюється, головним чином, твердими частинками каталізатора, які достатньо легко відділяються пиловловлюючими пристроями;

- характеризується незначними витратами тепла на синтез, на випаровування оцтової кислоти і підігрів реакційної суміші;

- основне устаткування (за винятком випарника) може бути виготовлене з вуглецевої сталі, оскільки початкові речовини знаходяться у вигляді перегрітої парогазової суміші і корозія практично відсутній;

- відносно висока конверсія по оцтовій кислоті;

- утилізація і випаровування теплоти реакції і тепла різних потоків.

Зокрема тепло реакторних газів використовується для підігріву початкової суміші і т. д.;

- застосування безперервного процесу;

- можливість підвищення одиничної потужності реакційного апарату.

У промисловості найчастіше застосовується трубчастий реактор. Об'ємна швидкість пари в ньому складає 300-400 ч⁻¹. Проте може застосовуватися і реактор з псевдозрідженим шаром каталізатора.

Основний недолік реактора - значне стирання каталізатора, отже, і втрата носія. Крім того, спостерігається сильне віднесення ацетату цинку, підживлення якого проблематичне. У зв'язку з цим, у разі використання дорогого механічно неміцного активованого вугілля, слід використовувати реактор із стаціонарним шаром каталізатора. Якщо ж застосовується механічно міцний носій, а замість ацетату цинку менш летючий ацетат кадмію, то використання реактора з псевдозрідженим шаром каталізатору цілком виправдане. Оскільки присутність води в початкових ацетилені і оцтовій кислоті приводить до збільшення виходу побічних продуктів і інтенсивнішого протікання гідролізу вінілацетату, початкові реагенти повинні бути

заздалегідь осушені. Зокрема, ацетилен може містити вологу не більш 0,000835 кг на 1 кг ацетилену.

Більшість домішок, що містяться в технічному ацетилені, не впливає на первинну активність каталізатора. Проте їх накопичення в результаті адсорбції викликає зниження активності каталізатора і, отже, скорочує термін його служби. Тому для подовження терміну служби каталізатора ацетилен заздалегідь очищають.

Зважаючи на високу екзотермічність реакції вінілування необхідно відводити з реактора тепло. З цією метою в міжтрубний простір реактора із стаціонарним шаром каталізатора подається висококиплячий теплоносій.

1.2 Обґрунтування обраного напрямку роботи

Для одержання вінілацетату застосовується реакція вінілірування, що полягає в приєднанні до ацетилену оцтової кислоти, що має рухливий атом водню:



Вінілацетат з ацетилену й оцтової кислоти може бути отриманий у рідкій або паровій фазі.

1.3 Рідкофазний синтез вінілацетату

Сутність методу полягає в барботажі ацетилену через розчин крижаної оцтової кислоти, що має розчинений каталізатор при температурі 40-50 °С.

Як каталізатори були запропоновані сірчанокисла ртуть, ртутна сіль фосфорної кислоти, сульфокислоти, ацетат цинку й цілий ряд інших солей цинку, кадмію, магнію, заліза, алюмінію, бора, але жоден з каталізаторів не забезпечував достатньої вибіркової процесу. Крім вінілацетату утворюється велика кількість етилідендіацетату.

У ряді патентів пропонується підвищувати об'ємну швидкість ацетилену, щоб вінілацетат, що утвориться, як низькокип'ячий компонент суміші, відбувався надлишком ацетилену. З тією ж метою деякі автори рекомендували проводити реакцію при зниженому тиску.

В одному з патентів пропонується проводити синтез у середовищі інертних розріджувачів як гас, парафінове масло, які мають температуру кипіння більше температури кипіння вінілацетату й добре розчиняють оцтову кислоту й каталізатор.

Незважаючи на велику кількість робіт, присвячених дослідженню цього процесу, не вдалося знайти каталізатор високої виборчої дії. Крім того, рідкофазний метод є періодичним процесом, протікає з низькими виходами, більшими видатковими коефіцієнтами по ртуті й вимагає застосування протикорозійних матеріалів для виготовлення апаратів. Тому він не знайшов широкого практичного застосування.

1.4 Парофазний синтез вінілацетату

У цей час парофазний процес повністю витиснув рідкофазний. Каталізатори, які застосовуються в парофазному процесі, дешевше, неотрутні й мають більший термін служби, ніж каталізатори рідкофазного процесу. Парофазний процес безперервний. Шляхом варіювання співвідношення ацетилен : оцтова кислота й об'ємної швидкості парогазової суміші можна забезпечити бажану конверсію реагуючих компонентів. Промисловий метод одержання вінілацетату полягає в пропущенні суміші ацетилену й пару оцтової кислоти через шар твердого або псевдоожиженого каталізатору (ацетат цинку нанесений на активоване вугілля).

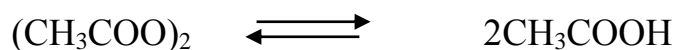
В основу створення промислового парофазного методу синтезу вінілацетату лягли роботи С. Н. Ушакова зі співробітниками. Установлені

ними оптимальні умови ведення процесу в основному зберігаються дотепер: температура 170 – 180 °С; об'ємна швидкість реакційної суміші 150 – 200 година⁻¹; мольне співвідношення ацетилен : оцтова кислота становить 8 – 12:1 (зараз прийнято 4:1). По мірі зниження активності каталізатора (строк його служби від 40 до 120 днів) температуру реакції підвищують до 220 – 240 °С.

