# Вступ

Оцтова кислота належить до числа найбільш відомих та важливих кислот, що використовує людина. Оцет (4-12 % оцтова кислота), що отримують ферментацією вина, відомий людині вже, щонайменше, 10 тисяч років.

Оцтова кислота застосовується в самих різних галузях промисловості. Основним споживачем оцтової кислоти є виробництва вінілацетата – 41%, терефталевої кислоти - 22%. На виробництво оцтового ангідриду використовується 12% від об'ємів випуску оцтової кислоти. Також велике значення має для виробництва складних ефірів (метілацетата, етілацетата, бутілацетата), пластичних мас, синтетичних волокон, лаків, клеїв, фарб, розчинників та покриттів. Крім того, оцтова кислота застосовується у виробництві ацетілцелюлози, необхідної для отримання ацетатного шовку, різноманітне застосування оцтової кислоти на парфюмо-косметичних, харчових і фармацевтичних фабриках [1].

Об'єм споживання оцтової кислоти в 2014 році склав близько 12,3 млн. тон в рік. Очікується, що свтовий ринок буде зростати на 5% на рік. На сьогодні провідну роль у споживанні та вироництві оцтової кислоти займає Азіатсько-Тихоокеанський регіон. Введення нових виробничих потужностей очікуться переважно в Китаї. [2].

У зв'язку зі зростаючими потребами українського ринку в синтетичному будівельному матеріалі, фарбниках, лаках, клеях і, як було сказано вище, загальносвітовою тенденцією збільшення попиту на оцтову кислоту будівництво нових і модернізація існуючих хімічних виробництв неминуча.

Наявність в Україні сучасного високоефективного виробництва оцтової кислоти (у складі підприємства «Азот», що входить до холдингу «OstChem», річною потужністю 150 тис. т/рік) визначає значні можливості для розвитку виробництва хімічних продуктів на її основі.

У сучасних умовах реструктуризації хімічної промисловості України актуальним є створення інтегрованих комплексів з поглибленої переробці оцтової кислоти для насичення ринку хімічний продукцією вітчизняного виробництва, замість імпортної. Це буде важливим кроком в рішенні соціально - економічних проблем нашої країни.

Метою проектування є розробка стадію ректифікації виробництва оцтової кислоти потужністю 85 тис.т/рік.

Задачі дипломного проекту:

- зробити аналітичний огляд з теми та визначити сучасний стан промислової практики з виробництва оцтової кислоти;

- розглянути сутність процесу ректифікації, а також фізико-хімічні властивості сировини, напівпродуктів, продуктів та каталізаторів;

- зробити опис технологічної схеми процесу ректифікації оцтової кислоти;

- зробити матеріальні та теплоенергетичні розрахунки;

- зробити технологічний розрахунок колони ректифікації та надати коротку характеристику основного обладнання відділення;

- розглянути схему автоматизованого керування процесом;

- розглянути охорону навколишнього середовища;

- розглянути екологічний стан процесу, що проектується.

# 1 Стислий аналітичний огляд з обґрунтуванням методу виробництва

## 1.1 Методи отримання основного продукту

Розглянемо процес поступового ускладнення технології виробництва оцтової кислоти від простих «кустарних» методів до високоавтоматизованих.

Першим відомим методом отримання оцтової кислоти був так званий «швидкий процес» або «німецький метод», в якому за рахунок інтенсивного продування повітрям період отримання оцтової кислоти вдалося скоротити до п'яти днів. Більше ста років даний процес є основним, поки на початку ХХ століття не почалось виробництво оцтової кислоти з метанолу і оксиду вуглецю при високому тиску і високій температурі. Цей метод був описаний фірмою BASF на початку 1913 року. Проте екстремальні вимоги по температурі і тиску, а також необхідність присутності йодиду – агресивній корозійній субстанції – перешкоджали промисловій реалізації розробленого процесу. Лише у 1941 року була розроблена прийнятна для реалізації технологія, орієнтована на використання як каталізатор йодиду кобальту при температурі 250 *°С* і тиску 70 *МПа*.

В даний час основним методом промислового виробництва оцтової кислоти є процес карбонілірування метанолу з родієвим каталізатором, відкритий в дослідницьких лабораторіях фірми Monsato (США) в середині 60-х років і опублікований в 1968 році. Основна перевага нового процесу полягала в різкому зниженні тиску (не більше 3 *МПа*) і температури (160-190 *°С*). Даний процес був визнаний найбільш перспективним, і якщо в 1972 році питома вага даної технології досягла 40 *%*, а ще через 10 років перевищила 90 % у спільному виробництві.

У 70-х роках за ліцензією американської фірми Lummus Company подібне виробництво потужністю 150 тис. тон в рік було створено на СГППО «Азот».

В даний час відомі процеси отримання оцтової кислоти на основі Н-бутана, нафти, етилену і синтез газу. Попит на кислоту щорік збільшується. Це обумовлено споживанням оцтової кислоти для виробництва вінілацетату, а також зростаюче використання оцтової кислоти як розчинника при виробництві терефталевої кислоти і її ефірів.

Розглянемо загальні характеристики існуючих методів отримання оцтової кислоти [3].

*Рідиннофазне окислення насичених вуглеводнів.* Процес отримання оцтової кислоти з н-бутана упроваджений в промисловість з 1952 року і свого часу давав 40 *%* спільного виробництва оцтової кислоти. Процес проводять при температурі 200 *ºС* і тиску 5,2 *МПа* у присутності ацетату марганцю. Вихід кислоти складає 40 *%*. Із-за утворення великої кількості побічних продуктів система очищення сильно ускладнена.

