

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ  
ФЕДЕРАЦИИ

федеральное государственное бюджетное образовательное  
учреждение высшего образования  
«Тольяттинский государственный университет»

Институт химии и инженерной экологии

(наименование института полностью)

Кафедра «Химия, химические процессы и технологии»

(наименование кафедры)

18.03.01 Химическая технология

(код и наименование направления подготовки, специальности)

Химическая технология органических веществ

(направленность (профиль)/специализация)

**БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА**

на тему «Оптимизация процесса получения уксусной кислоты»

Студент

Е.Е. Илюткина

(И.О.Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

О.Б. Григорьева

(И.О.Фамилия)

(личная подпись)

**Допустить к защите**

Заведующий кафедрой д.х.н., профессор Г.И. Остапенко

(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

(личная подпись)

«  »                      2019 г.

Тольятти 2019

## АННОТАЦИЯ

Выпускная квалификационная работа содержит 63 страницы, 5 рисунков, 10 таблиц, 24 литературных источника.

Ключевые слова: уксусная кислота, карбонилирование, метанол, катализатор, способы получения, схема технологическая, технологические расчёты.

Объектом исследования является производство уксусной кислоты карбонилированием метанола. Целью дипломного проекта является – оптимизация процесса получения уксусной кислоты.

Синтетическая уксусная кислота – важнейший продукт химической промышленности, применяется в химической, фармацевтической и легкой промышленности и других областях народного хозяйства.

Карбонилированием метанола получают около 60 % всей уксусной кислоты в мире. Данное производство становится экономически выгодным по мере роста цен на нефть, так как оба компонента реакции -  $\text{CH}_3\text{OH}$  и  $\text{CO}$  - могут быть получены из угля.

Эффективность процесса карбонилирования метанола определяется тем, что выход целевого продукта составляет 99 %.

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
1 ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.....	7
1.1 Технологии получения уксусной кислоты.....	9
1.1.1 Получение уксусной кислоты окислением ацетальдегида.....	9
1.1.2 Получение уксусной кислоты и уксусного ангидрида окислением ацетальдегида.....	12
1.1.3 Получение уксусной кислоты жидкофазным окислением н-бутана.....	14
1.2 Получение уксусной кислоты карбонилированием метанола.....	16
1.2.1 Физико-химические основы процесса карбонилирования метанола.....	17
1.2.2 Сравнение катализаторов получения уксусной кислоты карбонилированием метанола.....	22
1.2.3 Характеристика сырья и готовой продукции.....	27
1.3 Аналитический контроль процесса.....	30
2 ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.....	32
2.1 Описание технологической схемы процесса получения уксусной кислоты карбонилированием метанола на родиевых катализаторах.....	32
2.2 Описание технологической схемы процесса получения уксусной кислоты карбонилированием метанола на иридиевых катализаторах.....	

	4
рах.....	33
2.3 Усовершенствование процесса получения уксусной кислоты.....	35
3 РАСЧЁТНАЯ ЧАСТЬ.....	48
3.1 Материальный баланс процесса.....	48
3.2 Энергетический баланс процесса.....	53
4 БЕЗОПАСНОСТЬ И ЭКОЛОГИЧНОСТЬ ПРОЕКТА.....	58
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	60
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	61

## ВВЕДЕНИЕ

Одной из первой обнаруженной людьми кислот стала уксусная кислота. Открытие это было случайным – вследствие получения уксуса при скисании вина.

Уксусная кислота была одним из первых органических соединений, полученных из неорганических, немецким химиком Адольфом Кольбе в 1847 году. Получение проходило в несколько стадий, которые включали в себя хлорирование сероуглерода до тетрахлорметана, и последующий пиролиз тетрахлорметана до тетрахлорэтилена. Следующей стадией получали трихлоруксусную кислоту хлорированием в воде, которая превращалась в уксусную кислоту методом электролитического восстановления.

На рубеже 19-20 веков большую часть уксусной кислоты получали из древесины методом перегонки. Лидером в выпуске кислоты в это время была Германия (более 10 тысяч тонн кислоты за 1910 год, треть этого количества расходовалось на производство красителя индиго) [1].

Уксусная кислота находит применение в пищевой промышленности, она является добавкой E260, ее используют в кулинарии, при консервировании и как средство избавления от накипи. Однако количество, используемое в качестве уксуса, несоизмеримо мало с количеством применяемом в крупнотоннажном химическом производстве.

Ее используют в качестве растворителя, в том числе для производства ацетилцеллюлозы и ацетона, в крашении, при получении фармацевтических препаратов, в книгопечатании, производстве душистых веществ. При проведении окисления органических веществ уксусную кислоту часто используют в качестве реакционной среды. Из примеров лабораторного синтеза – это окисление органических сульфидов пероксидом водорода, промышленно-

го — окисление пара-ксилола кислородом воздуха в терефталевую кислоту[2].

Одним из промышленных способов получения уксусной кислоты является каталитическое карбонилирование метанола.

Целью дипломного проекта является – оптимизация процесса получения уксусной кислоты.

В связи с поставленной целью решаются следующие задачи:

1. Изучить способы получения уксусной кислоты;
2. Изучить физико-химические основы процесса (химизм, механизм, катализаторы) получения уксусной кислоты карбонилированием метанола;
3. Рассмотреть требования к сырью процесса и продуктам карбонилирования;
4. Привести описание технологической схемы процесса карбонилирования;
5. Подобрать вариант модернизации улучшения технологической схемы стадии получения метанола и диоксида углерода;
6. Произвести технологические расчеты материального и теплового баланса реактора карбонилирования;
7. Рассмотреть план аналитического контроля процесса;
8. Оценить безопасность и экологичность процесса.

## 1 ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Уксусная кислота ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) представляет собой бесцветную жидкость с характерным резким запахом и вкусом. Она характеризуется неограниченной растворимостью в воде и гигроскопичностью – поглощает водяные пары из воздуха. Является хорошим растворителем [3].

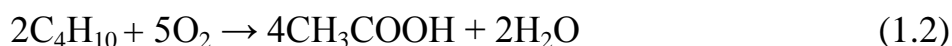
Изначально в промышленности способом получения уксусной кислоты было окисление ацетальдегида и бутана.

Окисление ацетальдегида вели в присутствии ацетата марганца (II) при температуре 50-60 °С и повышенном давлении:



При использовании этого метода выход уксусной кислоты достигал 95 %.

При окислении бутана использовали ацетат кобальта при давлении в 150 атм.:



Оба метода представляли собой окисление продуктов крекинга нефти. Связанные с изменением, а точнее повышением цен на нефть, эти методы являлись экономически невыгодными [4].

Альтернативным способом получения уксусной кислоты может являться биохимический метод. Этот метод основан на способности некоторых микроорганизмов окислять этиловый спирт. Этот процесс известен как уксуснокислое брожение. В качестве сырья в этом процессе используют этанолсодержащие жидкости. С биохимической точки зрения в этом процессе участвует фермент алкогольдегидрогеназа. Уравнение этого процесса:



На сегодняшний день уксусную кислоту получают более совершенным каталитическим процессом карбонилирования метанола монооксидом углерода.

Процесс происходит по формальному уравнению:



Так как оба компонента реакции -  $\text{CH}_3\text{OH}$  и  $\text{CO}$  - могут быть получены из угля, данный процесс является экономически выгодным. В связи с этим процесс имеет важное промышленное значение.

В старом методе использовали кобальтовый катализатор, реакцию проводили в жестких условиях температура  $250\text{ }^\circ\text{C}$  и давление 500-700 атм. Метод заключался в барботаже монооксида углерода через смесь реагентов. При этом выход уксусной кислоты составляет 90 % по метанолу и 70% по  $\text{CO}$ . В этом процессе используют высокие давления, также эта технология требует высоких капитальных затрат. Все это привело к тому, что карбонилирование на кобальтовых катализаторах неконкурентоспособно по сравнению с традиционными методами производства уксусной кислоты и поэтому не нашло широкого применения.

В более современном процессе применяют родиевый катализатор при более низких температурах  $150\text{-}200\text{ }^\circ\text{C}$  и давлении 1-40 атм, а также йодид-ион в качестве промотора. Этот процесс является гомогенным. При его использовании выход уксусной кислоты достигает 99 % по метанолу и 90 % по  $\text{CO}$ . Этот метод отличает также большая скорость. Все это приводит к тому, что данный метод используется при получении более 60 % всей промышленной уксусной кислоты [5].



## 1.1 Технологии получения уксусной кислоты

### 1.1.1 Получение уксусной кислоты окислением ацетальдегида

Альдегиды – легко окисляемые соединения. При радикально–цепном окислении происходит промежуточное образование из ацильногопероксиацильного радикала



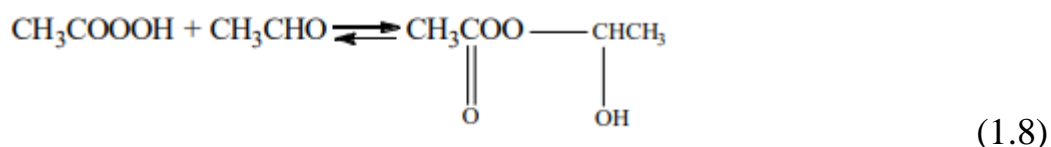
а затем пероксикислоты



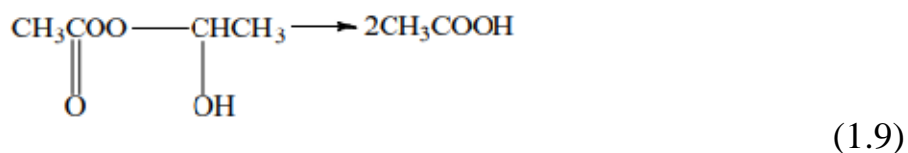
В целом, окисление ацетальдегида приводит к перуксусной (надуксусной) кислоте:



Такие кислоты способны присоединяться к альдегидам и образовывать пероксидные соединения. В случае перуксусной кислоты при этом образуется ацетальдегидперацетат:

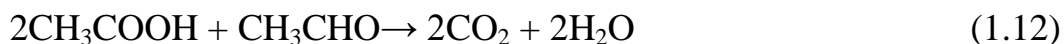
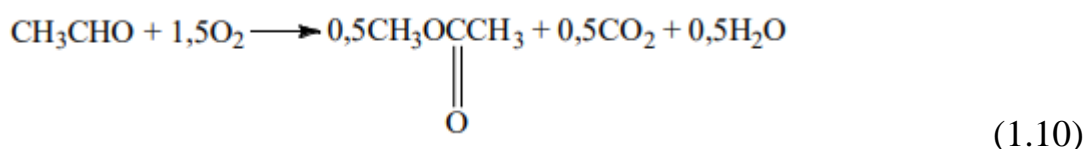


При низких температурах равновесие этой реакции смещено вправо. Ацетальдегидперацетат при этом является основным продуктом реакции. Его устойчивость снижается при росте температуры и в присутствии солей металлов переменной валентности. Наблюдается его быстрое разложение с образованием двух молекул уксусной кислоты:



В случае окисления ацетальдегида в уксусную кислоту в жидкофазном варианте роль катализаторов играют ацетаты кобальта или марганца в количестве 0,05–0,10 % (мас.) по отношению к ацетальдегиду. При этом соли железа не используют, так как они катализируют только образование гидропероксидов, но не катализируют их распад.