2. Теоретичні основи процесу, що проектується

2.1 Термодинаміка процесу, кінетика та механізм процесу, фізико-хімічні властивості сировини, напівпродуктів, продуктів та каталізаторів

Велике розведення суміші надлишком ацетилену утрудняє виділення вінілацетату й приводить до ускладнення технологічної схеми виробництва, не говорячи вже про втрату цільового продукту. Необхідність надлишку ацетилену була пояснена Р.М. Флідом й А.В. Чірікрвой [23] на основі термодинамічного аналізу рівноваги системи:



Експериментальною перевіркою вони показали можливість зниження надлишку ацетилену аж до стехіометричного співвідношення шляхом підвищення температури синтезу. Однак у цих умовах промисловий каталізатор губить активність, вибірковість і швидко виходить із ладу.

У цих умовах реакція оборотна. Константа рівноваги має наступну залежність від температури:

$$\lg K_p = 4400/T - 7,22 \cdot \lg + 2,74 \cdot 10^{-3} + 11,3$$

де T - температура, К.

У таблиці представлена залежність константи рівноваги й рівноважного виходу вінілацетату від температури. Через різке зниження виходу зі збільшенням температури процес варто проводити при можливо більш низьких температурах. На практиці процес проводять при температурі 230 °С, що обумовлено кінетикою реакції.

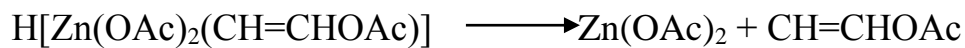
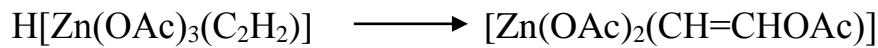
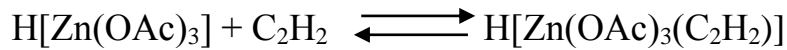
Кінетика розглянутих вище реакцій докладно вивчена на каталізаторах трьох типів:

$$1. \text{Zn}(\text{OAc})_2/\text{C} (t = 180 - 220 \text{ }^\circ\text{C}); \quad r = K \cdot P_{\text{C}_2\text{H}_2} / (1 + b \cdot P_{\text{CH}_3\text{COOH}})$$

$$2. \text{Zn}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3 (t = 230 - 270 \text{ }^\circ\text{C}); \quad r = K \cdot P_{\text{C}_2\text{H}_2} \cdot P_{\text{CH}_3\text{COOH}}$$

$$3. \text{Cd}(\text{OAc})/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3 (t = 170\text{--}230^\circ\text{C}); \quad r = K \cdot P_{\text{C}_2\text{H}_2} \cdot P_{\text{CH}_3\text{COOH}} / (1 + b \cdot P_{\text{CH}_3\text{COOH}});$$

Реакція протікає через утворення поверхневих π -комплексів ацетилену, що перетворюються по наступному механізмові:



У результаті дослідження кінетики багатьма авторами отримані різні види кінетичних рівнянь. Всі ці рівняння можуть бути розглянуті, як часні випадки загального рівняння:

$$W = K \cdot \frac{P_{\text{C}_2\text{H}_2}^n \cdot P_{\text{AcOH}}^m}{(1 + B_{\text{AcOH}} + P_{\text{AcOH}})^e}$$

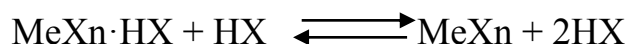
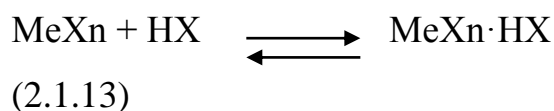
Більшість авторів, досліджуючи процес на різних каталізаторах, знайшли, що кінетичне рівняння має перший порядок по ацетилену (тобто $n=1$ й $m=0$). Це свідчить про слабку адсорбцію ацетилену в цих умовах на поверхні каталізатора. Однак порядок по оцтовій кислоті відрізняється в різних авторів. Так Фурукава (при 200°C), Міцутані, Мацумого (при 185°C), І. В. Васильєва й А. І. Гельбштейн (при 180°C) знайшли, що порядок по оцтовій кислоті дорівнює 0.

$$W = K \cdot P_{\text{C}_2\text{H}_2}$$

При цьому парціальний тиск оцтової кислоти варіювався від 4,5 до 38,5 мм рт. ст. у роботі й від 3 до 250 мм рт. ст. у роботі.

Імовірно, оцтова кислота сильно сорбується на поверхні каталізатора ацетату цинку на активованому вугіллі

По даним оцтова кислота з каталізатором утворить різні ацидокомплекси:



При температурі нижче 180 °С у реакції гідроацетилювання ацетилену утвориться комплекс типу $\text{MeX} \cdot 2\text{HX}$, що гальмує реакцію.

$$W = K \cdot \frac{P_{\text{C}_2\text{H}_2}}{1 + b \cdot P_{\text{CH}_3\text{COOH}}}$$

Ямада, досліджуючи механізм реакції синтезу вінілацетату на катализаторі цинкацетат на активованому вугіллі методом дейтерообміну, прийшов до висновку, що реакція повинна мати перший порядок як по ацетилену, так і по оцтовій кислоті. Однак результати кінетичних вимірів, проведених їм при температурі 160 °С статичним методом в інтервалі парціальних тисків ацетилену від 70 до 180 мм рт. ст. й оцтової кислоти від 1 до 13 мм рт. ст. показали, що

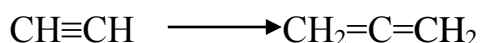
$$W = K \cdot \frac{P_{\text{C}_2\text{H}_2} \cdot P_{\text{AcOH}}}{(1 + b \cdot P_{\text{AcOH}})^2}$$

Р. М. Флид й А. В. Чірікова вивчали кінетику процесу при більш високих температурах (250 – 270 °С) і на катализаторі окис цинку на активованому окисі алюмінію, показали, що

$$W = K \cdot P_{\text{C}_2\text{H}_2} \cdot P_{\text{AcOH}}$$

Досить імовірно, що однією із причин одержання різних результатів при кінетичних вимірах є недостатнє забезпечення ізотермічності шару катализатора, а також вплив макрокінетичних факторів, особливо в роботах, проведених у проточній і статичній системах. Крім цього слід зазначити, що різні види кінетичних рівнянь отримані, можливо, за рахунок застосування катализатора на носіях різної природи й пористої структури.