*Рідиннофазне окислення етилену через ацетальдегід*. Велике значення має метод окислення ацетальдегіду. Каталізатором є РdCl2/СuCl2. Процес протікає по механізму:

С2Н4 + РdCl2 + Н2О → СН3СНО + Рd+ 2HCl (1)

Рd + 2 CuCl2 → РdCl2 + 2CuCl (2)

2CuCl + 2HCl + 0,5 O2 → CuCl2 + H2O (3)

Сумарне рівняння:

C2H4 + 0,5 O2 → CH3CHO (4)

Конверсія етилену в ацетальдегід при температурі 125–130 *°С* і тиску 1,05 *МПа* складає 85 *%*.

Окислення ацетальдегіду в оцтову кислоту киснем або повітрям при каталізі ацетатом марганцю протікає по ланцюговому механізму, в якому проміжна оцтова кислота реагує з ацетальдегідом з утворенням оцтової кислоти:

СН3СНО + О2 → СН3СОООН (5)

СН3СОООН + СН3СНО → 2 СН3СООН (6)

Окислення протікає при температурі 66 *ºС* і тиску 0,1 *МПа* з конверсією ацетальдегіду 95 *%*.

Реакції карбонілірування. Сучасна технологія виробництва оцтової кислоти заснована на реакції карбонілірування метанолу. Ранішні методи, такі як окиснення ацетальдегіду і окиснення бензинових вуглеводнів, виявилися менш рентабельними. Найбільше поширення набув метод карбонілювання метанолу.

СН3СОН + СО → СН3СООН (7)

Дослідження механізму реакції із залученням спектральних даних, аналізу стехіометричних перетворень часток, виявлених в реакції, привело до припущення стадій реакції:

СН3ОН + НJ CH3І + H2O (8)

[Rh(CO)2І2]- + CH3 → [CH3Rh(CO)2J3]- (9)

[CH3Rh(CO)2І3]- + СО → [CH3СRh(CO)2J3]- (10)

║

O

[CH3СRh(CO)2J3]- → СН3CОJ + [Rh(CO)2J2]- (11)

║

O

СН3CОІ + H2O → CH3COOH + HІ (12)

Метілйодід, утворений в результаті рівноваги, приєднується до комплексу родій (9). Подальше приєднання СО з його впровадженням по зв'язку метил-родій приводить до утворення ацетилового комплексу (10). Відновне елімінірування СН3CОІ регенерує каталізатор (11). Гідроліз ацетіліодіда дає оцтову кислоту і НІ (12).

Процес синтезу оцтової кислоти характеризується високою селективністю по метанолу (> 99,9 *%*) і меншою по окислу вуглецю (> 85 %). Це обумовлено протіканням реакції:

СО + Н2О → СН3СООН + НІ (13)

Наявність побічної реакції (13) потребує продування газового циклу у виробничому процесі для підтримки необхідного парціального тиску оксиду вуглецю. За технологією, що діє, оцтова кислота виробляється у газорідинному реакторі з механічним перемішуванням при температурі 185ºС і тиску 2,75 *МПа*. Технологічний процес характеризується малою кількістю рідких відходів: не більше 2 кг на 1 т оцтової кислоти. Для виробництва оцтової кислоти методом карбонілювання метанолу із застосуванням каталізатора на основі родію потрібно менше сировини і енергоресурсів, чим по методу окислення ацетальдегіду. Разом з тим, для практичної реалізації процесу необхідне устаткування з корозійностійких матеріалів, таких як цирконій і хастеллой.

Суміш продуктів реакції і сировини, що не прореагувала, і виходить з реактора, прямує в масообміну розділову апаратуру, в якій відбувається розділення суміші на продукти реакції і сировину, що не прореагувала. Останнє повертається в реактор, а продукти на подальшу переробку.

Очевидно, що між реакційними і розділовими апаратами існує тісний технологічний зв'язок, чим менше перетворення початкової сировини на продукти реакції, тим більше навантаження на розділовий апарат. Отже, основа хімічного виробництва – реактор працює оптимально тільки у поєднанні з оптимально працюючим агрегатом розділення, і робота останнього має в хімічній промисловості не менше значення, чим робота самого апарату [4].

## 1.2 Способи розділення рідких речовин

У розділовому апараті можуть проводиться різноманітні процеси:

Абсорбція – виборче поглинання пари або газів рідкими поглиначами – абсорбентами. Процес використовується в багатьох виробництвах, де з суміші газів необхідно витягнути який-небудь компонент або групу компонентів. У цьому процесі має місце перехід речовини з газової фази в рідку.

Адсорбція – виборче поглинання газів, розчинених в рідинах речовин твердим поглиначем – абсорбентом, здатним поглинати одне або декілька речовин з суміші. Процес використовується в багатьох виробництвах, де з суміші газів або розчинених речовин необхідно витягнути те або інша речовина. У цьому процесі речовини переходять з газової фази або рідкою в тверду.

Екстракція – витягання розчиненої в одній рідині речовини або груп речовин іншою рідиною, яка не може бути розчинена або змішана з першою. Процес застосовують у випадках, коли з розчину необхідно витягнути розчинену речовину. У цьому процесі має місце перехід речовини з однієї рідкої фази в іншу рідку фазу.

Сушка – видалення вологи з твердих вологих матеріалів шляхом її випаровування. У цьому процесі має місце перехід вологи з твердого вологого матеріалу в парову фазу.

Ректифікація – розділення рідкої суміші на чисті або збагачені складові в результаті протиточної взаємодії потоків пари і рідини. Процес має велике значення в тих виробництвах, де необхідне часткове або повне розділення рідких однорідних сумішей на чисті компоненти. У цьому процесі має місце перехід речовини з рідкої фази в пару і навпаки.

Іонообмінний процес – витягання речовини з розчину, засноване на здатності деяких твердих речовин (іонітів) обмінювати свої рухомі іони на іони витягуваної речовини. Процес застосовується в тих випадках, коли потрібно витягнути з розчинів, в яких ці речовини знаходяться в малих концентраціях. У цьому процесі витягувані речовини переходять з рідкої фази в тверду.