При пониженной температуре существует опасность взрыва, так как в этих условиях происходит накопление в реакционной массе взрывоопасных гидроперекисных соединений. Оптимальная температура, которую стараются поддерживать в реакторе это - 50–70 °С, давление 0,30–0,70 МПа. Окисление ацетальдегида проводят в среде растворителя из-за его высокой летучести, в качестве растворителя используют целевой продукт реакции – уксусную кислоту. Этот выбор обусловлен ее устойчивостью к нагреванию и к окислению в условиях проведения реакции. Летучесть ацетальдегида и побочные реакции обуславливают и верхние пределы температуры и давления. В качестве побочных продуктов могут выделяться метил ацетат, этилидендиацетат, муравьиная кислота и диоксид углерода:



Окислителями в этой технологии могут служить воздух или технический (98 %) кислород. При использовании воздуха возникает необходимость отведения из реактора инертной составляющей части воздуха, такие инерты воздуха представляют собой значительный газовый поток. При этом возникает необходимость в очистке газовых выбросов от органических продуктов. В связи с этим использование технического кислорода оказывается

предпочтительнее. Нормы расхода: 0,80–0,81 т ацетальдегида, 215–240 нм<sup>3</sup> технического кислорода и 9 кг перманганата калия на 1 т уксусной кислоты.

Такая технология имеет удовлетворительный выход уксусной кислоты (92 % на ацетальдегид) и достаточно высокую конверсию за один проход (95 % по ацетальдегиду). Но у нее есть и недостатки: реактор окисления должен быть из стойких к коррозии материалов и иметь сложную конструкцию, на стадии очистки в этой технологии используют химические реагенты, катализатор используют однократно без регенерации и утилизации, использование тепла в реакции имеет низкую степень из-за невысокого его потенциала (охлаждающий реактор конденсат с температурой около 60 °С пригоден только для питания котлов утилизаторов других производств).

Технологический процесс окисления ацетальдегида в уксусную кислоту проходит в одну стадию по химической составляющей и относится к непрерывным. Исходным сырьем являются вполне доступные вещества: ацетальдегид и технический кислород. Так как процесс характеризуется высокой конверсией за один проход, он относится к высокоэффективным процессам. Его селективность и производительность также являются удовлетворительными для радикально-цепных процессов. В связи с тем, что конверсия реагентов за один проход высока, применение рециркуляции становится нецелесообразным. Уксусная кислота полностью выделяется из реакционной смеси, а легко- и тяжелокипящие фракции подвергают огневому обезвреживанию, а не утилизируют. С этой точки зрения технологию нельзя охарактеризовать полнотой использования жидких и твердых отходов. Также требует дополнительного совершенствования технология низкого электропотребления и полноты использования энергии, так как низкий потенциал тепла, вырабатываемого реактором окисления, не дает возможности использовать его для технологических нужд. Вода при окислении ацетальдегида в уксусную кислоту как реагент не используется, она нужна только как энергоноситель и хладагент,

поэтому эта технология может быть отнесена к технологиям с низким расходом воды.

### 1.1.2 Получение уксусной кислоты и уксусного ангидрида окислением ацетальдегида

В определенных условиях наряду с уксусной кислотой при окислении ацетальдегида происходит образование уксусного ангидрида



Возможные механизмы образования уксусного ангидрида следующие: реакция перуксусной (надуксусной) кислоты с ацетальдегидом



превращение ацильного радикала в координационной сфере атома меди



Полученная соль одновалентной меди вновь окисляется пероксикислотой в высшее валентное соединение.

Так как реакция перуксусной кислоты с ацетальдегидом может катализироваться любой каталитической системой, а уксусный ангидридообразуется только в присутствии смешанных катализаторов, содержащих соли Co, Mn, Cu, то именно вторая последовательность реакции наиболее вероятна. Образованию ангидрида также способствует пониженная концентрация (парциальное давление) кислорода в газе-окислителе.

Наряду с уксусным ангидридом в системе образуется вода, поэтому очень важно осуществлять быстрый отвод воды из реакционной зоны. Иначе будем получать только уксусную кислоту:



В целях ингибирования этого процесса часто используют так называемые гетероазеотропобразующие добавки. Такие добавки должны способствовать расслаиванию в жидкой фазе, характеризоваться температурой кипения более низкой, чем температура кипения воды, быть дешевыми и доступными, при этом они не должны подвергаться химическим превращениям в условиях протекания основной реакции. В качестве гетероазеотропобразующих добавок используют этилацетат ( $T_{\text{кип}} = 77,1 \text{ } ^\circ\text{C}$ ), диизопропиловый эфир ( $T_{\text{кип}} = 68,5 \text{ } ^\circ\text{C}$ ) и т.п. Причем, при применении этилацетата требуется меньший рециркуляционный поток, так как состав гетероазеотропа обогащен водой, а значит его применение предпочтительнее.

Применение таких гетероазеотропов способствует интенсивному удалению воды из реакционной массы. Как показывают исследования, основными факторами при получении уксусного ангидрида являются также:

- высокая концентрация в реакционной массе катализатора (кобальт–медного или марганец–медного) с мольным соотношением солей 1:(1–3);
- использование разбавленного до содержания 7–9 % (об.) кислорода газа–окислителя;
- проведение процесса в диффузионной или близкой к ней области, что позволяет еще больше снизить концентрацию кислорода и повысить концентрацию ацильных радикалов в жидкой фазе.

При обеспечении этих условий мольное соотношение кислорода/ангидрид в продуктах реакции может достигать (3–5):(7–5).

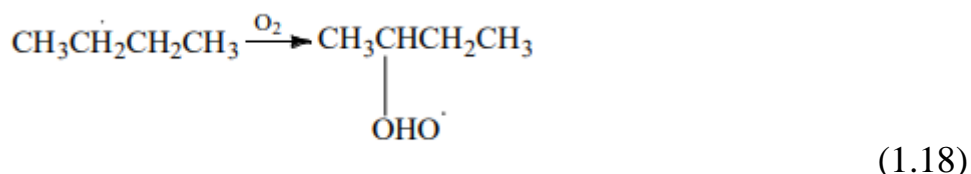
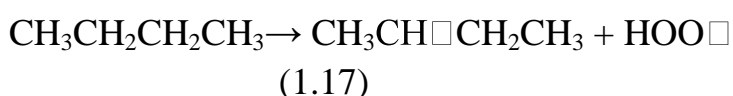
Совместное получение уксусной кислоты и уксусного ангидрида ведут или в среде гетероазеотропного агента или в среде продуктов реакции.

Исходными веществами в процессе являются ацетальдегид и воздух. Процесс относится к высокоэффективным процессам с низким расходом во-

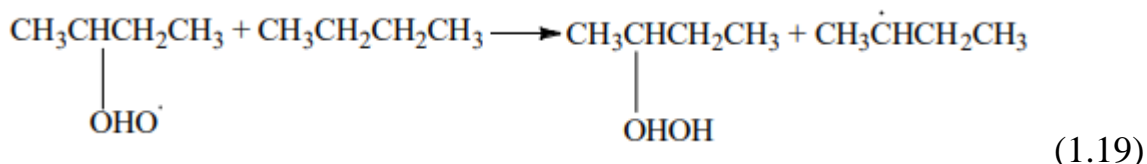
ды, поскольку она используется как энергоноситель и хладагент, но не как реагент.

### 1.1.3 Получение уксусной кислоты жидкофазным окислением н-бутана

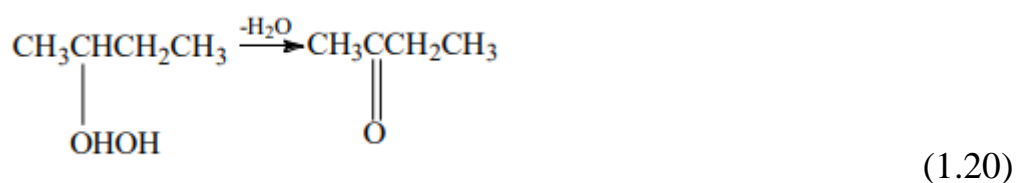
Окисление н-бутана – это радикально-цепной процесс, он включает в себя стадии зарождения, продолжения и обрыва цепи. Это классический пример автокаталитической реакции с вырожденным разветвлением цепи. На первой стадии происходит образование пероксивторбутильного радикала:



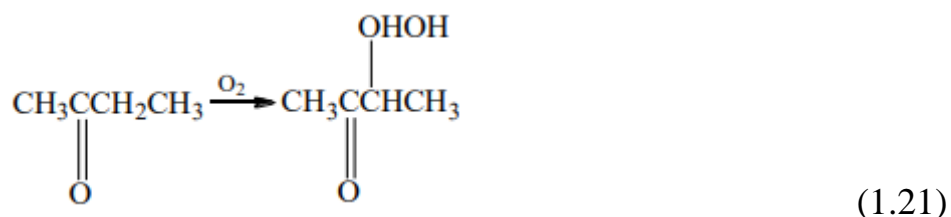
Процесс продолжения цепи может протекать в двух направлениях. Первое связано с образованием и распадом гидроперекисных соединений.