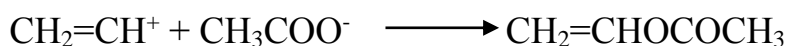
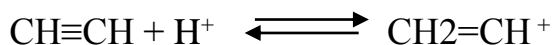
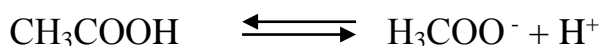
Ряд авторів вважає, що в реакції приєднання до ацетилену стадією, що лімітує, є ізомеризація ацетилену під дією катализаторів:



Дані, отримані А. Ф. Фелажевой й І. П. Самченко при вивченні ізотопного ефекту в реакції ацетилену з оцтовою кислотою, свідчить про те, що атом водню в ацетилені не губить зв'язки зі своїм вуглецевим атомом, у процесі синтезу, тобто ізомеризація ацетилену або заміщення його водневих атомів катіонами металу не відбувається.

Ямада зі співробітниками при вивченні ізотопного обміну при 150 °С показали, що обмін відбувається ацетатними групами між оцтовою кислотою й цинкацетатом, між оцтовою кислотою й вінілацетатом, як у присутності цинкацетату, так і без нього. Також відбувається обмін між ацетиленом й оцтовою кислотою в присутності ацетату цинку (тобто під час реакції).

На підставі цих результатів, а також результатів вивчення кінетики реакції Ямада запропонував наступний механізм утворення вінілацетату:



Імовірно реакція між іонами вінілу й іонами оцтової кислоти є стадією, що визначає швидкість утворення вінілацетату.

Подання Ямади розділяють і деякі інші дослідники. На основі вищевказаної схеми ці автори запропонували кінетичне рівняння для реакції деяких аліфатичних кислот при 210 °С (каталізатор – ацетату цинку, нанесений на активоване вугілля):

$$W = K \cdot \frac{b_{\text{C}_2\text{H}_2} \cdot b_{\text{AcOH}} \cdot P_{\text{C}_2\text{H}_2} \cdot P_{\text{AcOH}}}{(1 + b_{\text{C}_2\text{H}_2} \cdot P_{\text{C}_2\text{H}_2} + (b \cdot P)_{\text{AcOH}}^{\frac{1}{2}} + b \cdot P_{\text{B/A}})^3}$$

Слід зазначити, що дана робота була виконана в проточному реакторі, в умовах, що не забезпечують достатньої ізотермічності процесу, з поганою конденсацією продуктів реакції (суміш води й льоду). Крім того, дані І. В.

Васильєвої й А. І. Гельбштейна свідчать про відсутність гальмування реакції вінілацетатом.

Необхідно відзначити також, що отримані промислові дані випробовувань нового каталізатора НТЦ-АК 8 дозволяють запропонувати механізм ультразвукового просочення пористих носіїв для різних адсорбційних каталізаторів. Механізм УЗ-просочення можна представити, ґрунтуючись на рішенні рівняння дифузійної кінетики із джерелом і стоком в одиниці об'єму розчину, що просочує:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \vec{V} \cdot \nabla C = D \cdot \nabla^2 C + W,$$

де C – концентрація кавітаційних каверн; D – коефіцієнт дифузії в УЗ-полі; W – потужність джерела кавітаційних каверн.

Оскільки після анігіляції каверни вона виникає на тому ж місці, час знаходження кавітаційних каверн у розчині, що просочує, є досить тривалим. Таким чином, за час існування кавітаційні каверни встигають взаємодіяти з поверхнею розподілу рідини і підкладки каталізатора. При цьому потік кавітаційних каверн до поверхні носія каталізатора носить односпрямований характер.

Під впливом утвореного потоку кавітаційних каверн розчин, що просочує, дегазує носій каталізатора, відкриває устя тупікових пор підкладки за рахунок ерозійного ефекту, аномально глибоко проникає в транспортні пори і у всю внутрішню поверхню носія внаслідок звукокапілярного ефекту.

Швидкість капілярного просунення в наскрізних порах пропорційна рушійному тиску. Під впливом звукових ультрозвукових коливань величина рушійного тиску різко зростає через потік кавітаційних каверн. Внаслідок цього швидкість просочення зростає в десятки разів, що обумовлює надалі зменшення числа просочень без погіршення якості синтезованого каталізатора. Для тупікових пор швидкість просочення залежить від початкового тиску рідини, що витісняє газ.

Таким чином під впливом вказаних ефектів, які виникають в акустичному полі на межі розподілу, рідина що просочує, - носій каталізатора, УЗ-просочення надає можливість оптимізувати технологічний процес і синтезувати каталізатори даного класу з поліпшеними фізико-хімічними характеристиками.