Мембранне розділення – розділення речовин, що знаходяться в розчинах, засноване на здатності деяких плівок (мембран) пропускати одні речовини і затримувати інші. У цьому процесі речовини переходять через напівпроникну мембрану з початкової рідини або газу в рідку або газову фазу, що виділяється [5].

## 1.3 Теоретичні основи процесу ректифікації

Ректифікація – розділення рідкої суміші на чисті або збагачені складові в результаті протиточної взаємодії потоків пари і рідини. Процес має велике значення в тих виробництвах, де необхідне часткове або повне розділення рідких однорідних сумішей на чисті компоненти. У цьому процесі має місце перехід речовини з рідкої фази в пару і навпаки. суміш продуктів реакції і сировини, що не прореагувала, яка виходить з реактора, прямує у масообмінну розділову апаратуру, в якій відбувається розділення суміші на продукти реакції і сировину, що не прореагувала. Останнє повертається в реактор, а продукти на подальшу переробку.

Стадія перегонки оцтової кислоти проводиться ректифікацією в двох колонах ректифікації.

При ректифікації початкова суміш ділиться на дві частини: частина збагачену легколетючим компонентом - дистилят, і частину, об'єднану легколетючим компонентом, – залишок.

Зазвичай апарат ректифікації складається з двох частин – верхньою і нижньою, кожна з яких є поверхнею контакту фаз між парою і рідиною.

Суть процесу ректифікації можна характеризувати як розділення рідкої суміші на дистилят і залишок в результаті протиточної взаємодії рідини з парами.

У нижній частині результатна, така, що піддається розділенню суміш, взаємодіє з парою, початковий склад якої рівний складу залишку; внаслідок цього з суміші витягується легко летючий компонент.

У верхній частині пар початкового складу, відповідного складу початкової суміші, взаємодіє з рідиною, початковий склад якої рівний складу дистиляту, внаслідок цього пара збагачується легко летючим компонентом до необхідної межі, а менш летючий компонент витягується з парової фази.

В умовах рівноважного стану потоки компонентів з фази у фазу однакові; при цьому склад пари відрізнятиметься від складу рідини.

Введемо позначення: компонент А має меншу температуру кипіння tкн і називається низько киплячим компонентом або легко летючим; компонент В має велику температуру кипіння tкв і називається висококиплячим або труднолетючим компонентом. Тиск пари чистих компонентів А і У відповідно РА і РВ.

По закону Рауля и Дальтона:

у =  (14)

де у - мольні долі компонента А в парової суміші;

- мольні долі компонента А в рідкій суміші.

Зазвичай процес ректифікації проводять в ізобарних умовах: Р-const. За цих умов рівноважну залежність можна представити в координатах: t-х, у або у-х. Знаючи температури і маючи в своєму розпорядженні значення х і у, можна побудувати діаграму, що характеризує рівновагу в системі (рисунок 1.1).

Нижня гілка на діаграмі t-x, у відповідатиме температурам кипіння рідкої суміші, верхня – температурам конденсації парової фази. Маючи в своєму розпорядженні цю діаграму, можна по складу рідини х1 знайти рівноважний нею склад пари у1 і температуру в системі t1.

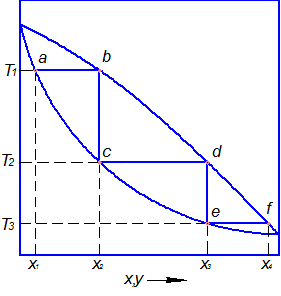


Рисунок 1.1 – Діаграма рівноваги в системі

Для аналізу процесів ректифікації зручніша діаграма у-х, побудована на основі t-x, у діаграми (рисунок1.2).

Крива залежності ур = f(x) відповідає рівнянню [6]:

у =  =  (1.15)

Чим ближче лінія рівноваги до діагоналі, тим менше різниця складів пари і рідини і тим важче розділити суміш при перегонці.

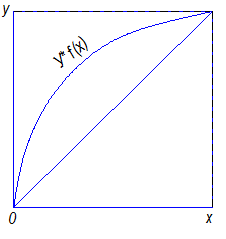


Рисунок 1.2 – Діаграма рівноважних складів

Слід зазначити, що зміна тиску істотно впливає на положення рівноважної залежності ур = f(x).



Прикладом служить сімейство рівноважних кривих для суміші азот-кисень, побудованих для різного тиску (рис. 1.3) [5].

Рисунок 1.3 – Вплив тиску на рівноважну криву.

## 1.4 Технологічне оформлення процесу ректифікації

Безперервна ректифікація проводиться в колонах, що влаштовані й працюють так, як показано на рис. 1.4 і в табл. 1.1. Уздовж колони рухається G кмоль/с пари і L кмоль/с рідини. На вході в будь-яку ділянку колони пара й рідина мають склад у1 і x1; на виході з ділянки − у2 і x2.

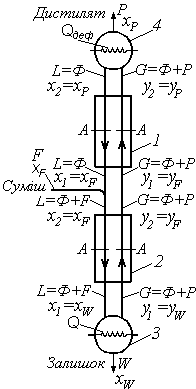


Рисунок 1.4 – Схема матеріального балансу ректификаційної колони:

1 − зміцнювальна колона; 2 − вичерпна колона; 3 − куб; 4 − дефлегматор

Таблиця 1.1 – Функціональна будова ректифікаційної колони

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Частина колони | Процес | Рідина | Пара |
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| Вичерпна колона  (нижня ступінь рек-  тифікаційної коло-  ни | Вихідна суміш вводиться в її верхню частину і  взаємодіє в протитечії з  парою, що піднімається  з куба | Приймає тепло пари;  збіднюється НК, що  з неї випаровується  (вичерпування сумі-  ші), і збагачується  ВК, що конденсуєть-  ся з пари | Віддає рідині час-  тину свого тепла,  збіднюється ВК, що  з неї конденсується,  і збагачується НК,  що випаровується з  рідини |
| Зміцнювальна ко-  лона (верхній сту-  пінь ректифікацій-  ної колони) | Пара з вичерпної колони взаємодіє в протитечії з флегмою, яка стікає  вниз | Відбувається пода-  льше збагачення рі-  дини ВК | Відбувається пода-  льше збагачення  пари НК (зміцнення  пари) |
| Куб (теплообмінник  у нижній частині  колони) | За рахунок випарування частини залишку під дією тепла, що під-  водиться ззовні, утворюється пара. Куб єдина частина колони, ку-  ди підводитися тепло | | |
| Дефлегматор (теп-  лообмінник у верх-  ній частині колони) | Утворюється флегма за рахунок конденсації частини дистиляту,  інша частина виводиться з колони в рідкому або пароподібному  стані | | |