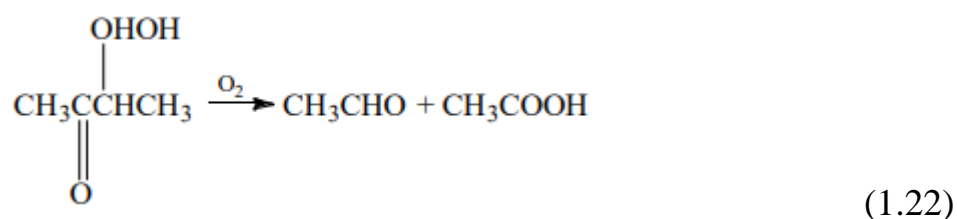
Вторбутильный радикал продолжает цепь, он превращается в пероксивторбутил, а гидроперекись распадается с отщеплением  $\text{H}_2\text{O}$ , при этом образуется метилэтилкетон:



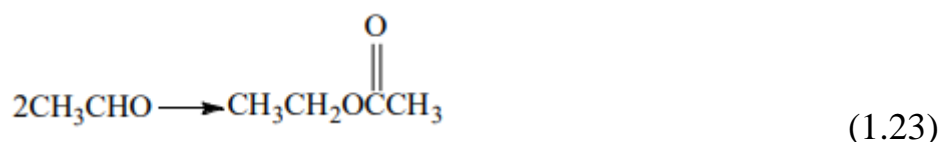
Он, в свою очередь, подвергается свободнорадикальному окислению в  $\alpha$ -положение с образованием  $\alpha$ -кетогидроперекиси:



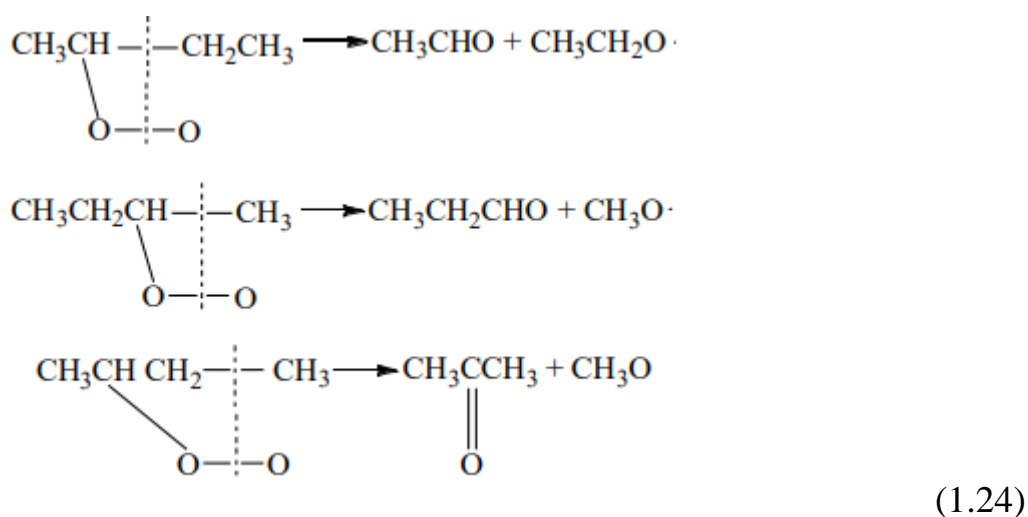
Ее распад приводит к образованию уксусной кислоты и ацетальдегида:



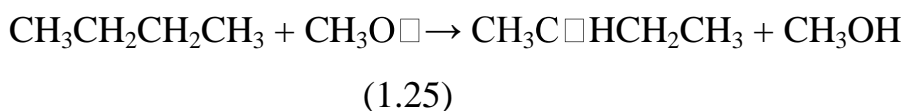
Основным побочным процессом является реакция Тищенко, приводящая к образованию этилацетата:

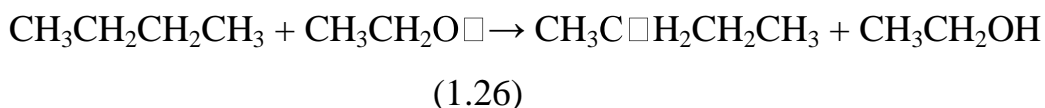


Образование уксусной кислоты из пероксивторбутила при его деструктивном (с разрывом С–С–связи) распаде, является вторым направлением:



Взаимодействие образовавшихся радикалов с исходным н-бутаном приводит к соответствующим спиртам:





При дальнейшем окислении спиртов образуются муравьиная и уксусная кислоты. Так же в результате реакции этерификации этих спиртов с уксусной кислотой наблюдается образование сложных эфиров (метилацетата и этилацетата). Полученные альдегиды окисляются в соответствующие кислоты (уксусную и пропионовую).

Кроме уксусной кислоты оксидат содержит другие ценные соединения (ацетон и метилэтилкетон, муравьиная и пропионовая кислоты, метилацетат и этилацетат, продукты полного окисления). В оксидате могут оставаться и спирты С1–С3, если время контакта будет недостаточным для их превращения. При выходе 872 кг уксусной кислоты из 1 т н-бутана также образуются 1,6 т кислородсодержащих соединений и метилэтилкетон в количестве 190 кг.

Достоинства метода: доступность исходного сырья (н-бутан и воздух), селективность и производительность, удовлетворительная для радикально-цепных. Технология требует организации рецикла по исходному сырью, так как за один проход процесс обладает невысокой конверсией. Недостатки: большое количество водно-солевых стоков, образующихся при промывке рециркуляционных потоков, сложная технология разделения компонентов реакционной смеси, а также - необходимость выделения из смеси катализатора.

## 1.2 Получение уксусной кислоты карбонилированием метанола

Введение карбонильной группы в молекулу – удобный способ получения различных классов органических соединений. Таким образом, могут быть получены альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты и их производные, карбонаты и другие. Поэтому в настоящее время процесс карбонилирования



является важным направлением гомогенного металлокомплексного катализа в химической промышленности. Наличие свободной пары электронов у атома углерода обуславливает его высокую реакционную способность, это объясняет широкое использование оксида углерода в качестве реагента в реакциях карбонилирования. К достоинствам относится так же дешевизна и доступность оксида углерода и отсутствие побочных продуктов, образование воды.

### 1.2.1 Физико-химические основы процесса карбонилирования метанола

Карбонилированием спиртов можно получить насыщенные кислоты с числом атомов углерода на один больше, чем в спирте:



Реакции карбонилирования спиртов сильно экзотермичны. При карбонилировании метанола выделяется 2200 кДж/кг уксусной кислоты.

В качестве побочных продуктов процесса образуются небольшие количества пропионовой кислоты, водорода, метана и диоксида углерода.

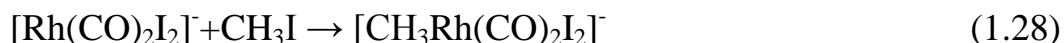
Реакция карбонилирования спиртов катализируется как щелочными (алкоголяты щелочных металлов), так и кислотными (фосфорная и серная кислоты, смесь трехфтористого бора с водой) агентами.

Но наиболее эффективны в качестве катализаторов соединения железа, родия, кобальта, палладия, рутения и никеля. Удобно вводить эти элементы в реакционную зону в виде карбониллов, галогенидов или комплексных солей. В качестве промоторов используются йод, йодистый метил, йодитоводородная кислота. [6]

Синтез уксусной кислоты с использованием родиевого катализатора в промышленных условиях проводят при температуре порядка 180 °С, давлении 3–4 МПа, концентрации катализатора  $10^{-3}$  моль в расчете на родий. Лю-

бое соединение родия может служить предшественником катализатора, но обычно используют  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , а в качестве промотора —  $\text{HI}$ [7].

Йодметан присоединяется к соединению  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$ , которое является каталитически активным,:

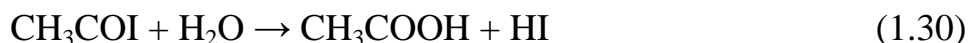


Анионный комплекс Rh (I) характеризуется сильными нуклеофильными свойствами, скорость протекания этой стадии необычайно высока.

Соединение Rh (III), которое при этом образуется, является нестабильным и быстро изомеризуется в продукт  $[\text{CH}_3\text{CORh}(\text{CO})\text{I}_2]$ , который реагируя с CO, образует лабильный комплекс. Затем происходит восстановительное элиминирование комплекса, сопровождающееся регенерацией катализатора.



Завершается каталитический цикл реакциями с образованием уксусной кислоты. При этом происходит регенерация промотора - йодистого метила:



Процесс протекает при пониженных температурах и с использованием оборудования низкого давления.

Лимитирующей стадией каталитического цикла является стадия окислительного присоединения  $\text{CH}_3\text{I}$  к комплексу  $\text{Rh}^+$ , поэтому скорость процесса не зависит от концентрации исходных реагентов  $\text{CH}_3\text{OH}$  и CO, а зависит от концентраций взаимодействующих на лимитирующей стадии частиц:

$$r = k [\text{kat}][\text{CH}_3\text{I}] \quad (1.32)$$

Это означает, что скорость реакции не зависит от диффузных затруднений, связанных с переносом газообразного СО в жидкую реакционную массу (т.е. реакция протекает в кинетической области).

Несмотря на то, что карбонилирование метанола на родиевом катализаторе - высокоселективный и эффективный процесс, наблюдаются некоторые побочные реакции. Так Rh катализирует реакцию паровой конверсии СО. Это связано с конкурентным окислительным присоединением  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$  - к HI или к  $\text{H}_2\text{O}$  и СО (водяной газ), в результате образуются небольшие количества диоксида углерода  $\text{CO}_2$  и водорода  $\text{H}_2$  из СО и воды:



или в общем виде



Из-за побочных реакций теряется селективность по отношению к СО. Также газообразные побочные продукты уменьшают парциальное давление СО. Это приводит к уменьшению скорости реакции, но выход на прореагировавший СО остается более 85 %. Основным жидким побочным продуктом этого процесса является пропионовая кислота она получается при карбонилировании этанола, который присутствует в исходном метаноле в качестве примеси. Но практически выход пропионовой кислоты получается больше расчетного. Что связано с возможным образованием ацетальдегида, и его последующим гидрированием в этанол, который в свою очередь при карбонилировании дает пропионовую кислоту.

В частности, одним из возможных путей образования ацетальдегида является распад ацильного комплекса



В данном режиме кроме пропионовой кислоты могут образовываться в примесных количествах продукты конденсации ацетальдегида, их производные и иод производные. Но выход побочных продуктов чрезвычайно мал и не оказывает влияния на технико–экономические показатели [6].