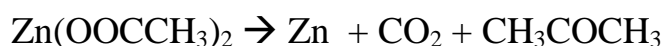
У випадку застосування реактора зі стаціонарним шаром каталізатора як носій застосовується активоване вугілля. Активність каталізатора в значній мірі залежить від типу застосовуваного активованого вугілля. Найбільшою активністю володіють каталізатори, приготовлені на вугіллях, що мають пори різного діаметра. Активність каталізатора зростає з підвищенням температури активації вугілля, але не залежить від часу активації. При застосуванні каталізатора в псевдорозріджувальному стані активоване вугілля сильно стирається через його недостатню міцність. Тому в таких реакторах застосовують ацетат кадмію і його суміш із ацетатом цинку, нанесені на більш тверді носії: оксид алюмінію або силікагель. Процес проводять при температурі 160 – 220 °С і невеликому надлишковому тиску (0,03 – 0,04 МПа).

В якості носія для каталізатора синтезу вінілацетату $Zn(CH_3COO)_2$, крім активованого вугілля пропонувалися силікагель, активований глинозем, шамот, активований окис алюмінію, кислі глини, інфузорна земля, пемза й алюмосилікати. Активність таких систем, як треба з літературних даних, поступалася активності каталізатора на основі вугілля. У літературі є деякі дані про переваги одного носія перед іншим. Однак майже відсутні дані, що дозволяють оцінити взаємозв'язок між структурою й природою носія з основними властивостями каталізаторів, отриманих на їхній основі.

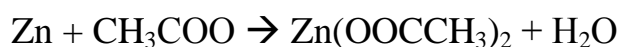
У роботі Фліда було показано, що на активність цинкацетатного каталізатора на активованому вугіллі й більшою мірою на стабільність його в часі впливає пористість активованого вугілля, яке використовується як носій. В однакових умовах ведення процесу кращі результати по активності й вибірковості були отримані при роботі на вугіллі марки AP, у якому

переважають мікропори (0,52 мол/г) у порівнянні з вугіллям АГ, де більша частка доводиться на мікропори (0,5 мол/г).

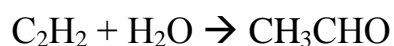
У свіжоприготовленому каталізаторі утримується до 30 % ацетату цинку. Він має високу активність навіть при температурах 160 – 180 °С. При зміні змісту ацетату цинку від 10 до 30 % активність каталізатора змінюється мало. При зниженні активності каталізатора температуру поступово підвищують до 220 – 230 °С, і якщо при цьому активність каталізатора падає, то його вивантажують і направляють на регенерацію. Дезактивація каталізатора відбувається внаслідок: 1) віднесення ацетату цинку; 2) розкладання ацетату цинку по реакції:



Оксид цинку, що утворився, в основній реакції неактивний. Однак в умовах одержання вінілацетату він (при зазначених температурах) взаємодіє з оцтовою кислотою з утворенням ацетату цинку:

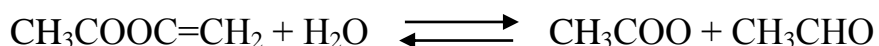


У процесі поряд з основною реакцією протікають побічні з утворенням ацетону, ацетальдегіду, кротонового альдегіду й етилідендіацетату:



При надлишку кислоти й недоліку ацетилену оцтова кислота перетворюється в ацетон з утворенням води й вуглекислоти. Далі реакції ацетилену з водою приводять до утворення ацетальдегіду й кротонового альдегіду. Тут варто помітити, що присутність всіх цих карбонільних сполук у вінілацетаті негативно позначається на його полімеризації. Нарешті, послідовна реакція оцтової кислоти з вінілацетатом, що утвориться,

приводить до утворення етілідендіацетату. Поряд із цими реакціями в присутності води протікає й гідроліз вінілацетату:



Таким чином, щоб зменшити утворення побічних продуктів, процес бажано проводити з надлишком ацетилену стосовно оцтової кислоти й у відсутності вологи. Цей висновок добре узгоджується й з кінетичними даними, оскільки при використанні $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ й $\text{Cd}(\text{OAc})_2$ процес сильно гальмується оцтовою кислотою. У зв'язку із цим у промисловості процес проводять при мольному співвідношенні ацетилену й оцтової кислоти від 3,5:1 до 5:1. З метою зменшення виходу побічних продуктів і полегшення поділу продуктів реакції конверсії по оцтовій кислоті обмежують у межах 60-70 %. Разом з тим вона може досягати більших значень при добрій селективності процесу. З обліком всіх перерахованих побічних реакцій, а також самополімеризації вінілацетату вихід його досягає 95-99 % по прореагованій оцтовій кислоті й 92-95 % - по прореагованому ацетилену.

Утворення основного побічного продукту етілідендіацетату, на думку багатьох авторів, є результатом взаємодії вінілацетату з молекулою оцтової кислоти:



Однак Флід Р. М. і Чірікова А. В. на підставі термодинамічного аналізу, а також експериментальної перевірки (пізніше А. И. Гельбштейн й І. Б. Васильєва) чітко показали, що при каталітичній взаємодії ацетилену й оцтової кислоти мають місце паралельні реакції.

Вінілацетат утвориться при взаємодії ацетилену з мономером оцтової кислоти, а етілідендіацетат - з дімером. Напрямок реакції визначається співвідношенням, що встановилося в реакційній суміші за даних умов.

Ця рівновага практично повністю зміщена убік утворення мономера тільки при температурах вище 250 – 270 °С (при $P_{\text{AcOH}} = 1$ атм.).

Утворення на каталізаторі смолоподібних продуктів відбувається за рахунок полімеризації ацетальдегіду й кротонового альдегіду, а також полімерів ацетилену і його гомологів з утворенням купренів. Купренізації ацетилену сприяє присутність міді, а також контакт ацетилену з нагрітими металевими поверхнями. Вирішальним фактором в утворенні купренів є збільшення часу перебування парогазової суміші в зоні контактування. Протіканню побічних реакцій сприяє підвищена вологість сировини, місцеві перегрівки каталізатора при невірному веденні технологічного процесу або пропуски води в теплообмінних апаратах.