У результаті ректифікації вихідна рідка суміш (F, кмоль/с) зі складом x розділяється на дві частини, що виводяться з колони: дистилят (Р, кмоль/с) зі складом х Р , збагачений НК, і залишок (W, кмоль/с) зі складом x, збагачений ВК. Частина дистиляту, що повертається на зрошення колони, називається флегмою (Ф,кмоль/с) [7].

Серед великої кількості різновидів масообмінного обладнання найбільше поширення отримали колони з фіксованою поверхнею контакту фаз (насадкові та плівкового типу), а також з поверхнею контакту, що розвивається в процесі взаємодії фаз (тарілчасті та розпилюючі). Особливості технології різних технологічних процесів пояснюють різноманіття конструкцій використовуваних масообмінних колонних апаратів. Крім того, у конструкціях масообмінних апаратів відбиваються специфічні особливості проведених у них процесів.

Насадкові колони широко застосовують у промисловості як апарати з безперервним контактом взаємодіючих фаз, при цьому поверхня контакту фаз утворюється на поверхні шару насадки – тілах певного розміру і спеціальної форми, завантажених навалом або викладених організовано на опорно-розподільних решітках.

На рис.1.5 показана насадкова ректифікаційна колона

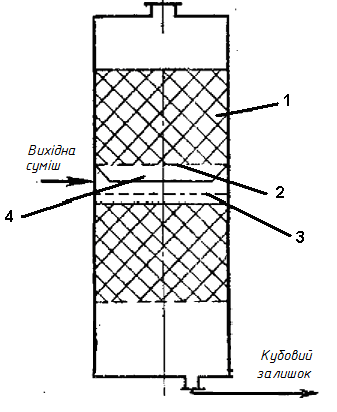


Рисунок 1.5 – Насадкова ректифікаційна колона:

1 – шар насадки, 2 – опора, 3 – розподільча тарілка типу ТСН-ІІІ, 4 – перерозподільча тарілка типу ТСН-ІІ

Рідина стікає вниз по шару насадки і взаємодіє з потоком газу (пари), при цьому між газом і рідиною відбувається масообмін, у результаті якого висококиплячій компонент переходить із газової фази в рідину і насичує її, кубовий залишок відводиться знизу колони. Дистилятні пари після проходження бризковловлювача відводиться зверху.

В колонах, у яких загальна висота шару насадки Нн > 5Da , насадку розміщують окремими шарами і установлюють між ними перерозподільні пристрої, основним призначенням яких є відведення рідини від стінок до центра колони та перерозподіл рідини для створення рівномірної щільності зрошення насадки.

Застосовувані в колонах різноманітні види насадок характеризуються типом, питомою поверхнею ( σ , м2/м3), еквівалентним діаметром ( dэк ) насадкових тіл, їх формою і вільним об'ємом ( ε , м3/м3), а також матеріалом і його змочуваністю.

До насадок пред'являються такі основні вимоги: вони повинні мати велику питому поверхню і достатній вільний об'єм, малу насипну густину і низьку вартість, добру змочуваність, високу корозійну стійкість до рідини та компонентів газової фази.

Зовнішній вигляд деяких типів насадок показано на рис.1.6. Серед багатьох типів насадок в промисловості найбільшого поширення набули керамічні і металеві кільця Рашига і кільця Палля, насадка з керамічних сідел Бьорля, сідел "Інталлокс" та ін.

Основними перевагами насадкових абсорберів є: порівняно простий устрій і конструкція, невисокий гідравлічний опір шару насадки, достатня ефективність. Недоліками насадкових абсорберів є невисокі швидкості газового потоку, нерівномірність зрошення шару насадки і можливість її забивання при надходженні забруднених газів та спікання при кислих властивостях абсорбенту.

При протитечійному русі рідини і газу гідродинамічний режим роботи насадкових масообмінних колон залежить від швидкості газу (пари) і від щільності зрошування, при цьому також змінюється інтенсивність і міжфазної взаємодії потоків [5].

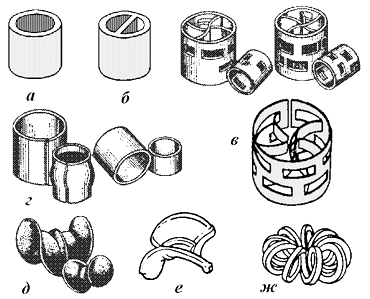


Рисунок 1.6 - Зовнішній вигляд деяких типів насадок:

керамічні: а - кільця Рашига; б - кільця Лессінга з перегородками; д - сідла Бьорля; е - сідла "Інталлокс"; металеві: в - кільця Палля; г - кільця Рашига; ж - поліетиленові розетки Теллера

Досить широкого поширення в промисловості набули барботажні масообмінні колони тарілчастого типу з тарілками переливного типу і зі ступеневим контактом фаз. Звичайно масообмінний апарат являє собою циліндричну колону, по висоті якої на певній відстані установлені масообмінні контактні пристрої. Основними контактними елементами тарілчастих колон є різного типу тарілки. Найбільш часто використовують такі типи тарілок: ситчасті, ковпачкові, клапанні, жалюзійно-клапанні, струминні, ґратчасті та ін. (рис. 1.7).