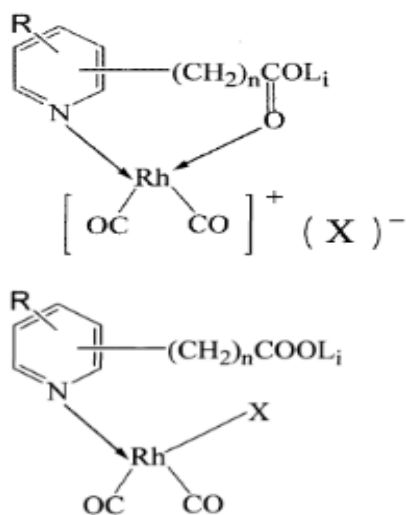
Катализатор на основе металлического родия должен находиться в каталитическом растворе в виде равновесной смеси с анионом  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$ . Растворимость родия сохраняется, когда раствор родия находится в обогащенной монооксидом углерода среде реактора, так как анионные соединения родий/карбонилиодид обычно растворимы в воде и уксусной кислоте. Но, при переносе в окружающие среды, стабильность композиции родиевого катализатора уменьшается, поскольку меньше монооксида углерода становится доступным. В стандартных системах значительное количество родия осаждается, например, в виде  $\text{RhI}_3$ , и теряется. Иодидная соль в качестве стабилизатора/сопромотора помогает осаждать в колонне испарения в так называемых условиях “низкого содержания воды”.

Иодидная соль применяемая, как стабилизатор/сопромотор, может быть в форме растворимой соли щелочного или щелочноземельного металла либо соли четвертичного аммония или фосфония. Также стабилизатором/сопромотором катализатора может являться иодид лития, ацетат лития или их смеси. Иодидную соль может быть добавлена в виде смеси солей, таких как смесь  $\text{LiI}$  и  $\text{NaI}$  и/или  $\text{KI}$ .

Таким образом, главная характеристика иодидных солей, как стабилизаторов/сопромоторов их способность сохранять повышенные уровни иодид-аниона, а не форма, в которой их добавляют к системе. Сопромоторы вводят в виде иодидных солей, а именно включением подходящих частей (молекулы) в систему или комплекс родиевого катализатора в виде катионов или лигандов (обычно монодентатных или бидентатных лигандов), ассоциированных с родием, которые добавляют к реакционной смеси. При карбонилиро-

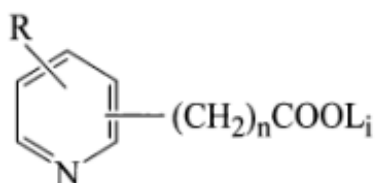
вании в присутствии метилиодида комплексы разлагаются и/или кватернизируются, обеспечивая при этом повышенные уровни иодид-анионов.

Подходящие комплексы родиевых катализаторов, которые обеспечивают иодидную соль как сопромотор, имеют следующие структуры



(1.37)

в которой R представляет собой карбоксилсодержащее производное углеводорода;  $(X^-)$  представляет собой  $BPh_4^-$ ,  $BF_4^-$  или  $CH_3COO^-$ ; X представляет собой I, Cl или Br и  $n=0, 1$  или 2. Другие соединения, применимые в качестве сопромоторов (иодидных солей), включают в себя производные пиридина, такие как



(1.38)

где R представляет собой H или карбоксилсодержащее производное углеводорода и n равно 0, 1 или 2. Предпочтительно, R представляет собой H или, например, пиридин-2-формиат лития, пиридин-3-формиат лития, пиридин-4-формиат лития, пиридин-2-ацетат лития, пиридин-3-ацетат лития, пиридин-4-ацетат лития или пиридин-3-пропионат лития.

Восстановление катализатора происходит за счет удаления продуктов коррозии из его раствора. Для этого из испарительной емкости стадии синтеза он подается в осадитель - растворитель катализатора, где родий осаждается, а продукты коррозии остаются в растворе. Далее отстоявшуюся жидкость, которая содержит продукты коррозии, сливают из осадителя -растворителя в концентратор остатка катализатора. Родий, оставшийся осажденным в осадителе - растворителе, повторно растворяют и перекачивают в катализаторную емкость или возвращают в испаритель в зоне реакции [8].

Для предотвращения осаждения катализатора необходимо поддерживать условия протекания реакции в определенных пределах. А именно концентрацию воды, метилацетата, метилиодида и родия. Парциальное давление СО должно иметь определенное минимальное значение. Концентрация воды желательна более 10 % вес.для предотвращения осаждения катализатора и обеспечения высоких скоростей реакции. Данные ограничения определяют предел производительности и делают больше эксплуатационные затраты, из-за того, что ректификационная подсистема должна удалять всю воду из полученной уксусной кислоты для возвращения ее в реактор. Воду дозируют в реактор, для обеспечения ее постоянной концентрации.

При содержании воды больше 8 % вес.лимитирующей стадией является реакция окислительного присоединения метилиодида к родиевому центру.

Если же содержание воды меньше 8 % вес., тогда лимитирующей стадией становится восстановительное элиминирование ацильных комплексов.

### 1.2.2 Сравнение катализаторов получения уксусной кислоты карбонилированием метанола

Реакция карбонилирования:



Реакция парогазовой конверсии является основной побочной реакцией:



Наряду с этим образуется незначительное количество пропионовой кислоты:



Недостатки процесса получения уксусной кислоты карбонилированием метанола на родиевых катализаторах:

1. Нестабильностью катализатора при дефиците CO. Нехватка CO в родиевых комплексах приводит к появлению их неактивной формы, такой как  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_4]^-$ , и в конечном итоге к потере родия в виде нерастворимого  $\text{RhI}_3$ :



2. В связи с тем, что может происходить осаждение катализатора, требуется поддерживать в определенных пределах условия реакции. Это касается концентрации воды, метилацетата, метилиодида и родия, парциального давления CO. Концентрации воды должны быть высоки и составлять более более 10 % вес. Все это влияет на производительность и эксплуатационные затраты: необходимо ректификационное удаление воды из продуктовой уксусной кислоты для рециркуляции в реактор.

С 1996 г был предложен процесс карбонилирования метанола в уксусную кислоту на основе промотированной иридиевой каталитической системы.

Преимущества процесса получения уксусной кислоты карбонилированием метанола на иридиевом катализаторе:

1. Очень привлекательная разница в цене между родием и иридием

2. Высокая стабильность иридиевого катализатора при низких концентрациях воды. Создание процесса без точного дозирования и рециркуляции воды в реакционную массу.

3. Иридиевые комплексы более устойчивы к дефициту CO и высокой температуре, а также более растворимы в реакционной массе.

Промотор метилиодид присоединяется к иридиевому центру почти в 150 раз быстрее, чем к родиевому. Если в случае с родием эта стадия была лимитирующей, то с иридием – нет, поэтому наблюдается резкое увеличение скорости реакции. Лимитирующей стадией в этом цикле является последующее миграционное включение CO с образованием иридиево–ацильного комплекса, которое включает элиминирование иодид–иона и координацию дополнительных молекул CO. Это приводит к иной записи уравнения скорости реакции

$$r = k \frac{cat \ CO}{I^-} \quad (1.41)$$

или, принимая во внимание равновесия органических компонентов:

$$r = k[cat][CO][MeOAc] \quad (1.42)$$

Как видно из уравнения, наблюдается обратная зависимость скорости от концентрации иодид–иона, а это значит, что очень высокие скорости реакции достижимы при низких концентрациях иодида. А также включение комплексов, которые могут способствовать удалению иодид–иона, промотируют эту новую лимитирующую стадию. Можно выделить две группы промоторов для этой системы: простые иодидные комплексы цинка, кадмия, ртути, галлия и иридия и карбонил–иодидные комплексы тантала, рения, рутения и осмия.

Самое интересное, что указанные металлы не являются эффективными катализаторами процесса карбонилирования, но становятся такими в связке с иридием.



Доля «активных анионных» комплексов  $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}_3\text{Me}]^-$  значительно увеличивается в присутствии промотора, а доля «неактивных»  $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}_4]^-$  уменьшается. Уменьшение таких неактивных форм ( $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}_4]$ ,  $[\text{Ir}(\text{CO})_3\text{I}_3]$ ) – также важная роль промотора. Такие формы катализатора образуются при паровой конверсии оксида углерода.

Для системы с Rh скорость реакции карбонилирования зависит только от концентрации родия и метилиодида. В случае использования промотированной системы с иридием зависимость более сложная. Для процесса характерна сложная взаимосвязь между всеми составляющими процесса, особенно между концентрациями метилацетата, воды, метилиодида, иридия, промоторов, парциальным давлением CO и температурой. Качество уксусной кислоты, получаемой в данном процессе очень высокое. При такой технологии образуется мало иодорганических примесей, представляющих основную проблему в процессе очистки уксусной кислоты при использовании родиевого катализатора.

В процессе с иридиевым катализатором количество ацетальдегида в реакторе обычно ниже  $30 \cdot 10^{-6}$  (30 ppm) по сравнению с несколькими сотнями долей на миллион в стандартном процессе с родием. Поэтому уксусная кислота, полученная с иридиевым катализатором, может без дополнительной очистки использоваться для синтеза винулацетата. В этом процессе, по сравнению с родиевым меньше и количество пропионовой кислоты в уксусной. В стандартном Rh-ом процессе с высоким содержанием воды пропионовая кислота присутствует в продуктовой уксусной кислоте в количестве от  $12 \cdot 10^{-4}$  до  $20 \cdot 10^{-4}$  (1200 и 2000 ppm, т.е. долей на миллион) перед колонной, удаляющей тяжелые компоненты. В процессе с иридием эти концентрации снижаются почти в тысячу раз.

Так как в процессе с иридиевым катализатором образуется значительно меньшие количества пропионовой кислоты по сравнению с родиевым процессом, то и для очистки продукта требуется намного меньше энергии. А

значит, система с иридием может эксплуатироваться при более низких содержаниях воды по сравнению с родиевой технологией. Тем самым снижаются и энергозатраты, требуемые для осушки продукта на ректификационной установке. Расходные коэффициенты пара и охлаждающей воды снижаются на 30 % по сравнению с родиевой системой. Реакция паровой конверсии оксида углерода характерна для обоих процессов, но в системе с Irона имеет более низкую скорость. Это приводит к меньшим прямым выбросам  $\text{CO}_2$  примерно на 70 %. В общем, учитывая косвенные выбросы  $\text{CO}_2$ , этот процесс высвобождает почти на 30 % меньше  $\text{CO}_2$  на тонну продукта, чем родиевый процесс. Вследствие того, что система имеет невысокую чувствительность к парциальному давлению  $\text{CO}$ , становится возможной ее эксплуатация с более низкими скоростями продувки реактора по сравнению с родиевой системой. Практически общие прямые газовые выбросы могут быть снижены больше чем на 50 %.

Таким образом, снижение капитальных и эксплуатационных затрат - основное преимущество иридиевого процесса по сравнению с родиевым. В связи с этим, в данных производствах была внедрена новая каталитическая система. Данная система способна работать при низких концентрациях воды, что позволяет исключить из технологии ректификационную колонну осушки и рецикл по воде. Применение более низкого давления дает возможность снизить капитальные затраты.