У промисловості найчастіше застосовується трубчастий реактор. Об'ємна швидкість пару у ньому становить 300 – 400 годину⁻¹. Однак можуть застосовуватися й реактори із псевдорозрідженим шаром каталізатору.

Застосування такого реактора дає значний ефект:

- завдяки інтенсивному перемішуванню можна забезпечити однакову
- температуру по всьому об'єму реактора;
- розвивається більша поверхня контакту каталізатора й вихідних реакційних газів, що збільшує швидкість реакції;
- значно збільшується продуктивність реактора завдяки великій лінійній швидкості реакційної суміші;
- полегшується завантаження й вивантаження каталізатора, тому що повна механізація цього процесу дозволяє різко поліпшити умови праці;
- з'являється можливість створення агрегатів великої одиничної потужності.

Основний недолік цього реактора - значне стирання каталізатора, а отже, і втрати носія. Крім того, спостерігається сильне віднесення ацетату цинку, підживлення якого утруднено. У зв'язку із цим, у випадку використання коштовного й механічно неміцного активованого вугілля, варто використати реактор зі стаціонарним шаром каталізатора. Якщо ж застосовується механічно міцний носій, а замість ацетату цинку менш летучий ацетат кадмію,

то використання реактора із псевдорозрідженим шаром каталізатора цілком виправдано.

2.2 Ректифікаційні апарати періодичної дії

Ректифікаційний апарат періодичної дії являє собою мідний або чавунний куб, футірованні кислототривкими плитками й постачений мідною або кераміковою тарілчастою колоною, мідним дефлегматором і мідним холодильником.

Дефлегматор і холодильник звичайно роблять змієвиковими, а в більших апаратів - зрошувального типу, тому що вони менше кородують й їх зручніше ремонтувати.

Взаємодія між паром, що піднімається по колоні, і стікаючою флегмою відбувається на контактних пристроях колонних апаратів. Контактний пристрій повинне забезпечувати можливо більше повний взаємний розподіл пари й рідини (тобто максимальну поверхню контакту фаз) при мінімальному гідравлічному опорі. У цей час застосовується велику кількість контактних пристроїв різних конструкцій, які можна підрозділити на дві основні групи — тарілчасті й насадочні.

До найпростішого тарілчастого пристрою ставиться сітчана тарілка. Вона являє собою плоский диск із отворами діаметром 1-5 мм по всій площі. Припустимі навантаження по рідині й парі для них відносно невеликі, і регулювання режиму їхньої роботи важко. Массо- і теплообмін між парою й рідиною в основному відбуваються на деякій відстані від дна тарілки в шарі піни й бризів. Тиск і швидкість пари, що проходить через отвори сітки, повинні бути достатні для подолання тиску шаруючи рідини на тарілці й створення опору її стіканню крізь отвори. Сітчані тарілки необхідно встановлювати строго горизонтально для забезпечення проходження пари через всі отвори тарілки, а також щоб уникнути стікання рідини через них. Щоб рідина могла втримуватися на тарілках при таких отворах, досить мати швидкість пари в колоні 0,3 м/с. Для рівчака рідини з тарілки на тарілку

служать особливі переточні труби. Для створення гідравлічного затвора кінці цих труб занурені стаканчики, розташовані нижче тарілок. На дні стаканчиків звичайно є один маленький отвір, через яке у випадку зупинки колони рідина може стікати вниз. Перевага колон із сітчаними тарілками полягає в тому, що рідина після закінчення перегонки сама стікає з тарілок у куб і на початку нової операції її не доводиться змивати флегмою. Крім того, сітчани тарілки дуже прості в виготовленні, а це має дуже велике значення при роботі з роз'їдаючою рідиною. До недоліків сітчаних тарілок ставиться необхідність установлювати їх у строго горизонтальному положенні. При невеликому відхиленні від горизонталі, припустимому для ковпачкових тарілок, робота сітчаної тарілки порушується.

Отвору в мідних сітчаних тарілках поступово розширюються внаслідок роз'їдання кислотою, що погіршує роботу колони. Якийсь час це погіршення роботи усувають посиленою подачею в колону флегми. При подальшому збільшенні діаметра отворів тарілок до 6 мм ця міра виявляється недостатньою й тарілки доводиться поміняти. При випадковому зниженні тиску в апараті, наприклад при зміні тиску пари, що гріє, рідина, що перебуває на тарілках, стікає через отвори тарілок у куб. Навпаки, при підвищенні тиску в апараті понад припустимий рідину перекидається на верхні тарілки колони, а іноді в дефлегматор і холодильник. Відбувається так назване «захлібування» колони. Це приводить до необхідності заново регулювати роботу колони. Таким чином, апарати, постачені сітчаними тарілками працюють добре тільки при певній постійній швидкості пари в колоні, що не перевищує 0,9 м/с.

Відсутність перерахованих недоліків при роботі апаратів, постачених ковпачковими тарілками, привело до їхнього більшого поширення. Для збільшення коефіцієнта корисної дії тарілку постачають більшою кількістю ковпачків малого діаметра з вузькими прорізами; цим досягається значна поверхня зіткнення пари з рідиною, що перебуває на тарілках. Ковпачки

можуть бути різноманітні, Колонний апарат періодичної дії має та перевага, що при його простаті на ньому можна розділяти найрізноманітніші суміші рідин, що складаються з багатьох компонентів. За допомогою цих апаратів можна послідовно й дуже зовсім виділити компоненти суміші в порядку їхньої летючості. Тому часто остаточну ректифікацію або очищення вінілацетату роблять саме в апаратах періодичної дії. Роботу колони регулюють головним чином кількістю підводимої теплоти. Після того як в оглядовому ліхтарі конденсатора з'явився дистилят, регулювання паровим змішувиком при достатній кількості флегми звичайно не роблять, за винятком тих випадків, коли температура пар, що надходять у дефлегматор, і тиск пар у кубі почнуть помітно змінюватися. Як контрольні прилади служать показчик у колоні, термометри й вимірники кількості флегми й дистиляту.