Вихідний потік газу (пари) надходить в апарат знизу, розподіляється по контактних елементах тарілки, барботує через шар рідини, при цьому відбувається міжфазна взаємодія потоків і перенесення речовини з газової фази в рідку. У тарілчастих абсорберах відбувається багатоступеневий контакт газової суміші і абсорбенту, у результаті якого досягається високий ступінь вилучення речовини (компонента газової суміші) рідким поглиначем - абсорбентом. Рідина звичайно подається в колону на верхню тарілку і перетікає по переливних пристроях на тарілки, що розміщені нижче.



Рисунок 1.7 - Зовнішній вигляд сітчастатої тарілки

У ректифікаційних колонах на тарілках відбувається багатоступеневий контакт парової і рідкої фаз, у результаті якого парова фаза конденсується в рідкій фазі на тарілці, за рахунок тепла конденсації з рідкої фази виділяється парова фаза нового складу, збагачена легкокиплячим компонентом, одночасно рідка фаза збагачується важколетючим компонентом і перетікає на нижчерозташовані тарілки.

На рис. 1.8 показана будова тарілчастої колони і з ситчастими тарілками переливного типу.

Конструктивно ситчасті тарілки є найпростішими і являють собою диски або їх окремі частини - секції, виготовлені із тонколистового металу товщиною δ = 1-3 мм і перфоровані отворами. Отвори на тарілках можуть бути круглими діаметром do = 2-8 мм, просічними або просічно-витягнутими шириною 2-4 мм і довжиною 10-25 мм. Круглі отвори найчастіше розміщують у шаховому порядку з кроком t = (2,0 - 5)do. Робоча площа тарілки становить близько 80 % загальної площі поперечного перерізу колони. Живий перетин тарілки - сумарна площа отворів на тарілці - звичайно складає 8-12 % площі всієї тарілки, відповідно робоча швидкість газу (пари) в отворах тарілки в 8 - 12 разів вища швидкості газу у вільному перетині масообмінної колони.

На протилежних сторонах тарілки розміщені приймальна кишеня і переливний пристрій, по яких рідина з тарілок, що лежать вище, перетікає на тарілки, що лежать нижче. Площа, займана переливними пристроями, приблизно однакова і разом становить близько 20 % загальної площі поперечного перерізу колони. За допомогою переливної планки, установленої з боку зливу, регулюється висота шару світлої рідини на тарілці, обрана в інтервалі 20-50 мм.

Газ (пара) надходить під тарілку знизу з певною об'ємною витратою і барботує через шар світлої рідини на тарілці, у результаті на тарілці створюється відповідний гідродинамічний режим барботажу, що характеризує інтенсивність міжфазної взаємодії.

При поступовому підвищенні швидкості газу в колоні і проходженні його через отвори тарілки газ барботує у вигляді пухирців і струменів у шар рідини, при цьому виникають послідовно струминний, пінний і інжекційний гідродинамічні режими.

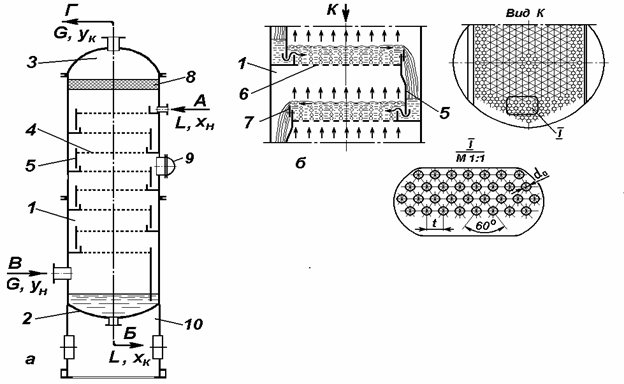


Рисунок 1.8 - Колонна із ситчастими тарілками:

а - будова колони; б - будова і принцип роботи ситчастої тарілки;

Потоки: А - подача абсорбенту; Б - відведення абсорбенту; В - подача газу; Г - відведення газу; 1 - корпус; 2 - днище; 3 - кришка; 4 - тарілка ситчаста; 5 - переливна стінка; 6 - полотно тарілки; 7 - планка переливна; 8 - бризковловлювач; 9 - люк - лаз; 10 - опора

Основними робочими режимами барботажу є струминний і пінний, за яких на тарілці утворюється шар високогазованої піни, в якому в основному і відбувається інтенсивний масообмін і перенесення речовини з газової фази в рідку. Інтенсивність масопереносу залежить від швидкості газу в отворах тарілки, від діаметра пухирців, висоти шару рідини на тарілці, а також від властивостей взаємодіючих фаз.

Робочу швидкість газу приймають на 10 - 15 % меншою від граничної і для більшості апаратів, що працюють в інтервалі тисків 0,1 - 0,5 МПа, оптимальна робоча швидкість газу складає wопт = 0,5-1,2 м/с.

Масообмінні апарати із ситчастими тарілками досить чутливі до зміни навантаження щодо газу (пари), тому такі тарілки установлюють у колонах з мало змінюваною витратою газу. При низьких навантаженнях по газу рідина провалюється через отвори на тарілки, що лежать нижче, при високих навантаженнях відбувається підвищений бризковинос із тарілок. При подачі забрудненої рідини відбувається забивання отворів на тарілці.

Звичайно ситчасті тарілки рекомендується встановлювати в колонах діаметром менш 2400 мм, тому що при більших діаметрах тарілок розподіл рідини на тарілці стає нерівномірним.

Серед контактних елементів інших типів, установлюваних у колонних масообмінних апаратах, варто назвати також ковпачкові, клапанні, жалюзійні, жалюзійно-клапанні, струминні тарілки, що працюють у режимі барботажу.

Відносна вартість тарілок із ситчастими, клапанними, жалюзійно-клапанними і струминними контактними елементами і їх модифікаціями приблизно на 40-50 % нижча, ніж ковпачкових тарілок однакового діаметра [8].