Карбонилирование метанола в уксусную кислоту является одностадийной технологией и представляет собой непрерывный процесс. Технология обладает высокой эффективностью как с точки зрения селективности по целевому продукту, так и по конверсиям за один проход. Необходимость возвращения раствора катализатора в реактор создает основные рециркуляционные потоки в этой технологии. При использовании родиевой каталитической системы возникает дополнительный рецикл по воде, обусловленный требованиями к составу каталитического раствора. Он определяется устойчиво-

стью и реакционной способностью карбонильных комплексов. Оксид углерода и метанол, как исходное сырье, дешевы и доступны. По литературным данным существует возможность создания установок большой единичной мощности. Производительность подобных установок лимитируется не кинетическими или термодинамическими ограничениями процесса, не конструктивными особенностями линий, а наличием местных источников оксида углерода и потребностью в продукте. Степень утилизации тепла в такой схеме относительно невелика. Но отделение продуктов реакции от каталитического раствора в адиабатическом сепараторе за счет теплосодержания реакционной массы позволяет снизить затраты на дальнейшее ректификационное разделение.

### 1.2.3 Характеристика сырья и готовой продукции

Сырьем процесса являются Метанол и монооксид углерода

Физические и химические свойства СО по ТУ 6-02-7-10186 показаны в таблице 1.1 [9].

Таблица 1.1. Характеристика СО.

Показатель	Значение
1	2
Физическое состояние	при нормальных условиях газ
Плотность, кг/м	при нормальных условиях 1,164
Температура кипения, °С при 101,3кПа	-191,5
Растворимость в воде	нерастворим
Содержание:	
Оксид углерода, % об., не менее	98
Примеси, % об., не более	2
В т.ч. азота % об., не более	2

Кислорода % об., не более	0,05
---------------------------	------

Продолжение таблицы 1.1

1	2
Водорода % об., не более	0,3
Объемная доля влаги % об., не более	0,05

Физико-химические показатели метанола по ГОСТ 2222-95 представлены в таблице 1.2 [10].

Таблица 1.2. Характеристика  $\text{CH}_3\text{COOH}$

Наименование показателя	Норма для марки	
	А ОКП 24 2111 0130	Б ОКП 24 2111 0140
1	2	
Внешний вид	Бесцветная прозрачная жидкость без нерастворимых примесей	
Плотность при 20°C, г/см	0,791–0,792	
Смешиваемость с водой	Смешивается с водой без следов помутнения и опалесценции	
Температурные пределы		
99 % продукта перегоняется в пределах, °C не более	0,8	1
Состав		
Массовая доля воды, %, не более	0,05	0,08
Массовая доля свободных кислот в пересчете на муравьиную кислоту, %, не более	0,0015	
Массовая доля альдегидов и кетонов в пересчете на ацетон, % не более	0,003	0,008
Массовая доля летучих соединений железа, в пересчете на железо, %, не более	0,00001	0,0005
Массовая доля аммиака и аминосоединений	0,00001	-

в пересчете на аммиак, % не более		
-----------------------------------	--	--

Продолжение таблицы 1.2

1	2	3
Массовая доля хлора, %, не более	0,0001	0,001
Массовая доля серы, %, не более	0,0001	0,001
Массовая доля нелетучего остатка после испарения, %, не более	0,001	0,002
Массовая доля этилового спирта, %, не более	0,01	-

Физико-химические свойства готовой продукции указаны в таблице 1.3 [11].

Таблица 1.3. Характеристика уксусной кислоты по ГОСТ 19814-74

Основные показатели	Норма для марки
1	2
Внешний вид и цвет	Бесцветная, прозрачная жидкость с резким специфическим запахом
Растворимость в воде	Полная, р-р прозрачный
Массовая доля уксусной кислоты, %, не менее	99,5
Массовая доля уксусного ангидрида, %, не более	0,004
Массовая доля муравьиной кислоты, %, не более	0,05
Массовая доля сульфатов, %, не более	0,0003
Массовая доля хлоридов, %, не более	0,0004
Массовая доля тяжелых металлов, осаждаемых сероводородом, %, не более	0,0004
Массовая доля железа, %, не более	0,0004

Продолжение таблицы 1.3

1	2
Массовая доля нелетучего остатка, %, не более	0,004
Устойчивость окраски раствора марганцово-кислого калия, мин., не менее	60
Массовая доля веществ, окисляемых двуххромовокислым калием, см <sup>3</sup> р-ра тиосульфата натрия концентрация с 0,1 моль/дм <sup>3</sup> , не более	5
Проба с серной кислотой	Должна выдерживать испытание

### 1.3 Аналитический контроль процесса

#### Методы аналитического контроля

1) Хроматографическим методом в исходном сырье и продуктах карбонилирования определяют содержание СО, СН<sub>3</sub>ОН и примесей. Определение проводят в объемных долях. Анализ длится 25 минут.

Объемные доли компонентов определяются в конвертированной массе. Для разделения компонентов исследуемого газа используют две набивные колонки. В первой, наполненной полимерным сорбентом, метанол отделяется от других компонентов. На второй – идет разделение метана и СО на молекулярных ситах.

В хроматографической системе используют детектор по теплопроводности. Количественный анализ проводят методом абсолютной градуировки.

2) Использование приборов ГХ-4 и ГХ СО – 5 для определения концентрации оксида углерода.

Методика предназначена для экспрессного определения концентрации оксида углерода в диапазоне 6,25 – 62500 мг/м<sup>3</sup>.

Обнаружение оксида основано на применении специфических "цветных" реакций, протекающих в индикаторных трубках между определяемым газом и реактивом, нанесённым на твёрдый носитель-силикагель. О количестве судят по длине появляющегося окрашенного слоя, которая зависит от концентрации определяемого газа и объёма воздуха, использованного для анализа. На футляре и на поверхности трубок нанесена шкала, по которой происходит отсчет концентрации газа.



## 2 ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

### 2.1 Описание технологической схемы процесса получения уксусной кислоты карбонилированием метанола на родиевых катализаторах

Технологическая схема процесса получения уксусной кислоты карбонилированием метанола на родиевых катализаторах представлена на рисунке 2.1.

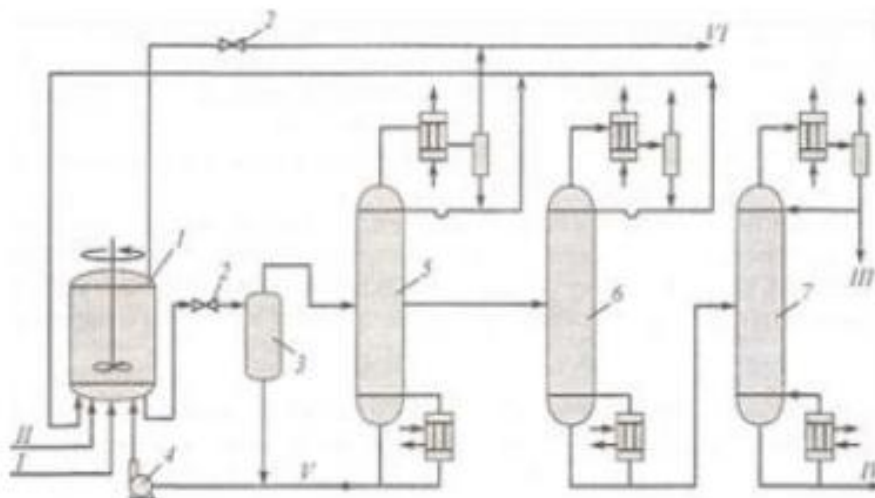


Рисунок 2.1 - Технологическая схема получения уксусной кислоты карбонилированием метанола на родиевых катализаторах

1 – реактор; 2 – редукционный клапан; 3 – сепаратор; 4 – насос; 5–7– ректификационные колонны; I– CO; II– метанол; III– товарная уксусная кислота; IV– тяжелокипящая фракция; V– раствор, обогащенный каталитическим комплексом; VI– газы сдувки

При производстве уксусной кислоты используют родиевый катализатор и работают при давлении 3–6 МПа и 150–200 °С. Процесс обеспечивает селективность свыше 99 % по метанолу. Механизм реакции является классическим примером гомогенного каталитического процесса

Реакцию карбонилирования проводят в непрерывных условиях в реакторе с мешалкой 1. Жидкость выводится из реактора через редукционный

клапан 2. Затем она поступает в адиабатический сепаратор 3, где легкие компоненты: метил– ацетат, метилиодид, некоторое количество воды и продуктовая уксусная кислота, отделяются в паровой фазе. Они поступают на установку ректификации для дальнейшей очистки. Оставшаяся жидкость, которая содержит растворенный катализатор, возвращается в реактор 1. Паровой поток из сепаратора 3 поступает в ректификационную колонну 5. В ней осуществляется первичное разделение смеси на три фракции. В качестве дистиллята отводятся гетероазеотроп метилиодида с водой, метанол, HI. Уксусная кислота–сырец отводится боковым погоном. Кубовый продукт колонны 5, содержащий метилацетат, уксусную кислоту и растворенный в них катализатор, объединяется с потоком жидкости из сепаратора 3 и насосом 4 возвращается в реактор 1 [12].

Неконденсируемые продукты дистиллята колонны 5, а также некоторая часть паровой фазы из реактора 1 отводятся на сдувку для предотвращения накопления инертов в системе.

Основное ограничение технологии карбонилирования метанола на родиевом катализаторе связано с нестабильностью катализатора при дефиците CO, особенно в сепараторе 3.

Воду дозируют в реактор, чтобы обеспечить ее постоянную концентрацию. Для организации рецикла воды служит колонна 6 осушки уксусной кислоты. Колонна 7 предназначена для очистки товарной уксусной кислоты от тяжелых примесных компонентов; в основном это пропионовая кислота.