2.3 Ректифікаційні апарати безперервної дії

У найпростіших колонах ректифікаційних апаратах безперервної дії є лише одна колона, що складається як би із двох колон, поставлених одна на іншу. Нижня частина колони називається вичерпною, а верхня - зміцнювальною. Границею між цими частинами служить місце уведення вінілацетату, тарілку на яку він надходить, називають тарілкою живлення. Умови роботи колони періодичної дії в плані всього процесу ректифікації безупинно мінюються, тому що сполука кубової рідини й, отже, сполука пар, що піднімаються в колоні, поступово змінюються. Це в значній мірі ускладнює регулювання роботи колони і її автоматизацію. Колони безперервної дії не мають цього недоліку, тому що в них при сталому режимі сполуки рідини й пара на кожній тарілці постійні. Крім того, при безперервній роботі усуваються простої апарата, немінучі під час наповнення, розігрівання й очищення куба колони періодичної дії. Отже, продуктивність апаратів безперервної дії вище, ніж апаратів періодичної дії.

3. Мета і задачі дипломного проекту

Метою цього дипломного проекту є вдосконалення виробництва вінілацетату, стадія ректифікації.

Основні задачі: зробити аналітичний огляд технічної літератури та промислової практики; розібратися з теоретичними основами процесу, що проектується; розробити нове технологічне рішення або вдосконалити попереднє; зробити технологічні розрахунки; виконати графічну частину.

3.1 Нове технічне рішення

При вивченні регламенту виробництва вінілацетату стадії ректифікації встановлено, що відходи з колони, які містять не менше 60% ацетону, не переробляються, а відправляються на склад а потім на факел. Кількість даної фракції складає не менше 2,8 кг/1т вінілацетату або 308 т/рік при виробництві 40 тис. т/рік по вінілацетату.

Пропонується з даної фракції виділяти товарний продукт – ацетон (ГОСТ-2768-84), а залишок відправляти на факел, як і раніше. Це дозволить отримувати щорічно не менше 275 т додаткової продукції – ацетону.

Для реалізації нового технологічного рішення в технологічну схему необхідно додати дві насадочні ректифікаційні колони, підігрівач, насос, дефлегматори, кипятильники, ємність. Першу колону використовуємо для розділення легкіплячої суміші ацетону, ацетальдегід від вінілацетату, другу колону використовуємо для розділення ацетону від ацетальдегіду. Ацетон використовують для синтезу оцтового ангидриду, ацетонціангідриду, дифенолпропана та інших органічних продуктів. Також ацетон має широке використання у різних сферах промисловості у якості універсального

розчинника, також його можливо використувати для наповнення балонів для зберігання ацетилену (один об'єм ацетону при нормальному тиску і температурі розчиняє біля 25 об'ємів ацетилену) в лакофарбовій та текстильній промисловості.

4. Опис і розробка технологічної схеми процесу

Вінілацетат-сирець, отриманий на стадії синтезу вінілацетату, надходить у збірник E1.

Вінілацетат-сирець зі збірника E1. насосом H1, через холодильник ХК1 і холодильник-конденсатор ХК2 безупинно подається на живлення ректифікаційної колони КР1. Залежно від складу вінілацетату-сирцю живлення подається на 22,24,27,31,34 тарілки.

Колона КР1 обігривається паром з тиском (0,4-0,6) МПа ((4-6) кгс/см²), подаваним у кип'ятильник ИП1.

Висококиплячі компоненти (оцтова кислота з домішками кротонового альдегіду, гідрохінону, етілідендіацетату, полівінілацетату й смол неграничних вуглеводнів) з куба колони КР1, подаються у випарник ИП1.

Пари низькокиплячих компонентів (вінілацетат з домішками ацетальдегіду, ацетону, ацетилену й води) з верхньої частини колони КР1 надходять в холодильник ХК3, де конденсуються. Продукти конденсації зливаються в збірник дистиляту E2. Холодильник ХК3 прохолоджуються оборотною водою.

Не сконденсовані в холодильнику ХК3 гази й пари (ацетилен з домішками ацетальдегіду, ацетону й вінілацетату), скидається на факельну установку цеху ацетилену.

Для зв'язування кротонового альдегіду та інших неграничних вуглеводнів на 6-ту тарілку колони поз.КР1 подається розчин карбаміду.

Частина дистиляту зі збірника дистиляту E3 насосом подається як флегма у верхню частину колони КР1, інша частина подається як живлення в ректифікаційну колону КР2.

Залежно від складу дистиляту колони КР1 живлення подається на 22,24,27,31,34,42,46 тарілки колони КР2.

Колона КР2 обігривається парою з тиском (0,4-0,6) МПа ((4-6) кгс/см²), подаваним у кип'ятильник ИП2.

З верхньої частини колони КР2 пари вінілацетату з домішками ацетальдегіду, ацетону й води в холодильнику ХК4, охолоджуються водою, і конденсуються. Продукти конденсації зливаються в збірники дистиляту Е3.