## 1.5 Масопередача в тарілчастих масообміних апаратах

У тарілчастих колонах масопередача між газовою і рідкою фазою протікає на контактних елементах - тарілках барботажного типу. Швидкість масопередачі в цілому залежить від швидкості окремих стадії процесу, та в осному від стадії, що протікає з меншою інтенсивністю.

Коефіцієнт масовіддачі в газовій фазі залежить від багатьох факторів, у першу чергу від швидкості газу в апараті (швидкості газу в отворах контактних пристроїв), від рівня шару рідини на тарілці, від щільності зрошення, від режиму взаємодії фаз та ін.

Установлено, що коефіцієнт масовіддачі на всіх типах тарілок (ситчастих, ковпачкових і клапанних) зростає зі збільшенням швидкості газу у вільному перетині колони, зі збільшенням висоти переливу (глибини зони контакту), зі збільшенням щільності зрошення, при цьому висота переливу найбільшою мірою впливає на величину коефіцієнта масовіддачі.

Як відзначалося раніше, швидкість масовіддачі в процесах абсорбції в першу чергу залежить від розчинності газу в рідині, а потім уже від гідродинамічних умов протікання процесу.

Для добре розчинних газів основний опір масообміну зосереджено в газовій фазі, при цьому коефіцієнт масовіддачі в рідкій фазі в багато разів більший порівняно з коефіцієнтом масовіддачі в газовій фазі і, отже, коефіцієнт масопередачі для процесу в цілому визначається величиною коефіцієнта масовіддачі в газовій фазі, тобто Ку ≈ βу .

Для важко розчинних газів опір масообміну зосереджений у рідкій фазі і швидкість масопередачі в цілому визначається величиною коефіцієнта масовіддачі саме в рідкій фазі, тобто Кх ≈ βх .

У загальному випадку швидкість масовіддачі в окремих фазах розраховують на основі емпіричних критеріальних рівнянь, отриманих у результаті обробки експериментальних даних для конкретних систем газ - абсорбент у конкретних умовах процесу, що враховують фізичні властивості фаз і речовин, гідродинаміку процесу, геометричні розміри контактних елементів і інші фактори.

При розрахунку коефіцієнта масовіддачі в газовій (паровій) фазі для тарілчастих колон рекомендують використовувати наступні критеріальні рівняння:

* для ковпачкових тарілок

https://dl.sumdu.edu.ua/textbooks/22852/266160/index.files/image039.gif (16)

* для ситчастих тарілок

https://dl.sumdu.edu.ua/textbooks/22852/266160/index.files/image040.gif (17)

де We - число (критерій) Вебера, We = σх/ρхh2g;

σх - поверхневий натяг рідини;

h - висота шару рідини на тарілці.

Численні дослідження показали, що коефіцієнт масовіддачі помітно зростає зі збільшенням швидкості газу, при цьому темп зростання міняється залежно від гідродинамічного режиму руху газу. Крім того, швидкість процесу масообміну залежить від висоти шару рідини, пов'язаною зі щільністю зрошення, що впливає на опір тарілки.

У зв'язку з недостатньо дослідженими та узагальненими даними щодо використання критеріальних рівнянь при розрахунках коефіцієнтів масовіддачі на тарілках, число контактних елементів масообмінних апаратів (абсорберів і ректифікаційних колон) переважно визначають через числа одиниць переносу для апарата в цілому [9].

# 2 Характеристика сировини, напівфабрикатів, готової продукції

Основною продукцією є оцтова кислота синтетична за ГОСТ 19814-74

Оцтова кислота – СН3СООН – безколірна, легкозаймиста рідина з різким запахом, без механічних домішок.

Застосовується у хімічній, фармацевтичній і легкій промисловості.

Таблиця 2.1 – Основні технічні вимоги до оцтової кислоти синтетичної

|  |  |
| --- | --- |
| Найменування показника | Норма |
| 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 (SО4), %, не більше | 0,0003 |
| 6. Масова частка хлоридів (СІ), %, не більше | 0,0004 |
| 7. Масова частка важких металів, що осаджуються  сірководнем (РЬ), %, не більше | 0,0004 |
| 8. Масова частка заліза (Fе), %, 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, см3 розчину тиосульфату натрію, концентрація з (Na2S2О3**·**5Н2О)=0,1 моль/дм3 , не більше | 5,0 |

Кислота оцтова синтетична харчова (СН3СООН) – безбарвна, прозора, легкозаймиста рідина з різким запахом, без механічних домішок.

Кислоту оцтову синтетичну харчову використовують для отримання водних розчинів кислоти оцтової синтетичної харчової, в сільському господарстві і харчовій промисловості в якості консерванту (харчова добавка Е260).

Таблиця 2.2 – Основні технічні вимоги до оцтової кислоти харчової

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | Норма для оцтової кислоти концентрацією, % | | |
|  | 50±1 60±1 | 70 ±1 80±1 | Не менш 99,7 |
| 1. Запах і смак | Кислий, характерний для оцтової кислоти,  без стороннього запаху і смаку | | |
| 2. Розчинність у воді | Повна, розчин прозорий | | |
| 3. Масова частка оцтової кислоти, % , | 50±1 60±1 | 70 ±1 80±1 | не менш 99,7 |
| 4. Масова частка оцтового альдегіду,  %, не більш | 0,002 | 0,004 | 0,004 |
| 5. Масова частка мурашиної кислоти,  %, не більш | 0,03 | 0,05 | 0,05 |
| 6. Масова частка сульфатів (S04),  %, не більш | 0,0002 | 0,0003 | 0,0003 |
| 7. Масова частка хлоридів (CL),  %, не більш | 0,0001 | 0,0001 | 0,0001 |
| 8. Масова частка важких металів (Pb),  %, не більш | 0,00008 | 0,00008 | 0,00008 |
| 9. Масова частка заліза,  %, не більш | 0,0001 | 0,0001 | 0,0001 |
| 10 Масова частка нелетючого залишку,  %, не більш | 0,002 | 0,002 | 0,002 |
| 11. Масова частка родію, %, не більш | 0,00005 | 0,00005 | 0,00005 |
| 12 . Масова частка йодистого метила,  %, не більш | 0,00002 | 0,00002 | 0,00002 |
| 13. Масова частка миш'яку, %, не більш | 0,00007 | 0,00007 | 0,00007 |
| 15. Стійкість фарбування розчину марганцевокислого калію, хв.,  не менш | 60 | 60 | 60 |
| 16.Масова частка речовин, що окисляються двухромокислим калієм, см3 розчину тіосульфату натрію концентрацією  с (Na2SO4 5H20) = 0,1 моль/дм3 (0,1 м),  не більш | 5,0 | 5,0 | 5,0 |