## 2.2 Описание технологической схемы процесса получения уксусной кислоты карбонилированием метанола на иридиевых катализаторах

Опыт перевода производств с технологии родиевого катализатора на технологию с иридиевым катализатором показывает, что потребление пара снижается на 30 %, в то время как утилизация CO возрастает с 85% до более

94%. В связи с этим возникает возможность упрощения технологической схемы. Все это приводит к сокращению стоимости основного оборудования на 30 %. Вследствие стабильности системы с иридиевым катализатором, которая сохраняется вплоть до очень низких концентраций воды, можно реконструировать блок очистки, удалив одну ректификационную колонну и объединив колонны выделения легких компонентов и осушки в одну. Сократить размер и эксплуатационные затраты конечных ректификационных колонн можно благодаря более низким скоростям образования высших кислот по сравнению с процессом использования родия. Технологическая схема процесса получения уксусной кислоты карбонилированием метанола на иридиевых катализаторах представлена на рисунке 2.2

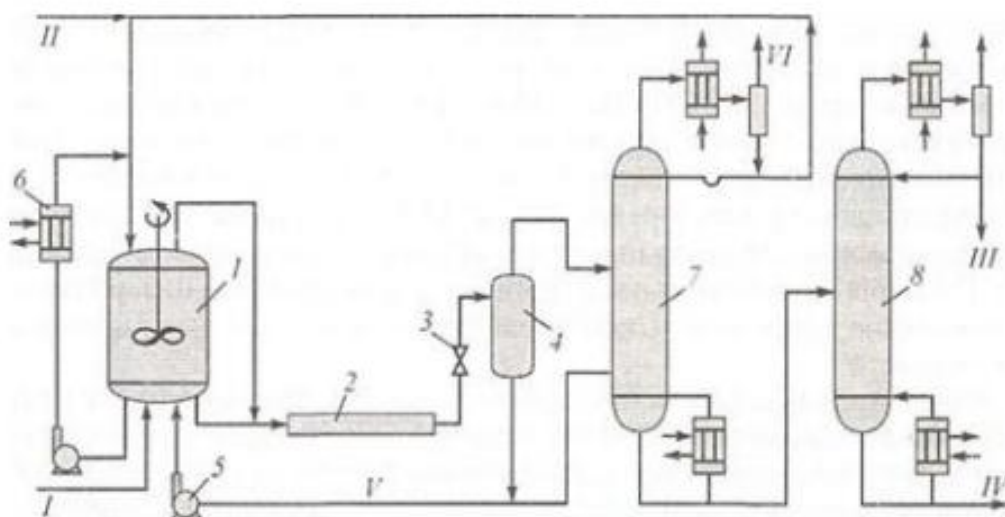


Рисунок 2.2 - Технологическая схема получения уксусной кислоты карбонилированием метанола на иридиевых катализаторах

1 – реактор; 2 – дополнительный реактор; 3 – дроссельный вентиль; 4 – сепаратор пар–жидкость; 5 – насос; 6 – циркуляционный холодильник; 7, 8 – ректификационные колонны; I – CO; II – метанол; III – товарная уксусная кислота; IV – тяжелокипящая фракция; V – раствор, обогащенный каталитическим комплексом; VI – газы сдувки

Метанол и СО подаются в реактор 1, метанол – сверху, СО - снизу. Перемешивание осуществляется мешалкой. Из реактора 1 реакционная масса подается в реактор 2 трубчатого типа. Это позволяет увеличить время пребывания исходного сырья в зоне реакции и конверсию СО за один проход. Затем после снижения давления вентилем 3 парожидкостная смесь поступает в сепаратор пар–жидкость 4. Паро–газовая смесь в дальнейшем поступает на ректификационное разделение, а жидкая фаза, обогащенная каталитическим комплексом, возвращается в реактор 1. Выделение товарной уксусной кислоты обеспечивается ректификационными колоннами 7 и 8. В колонне 7 в качестве дистиллята отделяют легкокипящие компоненты системы (НІ, СН<sub>3</sub>ОН, СН<sub>3</sub>І, воду). В качестве кубового продукта отбирают уксусную кислоту с примесями тяжелокипящих побочных продуктов. Средним погоном отбирают раствор, обогащенный каталитическим комплексом. Его возвращают в реактор. Дистиллят колонны 7 разделяют на паровую и жидкую фазы. Жидкость возвращают в реактор, а парогазовую смесь (в основном СО, НІ; пары органики по насыщению) направляют на санитарную очистку и каталитическое дожигание. Окончательную очистку уксусная кислота проходит в колонне 8.

### 2.3 Усовершенствование процесса получения уксусной кислоты

Первичными сырьевыми материалами для производства уксусной кислоты являются, конечно, монооксид углерода и метанол. В типичных установках по производству уксусной кислоты метанол поступает извне, а монооксид углерода вследствие сложности его транспортировки и хранения производится на месте, обычно путем реформинга природного газа или другого углеводорода с водяным паром и/или диоксидом углерода. Значительная часть расходов на создание новых мощностей по производству уксусной кислоты приходится на капитальные затраты на оборудование, необходимое для получения монооксида углерода. Существует насущная потребность в устранении или существенном уменьшении этих расходов.

Время от времени рыночная конъюнктура в разных регионах может приводить к установлению относительно низких цен на метанол (избыточное предложение) и/или высоких цен на природный газ (дефицит), в результате чего производство метанола становится нерентабельным. Владельцы существующих мощностей по производству метанола могут быть поставлены перед выбором - прекратить или продолжать нерентабельное производство метанола в надежде на постепенное повышение цен на продукт до прежнего уровня и/или падение цен на сырьевые материалы до уровня, обеспечивающего рентабельность производства. Настоящее изобретение касается способа модификации существующей нерентабельной установки по выпуску метанола с целью увеличения его рентабельности в условиях низких цен на метанол и/или высоких цен на газ.

В соответствии с настоящим изобретением обнаружено, что в результате переоборудования существующей установки по выпуску метанола или метанола/аммиака для получения уксусной кислоты могут быть существенно снижены или в значительной степени устранены большие капитальные затраты, связанные с производством СО для новой установки по выпуску уксусной кислоты. Весь синтез-газ или его часть отбирается из контура синтеза MeOH и подается на сепаратор для получения CO<sub>2</sub>, СО и водорода, которые выгодно используются в различных новых способах для получения уксусной кислоты. Выделенный CO<sub>2</sub> может быть подан в установку реформинга для увеличения производства СО или в контур синтеза MeOH для получения метанола. Выделенный СО обычно подается в реактор уксусной кислоты вместе с метанолом для получения уксусной кислоты. Выделенный водород может подаваться в контур MeOH для производства метанола, использоваться в производстве аммиака или других продуктов, сжигаться в качестве топлива или экспортироваться, поскольку производство водорода в соответствии с данным изобретением обычно превышает потребности синтеза метанола.

Диоксид углерода может подаваться в установку каталитического реформинга, в которую подаются природный газ и пар (вода)[13]. В установке реформинга образуется синтез-газ, причем природный газ и диоксид углерода подвергаются превращению с образованием синтез-газа, имеющего большее содержание монооксида углерода по сравнению с проведением реформинга без добавления диоксида углерода. Альтернативно или дополнительно,  $\text{CO}_2$  может подаваться в контур  $\text{MeOH}$ , вместе с дополнительным  $\text{CO}$  из синтез-газа и/или дополнительным  $\text{CO}_2$  из внешнего источника, для проведения каталитической реакции с водородом для получения метанола.

Синтез-газ может быть разделен на первую часть и вторую часть. Первая часть синтез-газа превращается в метанол в обычном контуре синтеза метанола, который задействован наполовину от проектной мощности исходной установки, поскольку в него подается меньшее количество синтез-газа. Вторая часть синтез-газа может быть переработана с целью выделения диоксида углерода и монооксида углерода, и выделенный диоксид углерода может быть возвращен на вход установки реформинга для увеличения производства монооксида углерода и/или подан в контур синтеза  $\text{MeOH}$  для получения метанола. Выделенный монооксид углерода может быть после этого введен в реакцию с метанолом для получения уксусной кислоты или продукта уксусной кислоты предшествующей стадии реакции по обычному способу.

Выделенный водород, производство которого по данному способу обычно превышает потребности синтеза метанола, также может быть введен в реакцию с азотом по обычному способу для получения аммиака. Кроме того, часть образующейся уксусной кислоты может быть подвергнута реакции с кислородом и этиленом по обычному способу с образованием мономера винилацетата. Азот для процесса получения аммиака (особенно для любых дополнительных мощностей по производству аммиака при переоборудовании исходной установки по выпуску метанола, включающей цикл синтеза

аммиака) и кислород для процесса получения мономера винилацетата могут быть получены с обычной установки для разделения воздуха.

В общем, в соответствии с одним из аспектов настоящего изобретения предлагается способ модернизации исходной установки по выпуску метанола, которая имеет по крайней мере одну установку парового реформинга для превращения углеводородов в поток синтез-газа, содержащий водород и монооксид углерода, секцию рекуперации тепла для охлаждения потока синтез-газа, компрессорное устройство для сжатия потока синтез-газа и контур синтеза метанола для превращения по крайней мере части водорода и монооксида углерода в потоке синтез-газа в метанол. Данный способ преобразует установку по выпуску метанола в переоборудованную установку по производству из монооксида углерода и метанола продукта, выбранного из группы, состоящей из уксусной кислоты, уксусного ангидрида, метилформиата, метилацетата и их комбинаций. Способ включает стадии: (а) отведения части потока синтез-газа от по крайней мере одной установки реформинга на сепаратор; (б) введения в действие контура синтеза метанола с использованием в качестве сырья остатка потока синтез-газа для получения меньшего количества метанола по сравнению с исходной установкой по выпуску метанола; (в) использования сепаратора для разделения отведенного синтез-газа по крайней мере на поток с повышенным содержанием монооксида углерода и поток с повышенным содержанием водорода, причем количество водорода в потоке с повышенным содержанием водорода превышает общее производство водорода исходной установки по выпуску метанола; и (г) проведение реакции потока с повышенным содержанием монооксида углерода, полученного в сепараторе, с метанолом из контура синтеза метанола, для получения конечного продукта, причем количество отбираемого из потока синтез-газа регулируется с учетом производства метанола в контуре синтеза метанола и вырабатываемого сепаратором потока с повышенным содержанием монооксида углерода для обеспечения стехиометрического превращения в продукт [14].

Предпочтительно, производится модификация по крайней мере одной установки парового реформинга для увеличения производства монооксида углерода в потоке синтез-газа. Поток синтез-газа предпочтительно включает диоксид углерода, а сепаратор вырабатывает поток с повышенным содержанием диоксида углерода, который предпочтительно рециркулируют на по крайней мере одну установку реформинга для увеличения производства монооксида углерода.

Эта стадия реакции может включать, например, прямую каталитическую реакцию метанола и монооксида углерода с образованием уксусной кислоты, например, по способу Mosanto-ВР или, как вариант, может включать промежуточное образование метилформиата и изомеризацию метилформиата до уксусной кислоты, промежуточную реакцию СО с двумя молями метилового спирта с образованием метилацетата и гидролиз метилацетата до уксусной кислоты и метанола, или карбонилирование метилацетата с образованием уксусного ангидрида.