Не сконденсовані в холодильниках ХК4 газу й пари (ацетилен з домішками ацетальдегіду, ацетону й вінілацетату), скидаються на факельну установку цеху ацетилену.

Частина дистиляту зі збірників дистиляту Е3 насосом Н2 подається як флегма у верхню частину колони КР2.

З метою виводу із систем ректифікації ацетальдегіду й ацетону дистиляту колони КР2 зі збірників дистиляту Е3, насосом Н5 через холодильник відбирається у відстійник Е4.

Кубова рідина колони КР2, (вінілацетат з домішками полівінілацетату, оцтової кислоти й води) виводиться на базисний склад

Зі збірника Е4 періодично виводиться, а зневоднений дистилят насосом Н4, подається як живлення на 4,8,10 тарілки ректифікаційної колони КР3.

Температура в кубі колони КР3 регулюється автоматично шляхом подачі пари 0,6 МПа (6,0 кгс/див²) у кип'ятильник ИП3.

Пари органіки (переважно ацетальдегід й ацетон з верхньої частини колони КР3 надходять на конденсацію в дефлегматор ХК7, охолоджуваний водою.

Дистилят на виході з дефлегматора ХК7 розділяється на два потоки: один як флегма (не більше 2,0 м³/ч) подається на зрошення колони КР3, а другий, у кількості не більше 100 дм³/ч відбирається в збірник дистиляту Е6.

Кубова рідина колони КР3 (переважно вінілацетат), подається в збірник вінілацетату-сирцю Е1.

Фракція ацетону, що концентрується на 41 тарілці колони КР3, відбирається в збірник дистиляту Е6 у кількості не більше 5,0 дм³/ч.

З збірника Е6 насосом Н4 через підігрівачь ИП4 подається в колонну КР4 де проходить відділення ацетону з домішками ацетатальдегіда від вінілацетату. Дистиллят колонни КР4 через холодильник ХК7 подається в колонну КР5, куб колонни циркулює через підігрівачь ИП5 подається назад в колону КР4 а частина куба направляється на базисний склад. З колонни КР5 дистиллят проходить через холодильник ХК8 частина которого йде на орошення колонни, а частина направляється на спалювання. Куб колонни КР5 направляється в збірник Е7 а із збірника Е7 поступає на склад готової продукції, частина куба колонни залишається в системі і циркулює через підігрівачь ИП6.

5. Компонування устаткування

Сучасна хімічна установка – це комплекс будівель та споруд, в якому розміщується обладнання, що визначається складом технологічної схеми виробництва, а також найбільш важливе обладнання, яке до складу технологічної схеми не входить.

В залежності від характеру виробництва та кліматичних умов обладнання можна розміщувати на відкритих майданчиках (відкрите компонування) та в закритих виробничих спорудах(закрите компонування).

Споруди для установки з відкритим компонуванням можуть бути одно- та багатопверховими; в першому випадку обладнання монтується на фундаментах, у другому – на постаментах.

За видом роботи постаменти поділяються на 2 типи: ті, що несуть (етажерки), та ті, що обслуговують апаратуру. Постаменти, що несуть апаратуру виконуються зі збірної або монолітного залізобетону та складаються з фундаментів, колон-стійок та ригелів, на які вкладаються збірні залізобетонні плити, що утворюють міжповерхові перекриття. Конструкції, що обслуговують, уявляють собою, як правило, металічні настрійки на залізобетонних постаментах, чи виконані у вигляді самостійних конструкцій. Відстань між залізобетонними колонами та висота поверхів дорівнюють, як правило, шести метрам.

За закритим варіантом все обладнання розташоване в закритих спорудах, одно- чи багатопверхових. Шаг колони в закритих спорудах, як правило, складає 6 та 12 метрів, а висота поверхів - 4,2 - 4,8 - 6,0 м.

Розташування технологічного обладнання поза спорудами є радикальним способом підвищення безпеки експлуатації обладнання, покращення умов праці, зниження капітальних вкладень в середньому на 15-20%.

Між промисловою зоною й житловим масивом передбачається санітарно-захисна зона, розміри якої обираються відповідно до «Санітарних норм проектування промислових підприємств».

6. Автоматизація

6.1 Автоматизація — один з напрямів науково-технічного прогресу, спрямований на застосування саморегульованих технічних засобів, економіко-математичних методів і систем керування, що звільняють людину від участі в процесах отримання, перетворення, передачі і використання енергії, матеріалів чи інформації, істотно зменшують міру цієї участі чи трудомісткість виконуваних операцій. Разом з терміном автоматичний, використовується поняття *автоматизований*, що підкреслює відносно великий ступінь участі людини в процесі.

Автоматизація, окрім об'єкта керування вимагає додаткового застосування давачів (сенсорів), керуючих пристроїв (контролерів із засобами вводу-виводу), виконавчих механізмів та у переважній більшості базується на основі використання електронної техніки та методів обчислень, що іноді копіюють нервові і розумові функції людини.

Система автоматизації — інформаційно об'єднана сукупність програмованих пристроїв автоматизованого та автоматичного контролю, регулювання та управління.

Галузі, де автоматизація є актуальною: виробництво сталі, гірнич справа, машинобудування, хімічне виробництво, харчова промисловість, енергетика, керування автомобільним, залізничним і повітряним транспортом.

Складовими елементами системи автоматизації є підсистеми:

1. Технологічної та аварійної сигналізації.
2. Автоматичного блокування і технологічного захисту.
3. Аварійного керування.
4. Реєстрації стану керованого процесу і дій оператора.
5. Комунікації даних між пристроями системи та із зовнішніми інформаційними системами

6.2 Екологічний стан процесу, що проектується

Газові викиди, що утворюються при виробництві адипінової кислоти, містять шкідливі речовини, що негативно впливають на навколишнє середовище.