Таблиця 2.1 – Характеристика сировини, допоміжних матеріалів та напівфабрикатів [10]

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Найменуван-ня сировини, допоміжних матеріалів і напівфабрикатів | ГОСТ, ДСТУ, ТУ, ТУ У, СТП, ПТР, ТК або методика | Показники, обов'язкові для перевірки  (Найменування і одиниця виміру) | Значення показників, які регламентуються, з допустимими відхиленнями |
| **1** | **2** | **3** | **4** |
| РОМ-2 | Зміни № 1 к СТП 068-2012 | Зовнішній вигляд  Густина, г/см3  Масова доля метилацетату, %  Масова доля метанолу, % | Безбарвна, прозора рідина без механічних в  ключень  0,791÷0,875  5, не більше  95, не менше |
| Оксид вуглецю | ПТР  № 129  цеху УК | Об'ємна частка оксиду вуглецю,%  Об'ємна частка водню,%  Об'ємна частка метану,%  Об'ємна частка азоту,% | 94, не менше  1,3, не більше  0,2, не більше  інше |
| Метанол-метілацетатна фракція цеху ПАиВ | Регламент  цеху ПАіВ | Масова частка метилацетату,%  Масова частка ацетальдегіду,%  Масова частка води,%  Масова частка метанолу,% | 60, не менше  1,0, не більше  1,0, не більше  40, не більше |
| Азот газоподібний чистий середнього тиску | СТП  043-2011 | Об'ємна частка азоту,%  Об'ємна частка кисню,%  Об'ємна частка водяної пари,% | 99,98, не менше  0,02, не більше  0,007, не більше |
| Азот газоподібний чистий компримо-ваний до  0,5 МПа | СТП  043-2011 | Об'ємна частка азоту,%  Об'ємна частка кисню,%  Об'ємна частка водяної пари,% | 99,98, не менше  0,02, не більше  0,007, не більше |
| Азот газоподібний чистий тиском від 12 до 20 МПа | СТП  043-2011 | Об'ємна частка азоту,%  Об'ємна частка кисню,%  Об'ємна частка водяної пари,% | 99,98, не менше  0,02, не більше  0,007, не більше |
| Повітря КВП | СТП  056-2012 | Клас забрудненості (по ГОСТ 17433)  Розмір твердої частинки (по ГОСТ 24484), мкм  Масова концентрація твердих частинок (по ГОСТ 24484), мг / м3  Зміст кислот і лугів у вигляді слідів (по ГОСТ 24484) | 1, не нижче  5, не більше  1, не більше  допускається |

| Продовження табл. 2.1 | | | |
| --- | --- | --- | --- |
| Найменуван-ня сировини, допоміжних матеріалів і напівфабрикатів | ГОСТ, ДСТУ, ТУ, ТУ У, СТП, ПТР, ТК або методика | Показники, обов'язкові для перевірки  (Найменування і одиниця виміру) | Значення показників, які регламентуються, з допустимими відхиленнями |
| **1** | **2** | **3** | **4** |
|  |  | Вміст олії і води в рідкому стані (по ГОСТ 24484)  Температура точки роси (по ГОСТ 24484), ° С | не допускається  минус 40, не вище |
| Повітря технологічне | ТУ 113-03-5761673-51-92 | Об'ємна частка кисню, %  Об'ємна частка азоту, %  Масова концентрація масла, мг / м3  Масова концентрація вологи, г / м3 | 21,0, не більше  79,0, не менше  1,5, не більше  1,5, не більше |
| Пара техноло-гічна  2,75 МПа | ПТР  № 129  цеха УК | Температура, °С  Тиск, МПа | 380÷410  2,7÷2,8 |
| Пара техноло-гічна  1,4 МПа | ПТР  № 129  цеха УК | Температура, °С  Тиск, МПа | 195÷225  1,25÷1,45 |
| Пара техноло-гічна  0,35 МПа | ПТР  № 129  цеха УК | Температура, °С  Тиск, МПа | 145÷165  0,3÷0,37 |
| Вода зворотня (ВОЦ-19) | Технологічна карта (ТК)  ВОЦ-19 цеха УК | Температура, °С  Тиск, МПа  Водневий показник (рН)  Електролітична провідність, мкСм/см  Хімічне споживання кисню  (ГПК), МГО / дм3  Масова концентрація сульфат-іонів,  мг / дм3  Масова концентрація фосфат-іонів,  мг / дм3  Масова концентрація «активного» хлору, мг / дм3  Плаваючі домішки, забарвлення, плівка масла | 28, не більше  0,35÷0,5  7,5÷8,5  3500, не більше  80,0, не більше  700, не більше  10,0, не більше  1,0÷1,5  відсутність |
| Розчин катализатору | ПТР  № 129  цеха УК | Масова частка родію загального, ppm  Масова частка важких металів, ppm | 2000, не більше  5000, не більше |
| Йодистий метил | ПТР  № 129  цеха УК | Густина, кг/м3:  Масова доля йодистого метилу, %  Масова доля йоду, % | 2100, не менше  90÷99  відсутність |

# 3 Опис технологічної схеми

Принципова технологічна схема отримання оцтової кислоти методом карбонілювання метанолу розділена на дві окремі стадії.