Как показано на рисунке 2.3, исходная установка, которая может быть модернизирована в соответствии с вариантом реализации настоящего изобретения, включает имеющуюся обычную установку парового реформинга 10, устройство синтеза метанола (MeOH) 12 и предпочтительно устройство синтеза аммиака 14, в которой в качестве водорода для устройства синтеза аммиака 14 используется сбрасываемый поток 16 из контура синтеза метанола. Порядок переоснащения в соответствии с настоящим изобретением в общем применим к любой установке, генерирующей и использующей синтез-газ для получения метанола. В значении, используемом в данном описании и формуле изобретения, ссылки на “исходную установку” должны подразумевать установку в состоянии на момент завершения строительства, включая любые промежуточные модификации до начала модернизации по настоящему изобретению[15].



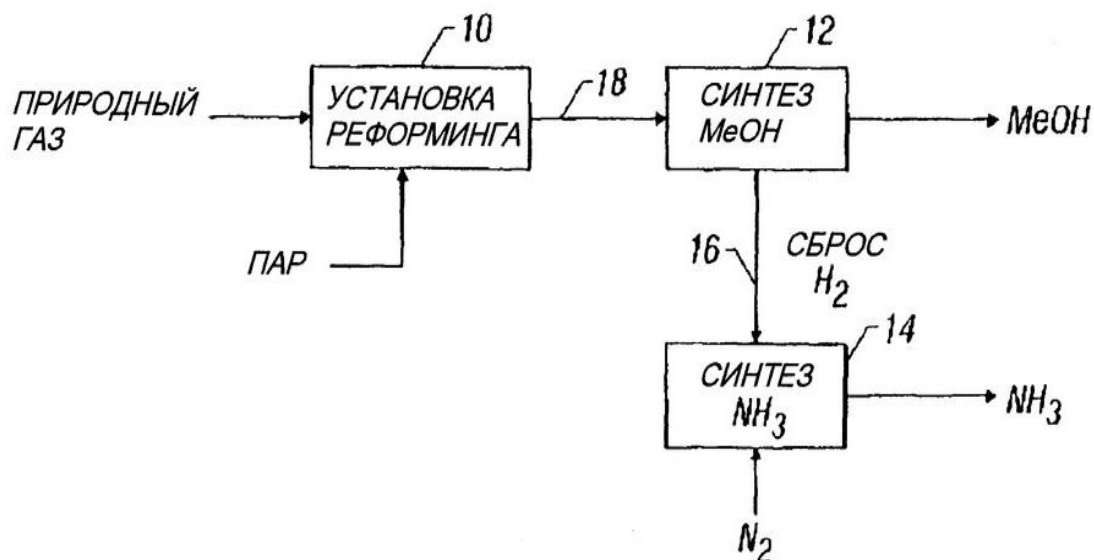


Рисунок 2.3 - общая блок-схема типичной установки по производству метанола/аммиака, использующая водород, сбрасываемый из контура синтеза метанола, для получения аммиака, которая может быть модернизирована в соответствии с настоящим изобретением для производства уксусной кислоты

Устройство реформинга 10 обычно представляет собой пламенную нагревательную печь, имеющую пакеты параллельно расположенных труб, заполненных обычным катализатором реформинга, таким как, например, оксид никеля на носителе из оксида алюминия. Сырьевым материалом для установки (установок) реформинга является любое обычное сырье для реформинга, такое как низшие углеводороды, обычно нефтя или природный газ. Установка реформинга может быть одноходовой или двухстадийной установкой реформинга или любой другой имеющейся на рынке установкой реформинга, такой как, например, установка KRES, выпускаемая фирмой Kellogg, Brown&Root, известная специалистам в данной области. Выходной поток установки реформинга исходной установки по выпуску метанола может иметь любое обычное соотношение  $H_2:CO$ , но обычно близкое к значению 2,0 для установок, производящих только метанол, и имеет более высокие значения, например 3,0 и выше, для установок, производящих водород в качестве отдельного продукта или водородсодержащий поток, например, для синтеза аммиака. Водородсодержащий поток обычно получают в виде сбрасываемого

сываемого потока 16 замкнутого контура устройства синтеза метанола 12, который необходим для предотвращения повышения уровня водорода и инертных материалов в синтез-газе, рециркулирующем в устройстве синтеза метанола 12.

В соответствии с настоящим изобретением исходная установка, изображенная на рисунке 2.3, модернизируется для производства уксусной кислоты (НАС) путем использования имеющейся установки реформинга 10 и устройства синтеза метанола 12 при сохранении любых устройств синтеза аммиака, как показано на рисунке 2.4

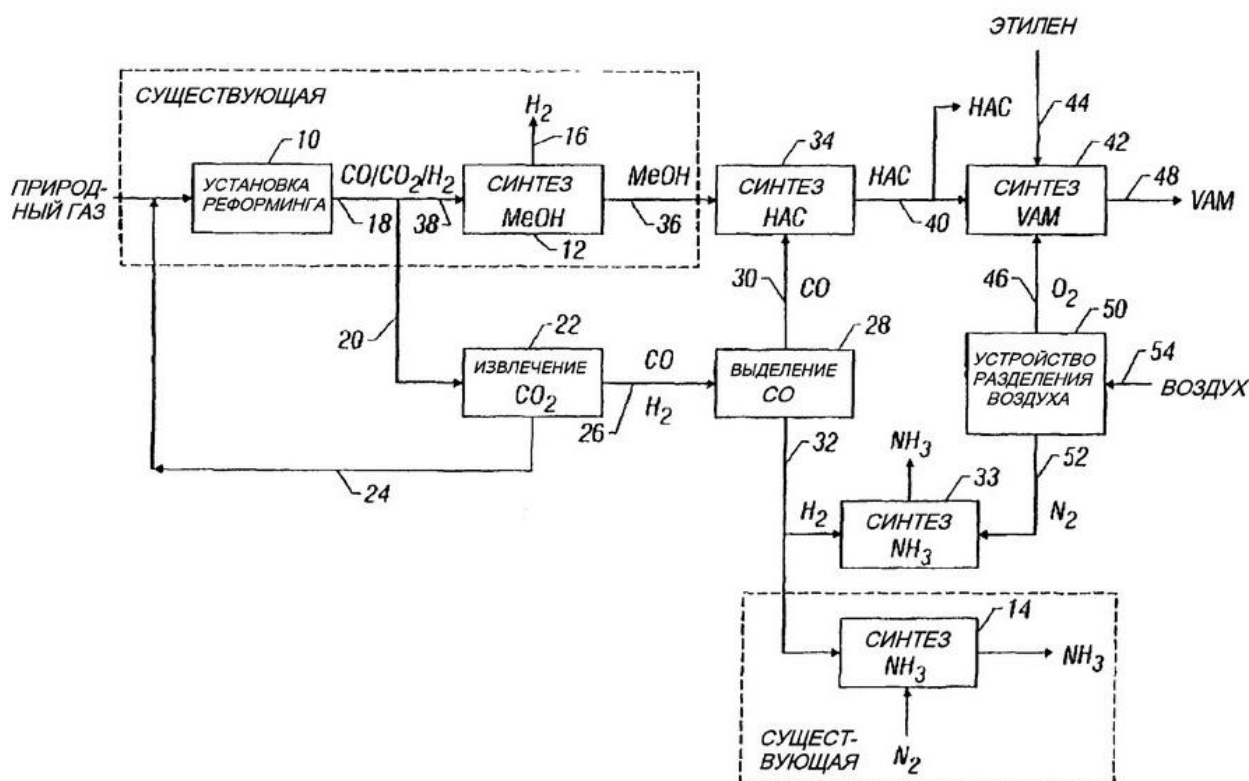


Рисунок 2.4. - общая блок-схема установки, изображенная на рисунке 2.3, после ее модернизации в соответствии с изобретением [14] для получения уксусной кислоты, мономера винилацетата и дополнительного количества аммиака

В соответствии с изобретением [14] исходная установка, изображенная на рисунке 2.3, модернизируется для производства уксусной кислоты с ис-

пользованием имеющихся установки реформинга 10 и устройства синтеза метанола 12 и при сохранении любых устройств синтеза метанола 14, как показано на рис.2.4. Часть выходного потока 18 из установки реформинга 10 отводится из устройства синтеза метанола 12 по линии 20 в новое устройство извлечения CO<sub>2</sub>. Устройство извлечения CO<sub>2</sub> 22 разделяет поток, поступающий по линии 20, на поток с повышенным содержанием CO<sub>2</sub> 24 и поток с пониженным содержанием CO<sub>2</sub> 26 с помощью обычного оборудования для выделения CO<sub>2</sub> и обычных методик, например абсорбционного поглощения растворителем, таким как вода, метанол, вообще водные алканолламины, например этаноламин, диэтанолламин, метилдиэтанолламин и т.п., водные карбонаты щелочных металлов, такие как карбонаты натрия и калия, и т.п. Такие технологии абсорбционного поглощения CO<sub>2</sub> доступны на рынке под торговыми названиями Girbotol, Sulfinol, Rectisol, Purisol, Fluor, BASF (aMDEA) и т.п.

CO<sub>2</sub>, который получают из устройства извлечения CO<sub>2</sub> 22 или из другого источника, может подаваться в установку реформинга 10. Увеличение содержания CO<sub>2</sub> на входе в установку реформинга 10 повышает содержание CO в выходящем потоке 18. Аналогично паровому реформингу, при котором углеводород реагирует с водяным паром с образованием синтез-газа, реакцию углеводорода с диоксидом углерода часто называют CO<sub>2</sub>-реформингом. Пропорционально увеличению содержания диоксида углерода на входе в установку реформинга возрастает доля углерода в форме монооксида углерода в полученном синтез-газе 18, образующегося из диоксида углерода, а доля, образующаяся из углеводорода, уменьшается. Таким образом, для заданной производительности по CO, уменьшается потребность в углеводородном газовом сырье. На начальной стадии реформинга более тяжелые углеводороды превращаются в метан:



Основные реакции реформинга водяным паром и  $\text{CO}_2$  превращают метан в водород и монооксид углерода:



Реакция конверсии превращает монооксид углерода в диоксид углерода и водород:



Превращение тяжелых углеводородов подходит к завершению. Паровой реформинг,  $\text{CO}_2$  - реформинг и реакция конверсии лимитируются положением равновесия. Реакция в целом является сильно эндотермической. Установка реформинга 10 при желании может быть переоборудована с целью дополнительного подвода тепла для дополнительного  $\text{CO}_2$ -реформинга и рекуперации дополнительного количества тепла. Выходной поток 18 переоборудованной установки реформинга 10 имеет молярное соотношение (водород минус  $\text{CO}_2$ ) к ( $\text{CO}$  плюс  $\text{CO}_2$ ) (обозначенное в данном описании и формуле изобретения как “соотношение  $R'' = (\text{H}_2 - \text{CO}_2) / (\text{CO} + \text{CO}_2)$ ), которое может быть оптимизировано для синтеза метанола, предпочтительно в интервале значений от 2,0 до 2,9. Возможность оптимизации соотношения  $R$  возникает вследствие того, что более не требуется получать водород для синтеза аммиака в виде сбрасываемого потока из контура метанола 16, а вместо этого он может быть извлечен из синтез-газа, отобранного по линии 20, как далее описано подробнее.