З метою зменшення їхньої дії на природу і зниження концентрацій до рівня допустимих значень:

1 На стадії ректифікації вінілацетату встановлені газопилловловлюючі установки (ГПВУ) – ротоклон, рукавні фільтри, що очищають повітря, яке відходить від технологічних апаратів.

2 Технологічне устаткування, в якому збираються і переробляються розчини, що містять оцтову кислоту та вінілацетат, знаходяться під невеликим розрідженням, що виключає можливість попадання шкідливих речовин в атмосферу.

3 У разі виникнення аварійних ситуацій і зупинок устаткування передбачена схема дренажу шкідливих речовин з технологічного устаткування в аварійну ємність.

4 Все устаткування, розташоване на відкритому майданчику, знаходиться в піддоні.

5 На території цеху діє господарсько-побутова і промислово-зливова каналізація.

Стічні води фекальної каналізації, перетікаючи по підземних колодязях, прямує на знешкодження в цех НОПС.

У промислово-зливову каналізацію збираються атмосферні опади з дахів корпусів. Перетікаючи по підземних колодязях, вони скидаються в річку Сіверський Донець.

Стоки, що утворюються при промивці устаткування і комунікацій, збираються в заглиблені ємності (приямку), які футеровані неіржавіючою сталлю. Зануриними насосами стічна вода перекачується на стадію нейтралізації кислих стоків. Далі, через опосередковану ємність, стоки прямують на установку нейтралізації стоків виробництва органічних продуктів з ароматичної сировини з подальшою подачею в цех НОПС.

Для запобігання попаданню вінілацетату та оцтової кислоти в ґрунт устаткування стадії ректифікації вінілацетату і аварійна ємність, розташовані на відкритому майданчику, розміщені в піддоні. Піддон обладнаний лотками і приямком з зануреним насосом для збору і перекачування кислих стоків на стадію нейтралізації.

7. Екологія та охорона навколишнього середовища

Заходи щодо охорони довкілля направлені на збереження і відновлення природних ресурсів, запобігання шкідливому впливу виробництва. Проектуючи виробництво, необхідно керуватися принципом більшого забезпечення умов праці, запобігання нещасних випадків на виробництві, виключення пожеж, вибухів, аварій. Захист людини і довкілля є найважливіших завдань, яке стоїть перед проектувальниками виробництва.

Створена загальнодержавна служба спостереження за рівнем забруднення природного середовища. Для переробки відходів застосовують такі процеси, як дроблення і подріблення, сушка і гранулювання.

У зв'язку з великим забрудненням біосфери прийняті обмеження на викид шкідливих речовин промисловими підприємствами, зокрема шляхом встановленням гранично допустимих концентрацій (ГДК) і гранично допустимих викидів (ПДВ).

Гранично допустима концентрація (ГДК) — це максимальна кількість шкідливих речовин в одиниці об'єму або маси середовища повітря, води або ґрунту, яка не впливає на стан здоров'я людини. ГДК встановлюється компетентними установами, організаціями, комісіями як норма. Останнім часом при нормуванні ГДК враховують не лише вплив забруднювачів на стан здоров'я людини, але й їхній вплив на диких тварин, рослин, гриби і мікроорганізми, природні угруповання, а також клімат, прозорість атмосфери і санітарно-побутові умови життя. Нині у більшості країн світу встановлено значення ГДК для більш ніж 700 шкідливих газів, парів, пилу в повітрі.

Для санітарної оцінки ступеня забруднення атмосферного повітря важливим є визначення гранично допустимих концентрацій шкідливих речовин у повітрі населених пунктів (ГДК с. д. н.); граничнодопустимих максимальних разових концентрацій шкідливих речовин у повітрі населених пунктів (ГДК м. р. н.).

Для всіх об'єктів, які забруднюють атмосферу, розраховують і встановлюють гранично допустимі викиди (ГДВ). ГДВ — це кількість шкідливих речовин, яка не повинна перевищуватися під час викиду в повітря за одиницю часу, щоб концентрація забруднювачів на межі санітарної зони не була вищою, ніж ГДК.

Гранично допустимий викид шкідливих речовин визначається за формулою

$$ГДВ = k_p \times ГДК,$$

де k — коефіцієнт розведення викинутого за 1 с забруднення до допустимої норми; ГДК — гранично допустима концентрація шкідливої речовини, мг/м³.

При розрахунку ГДВ на промислових підприємствах необхідно враховувати ефект розсіювання викидів шкідливих речовин в атмосфері.

Розсіювання викидів в атмосфері залежить від: висоти труби, через яку здійснюється викид шкідливих речовин; секундного об'єму викинутих забруднень; різниці температур викинутої газової суміші та атмосферного повітря; умов вертикального та горизонтального розсіювання (температурної стратифікації); швидкості осідання забруднювальних речовин, їхньої фонової концентрації.

Для моніторингу важливим є визначення гранично допустимого навантаження (ГДН) на природне середовище. ГДН — це граничне значення господарського або рекреаційного навантаження на природне середовище, яке встановлюється з урахуванням ємності природного середовища або ресурсного потенціалу, здатності до саморегуляції і відтворення з метою охорони навколишнього середовища, виснаження та руйнування. Це поняття означає таку максимальну інтенсивність дії сукупності факторів навколишнього середовища, при якій не виявляється прямий чи побічний шкідливий вплив на організм людини та її нащадків і не погіршуються

санітарні умови життя. Ці нормативи для санітарного контролю затверджені законодавством України.