1 Отримання оксиду вуглецю, яке підрозділяється на наступні стадії.

1.1 Стадія сіркоочистки і конверсії природного газу.

1.2 Стадія паротворення і водопідготовки.

1.3 Стадія моноетаноламінової очищення.

1.4 Стадія газорозділу.

1.5 Стадія каталітичного очищення.

1.6 Стадія компрімірованія газових потоків

2 Отримання оцтової кислоти.

2.1 Стадія синтезу оцтової кислоти.

2.2 Стадія перегонки оцтової кислоти.

2.3 Стадія уловлювання легких фракцій.

2.4 Приготування каталізатора і промотору.

2.5 Зберігання готової продукції, допоміжні вузли і установки.

*Стадія очищення оцтової кислоти*

Очищення оцтової кислоти проводиться на двох колонах ректифікаційних тарілчастих і одній колоні насадковій:

*Колона зневоднення*

Сира оцтова кислота із стадії відгонки легких фракцій подається як живлення на 57-у тарілку колону обезводнення КЛ1. «Суха» оцтова кислота відбирається з куба насосом Н1 і подається в колону продукту КЛ2.

На 7-у тарілку колони обезводнення подається метанол з метою перетворення HJ на йодистий метил.

Регулювання температури проводиться зміною витрати пари, що подається в кип'ятильник АТ1. Температура підтримується в межах 150-1580С у кубі колони КЛ1, забезпечуючи мінімальну концентрацію HJ і Н2О в кубовому залишку.

Оцтова кислота і вода відводиться зверху колони, конденсується в ХК1 і збираються в збірці флегми Е1. Частина рідини із збірки повертається в реактор синтезу оцтової кислоти для підтримки в заданих межах концентрації води в системі синтезу і рівня рідини в реакторі. Решта частини подається в колону КЛ1, як зрошування. Цей потік йде з нагнітання насоса Н2.

Тиск в колоні КЛ1 підтримується подачею окислу вуглецю в збірку флегми. Надлишок газу з системи колони обезводнення виводиться на стадію уловлювання легких фракцій.

*Колона продукту.*

Живленням колони продукту КЛ2 служить «суха» оцтова кислота, що відбирається з куба колони КЛ1. У лінію «сухої» оцтової кислоти на виході з колони КЛ1 дозується водний розчин КОН для видалення слідів НJ, а у разі порушення режиму подається водний розчин Н3РО2.

З куба колони відбирається невеликий потік рідини, в якому міститься кислота пропіонова, оцтова кислота, продукти корозії і КJ. Ця рідина насосом Н3 подається в колону концентрації кислоти пропіонова КЛ3.

Пари відібрані зверху колони, конденсуються в конденсаторі ХК2. Конденсат зливається в збірку флегми Е2, звідки подається на всмоктування насоса Н4. Насосом Н4 частина оцтової кислоти подається на зрошування колони КЛ2, інша частина прямує в ємність товарного продукту, попереднього охолоджування в холодильнику ХК3.

За новою технологією готовий продукт відбирається на рівні 54-ої тарілки і подається в холодильник ХК3, звідки в ємність готового продукту.

*Колона виділення оцтової кислоти з відходів виробництва КЛ3.*

Призначення цієї колони є витягання оцтової кислоти з кубових залишків колони продукту КЛ2.

Кубова рідина колони КЛ2, що містить до 80% оцтової кислоти і близько 20 % кислоти пропіонова, не більше 25 %, подається насосом Н3 у верхню частину колони виділення оцтової кислоти КЛ3. Отгонка оцтової кислоти проводиться парою 1,4МПа, АТ3, що подається в кип'ятильник.

У лінію кубової рідини з колони КЛ3 подається знесолена вода для розщеплювання оцтового ангідриду, що утворився, до оцтової кислоти.

Відігнані пари оцтової кислоти поступають під другу тарілку колони продукту КЛ2.

Кубова рідина, що містить суміш кислоти пропіонова, оцтової кислоти, продуктів корозії, ацетату і іодіда калію виводиться з куба колони КЛ3 в збірку відходів [10].

Таблиця 2.2 – Норми технологічного режиму стадії зневоднення [10]

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Найменування стадії і потоків реагентів | Найменування параметра і одиниця виміру | Номінальне значення з допустимими відхиленнями або діапазон регулювання | Межі допустимих значень параметрів |
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| 1. Загальноцехові параметри | | | |
| Зворотня вода ВОЦ-19 на вході до цеху | Температура, °С  Тиск, МПа | 25  0,35 | 20÷30  0,35÷0,5 |
| Вода глубокообессоленная з мережі об'єднання | Тиск, МПа | — | 0,5, не менше |
| Повітря КВПіА | Тиск, МПа  Точка роси, °С | 0,6  — | 0,5÷0,7  мінус 35, не більше |
| Азот газоподібний чистий з цехового колектора | Тиск, МПа  Точка роси, °С | 0,6  — | 0,4÷0,8  мінус 55, не більше |
| 2. Стадія очищення оцтової кислоти | | | |
| Колона відгону легких фракцій КЛ1 | Витрата на тарілку № 5,  кг / год  Витрата з куба, кг / год  Температура куба, ° С  Температура верху, ° С  Температура флегми, ° С  Тиск верху, МПа  Перепад тиску по висоті колони, МПа  Рівень на тарілці № 6,  % шкали приладу  Рівень в кубі,% шкали приладу  Рівень легкої фази в декантатор, % шкали приладу  Рівень важкої фази в декантатор, % шкали приладу  Масова частка води в кубі,% | 2350  1250  130  120  40  0,1  0,022  30  60  40  30  8 | 1500÷3000  700÷1700  120÷140  125, не більше  30÷50  0,12, не більше  0,025, не більше  20÷60  20÷80  20÷60  20÷50  5, не менше |