Поток с пониженным содержанием  $\text{CO}_2$  26 содержит преимущественно  $\text{CO}$  и водород и может быть разделен в устройстве сепарации  $\text{CO}$  28 на поток с повышенным содержанием  $\text{CO}$  30 и поток с повышенным содержанием водорода 32. Сепаратор 28 может включать любое оборудование и/или использовать любые методики для разделения смеси  $\text{CO}$ /водород на относительно

чистые потоки СО и водорода, такие как, например, полупроницаемые мембраны, криогенное фракционирование и т.п. Предпочтительной является криогенная фракционная дистилляция, которая может включать простую частичную конденсацию без использования каких-либо колонн, частичную конденсацию с использованием колонн, необязательно с использованием устройства абсорбции с дифференциалом давления (PSA) и компрессором рециркуляции водорода, или промывку метаном. Обычно частичной конденсации в колоннах достаточно для получения СО и водорода, имеющих достаточную чистоту для производства уксусной кислоты и аммиака, что, соответственно, позволяет свести к минимуму стоимость оборудования и эксплуатационные расходы, хотя для увеличения чистоты водорода и производительности по СО могут быть добавлены устройство PSA и компрессор рециркуляции водорода. Для производства уксусной кислоты поток СО предпочтительно содержит менее  $1000 \text{ млн}^{-1}$  водорода и суммарно менее 2 молярных процентов азота и метана. Для производства аммиака поток водорода 32, который подается в промывное устройство азота (не показано), предпочтительно содержит не менее 80 % мол.водорода, предпочтительнее не менее 95 % мол. водорода.

Часть потока водорода 32 подается в имеющееся устройство синтеза аммиака 14 вместо сбрасываемого из контура метанола потока 16. Количество водорода, образующегося в потоке 32, обычно значительно больше того количества, которое ранее подавалось по линии 16. Это в значительной мере объясняется тем, что модернизированная установка вырабатывает меньшее количество метанола, и потому меньше водорода расходуется на синтез метанола. Дополнительное количество вырабатываемого водорода может быть использовано в качестве топлива или источника водородного сырья для другого процесса, например для увеличения конверсии в аммиак. Дополнительный аммиак может быть получен путем подачи части дополнительного водорода в существующий реактор синтеза аммиака 14, если его производитель-

ность по конверсии в аммиак может быть увеличена, и/или путем установки дополнительного устройства синтеза аммиака 33. Увеличению производства аммиака может способствовать наличие установленного оборудования для перекачки, хранения и транспортировки аммиака, производительность которого может быть достаточной для переработки дополнительного количества аммиака, с незначительными модификациями или без таковых.

Устройство синтеза метанола 12 представляет собой обычное устройство для конверсии в метанол, такое как, например, реактор ICI. Устройство синтеза метанола модернизированной установки, изображенной на рисунке 2.4, по существу такое же, как у исходной установки до ее модернизации, за исключением того, что количество производимого метанола меньше, предпочтительно вдвое меньше, чем у исходной установки. Соответственно, компрессор рециркуляционного контура (не показан) работает с меньшей производительностью, а объем сбрасываемого потока 16 значительно уменьшается. Как указывалось выше, сбрасываемый поток 16 более не требуется для подачи водорода в реактор синтеза аммиака 14, поскольку в модернизированной установке он поступает из потока водорода 32, выделяемого непосредственно из части выходного потока 18 установки реформинга 10, отводимой из питающей линии устройства синтеза метанола по линии 20. При необходимости, сбрасываемый поток 16 может быть теперь использован в качестве топлива и/или источника водорода для гидродесульфуризации сырья, поступающего в установку реформинга 10.

Поскольку более нет какой-либо необходимости пропускать избыток водорода через устройство синтеза метанола 12 для использования в устройстве синтеза аммиака 14, состав сырья, подаваемого в устройство синтеза метанола 12, т.е. выходной поток 18, может быть оптимизирован по составу для более эффективной конверсии в метанол, как описано выше. Может быть также желательным переоборудование устройства синтеза метанола 12, если это потребуется в процессе модернизации, для включения каких-либо других

модификаций, отсутствовавших в исходной установке, но ставших традиционными и разработанных для использования в контурах синтеза метанола после сооружения исходной установки, однако не внедренных ранее.

Количество синтез-газа в выходном потоке 18 установки реформинга 10, который отводится для разделения на  $\text{CO}_2/\text{CO}/\text{H}_2$ , предпочтительно регулируется для обеспечения стехиометрического соотношения между метанолом и  $\text{CO}$  для производства из них уксусной кислоты в устройстве синтеза уксусной кислоты 34. Предпочтительно, количества  $\text{CO}$  в линии 30 и метанола в линии 36 равны, или метанол вырабатывается с избытком 10-20 % молярных, т.е. при молярном соотношении от 1,0 до 1,2. Для получения такого соотношения метанола и  $\text{CO}$  в линию 20 отводится относительно большее количество (всего кг/час) выходного потока 18, а оставшаяся меньшая часть поступает по линии 38 в устройство синтеза метанола 12.

В устройстве синтеза уксусной кислоты 34 используются обычное оборудование для производства уксусной кислоты и способы, которые являются хорошо известными и/или коммерчески доступными специалистам в данной области, такие как, например, описанные в одном или нескольких из указанных выше патентов на производство уксусной кислоты. Например, может быть использован обычный ВР/Monsanto-процесс или усовершенствованный ВР/Monsanto-процесс, использующий технологию ВР-Cativa (иридиевый катализатор). Реакция в общем включает проведение реакции метанола, метилформиата или их комбинации в присутствии реакционной смеси, включающей монооксид углерода, воду, растворитель и систему катализатора, включающую по крайней мере один галогенированный промотор и по крайней мере одно соединение родия, иридия или их комбинацию. Реакционная смесь предпочтительно имеет содержание воды до 20 массовых процентов. В тех случаях, когда реакция включает простое карбонилирование, содержание воды в реакционной смеси предпочтительно составляет от 14 до 15 массовых процентов. Если реакция включает карбонилирование при пониженном со-

держании воды, то содержание воды в реакционной смеси предпочтительно составляет от 2 до 8 массовых процентов. В тех случаях, когда реакция включает изомеризацию метилформиата или комбинацию изомеризации и карбонилирования метанола, реакционная смесь предпочтительно имеет ненулевое содержание воды, не превышающее 2 массовых процентов. Реакция обычно проводится в непрерывном режиме. Продукт уксусной кислоты отводится по линии 40.

При необходимости, часть уксусной кислоты из линии 40 может подаваться в обычное устройство синтеза мономера винилацетата 42, в котором она вводится в реакцию с этиленом, подаваемым по линии 44 и кислородом, поступающим по линии 46, с образованием потока мономерного продукта 48. Кислород, подаваемый по линии 46, может быть получен, например, с помощью обычного (предпочтительно криогенного) устройства разделения воздуха 50, которое также вырабатывает поток азота 52, соответствующий количеству воздуха, поступающего из линии 54, необходимого для производства кислорода в линии 46. Количество разделяемого воздуха может быть установлено в соответствии с потребностью в азоте, подаваемом по линии 52 для производства дополнительного количества аммиака в устройстве синтеза аммиака 33, как указывалось выше.



### 3 РАСЧЁТНАЯ ЧАСТЬ

#### 3.1 Материальный баланс процесса

В России синтетическую уксусную кислоту производят два предприятия: ОАО "Невинномысский Азот" и ОАО "Амзинский лесохимкомбинат".

Рассчитаем материальный и тепловой балансы получения синтетической уксусной кислоты на основе технологии карбонилирования метанола из расчета 100 тыс. тонн в год.

Уравнение процесса:

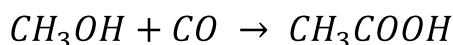
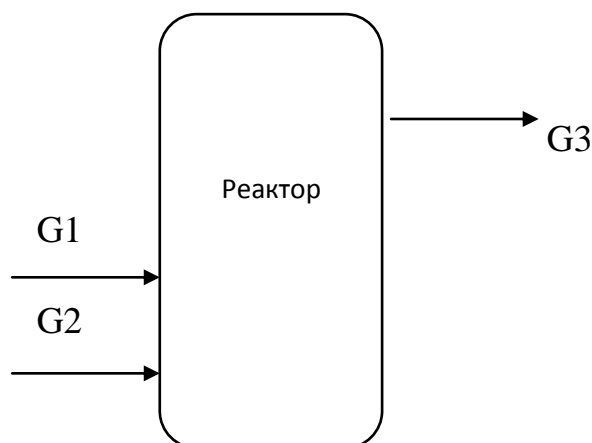


Схема материальных потоков процесса представлена на рисунке 3.1



G1 –метанол, G2 – монооксид углерода; G3 –продукт карбонилирования

Рисунок 3.1 – Схема материальных потоков

Исходные данные к расчету:

1. Производительность установки 100 тыс. т/г;
2. Конверсия метанола 99 %
3. Конверсия CO 86 %;

4. Выход уксусной кислоты 99 %.

Часовая производительность установки по уксусной кислоте:

$$G_{у.к} = \frac{П \cdot 1000}{n \cdot 24},$$

где П – производительность установки, кг/г;

n=335– количество рабочих дней установки в год.

$$G_{у.к} = \frac{100000 \cdot 1000}{335 \cdot 24} = 12437,811 \text{ кг/ч}$$

Мольный расход уксусной кислоты:

$$g_{у.к} = \frac{G_{у.к}}{M_{у.к}}$$

где  $M_{у.к}$  – молярная масса уксусной кислоты, кг/кмоль.

$$g_{у.к} = \frac{12437,811}{60} = 207,297 \text{ кмоль/ч}$$

Выход уксусной кислоты рассчитывается по формуле:

$$W_{\text{ВЫХ}}^{\text{УК}} = \frac{G_{у.к}}{G_{у.к}^{\text{теор}}} \cdot 100\%$$

где  $G_{у.к}^{\text{теор}}$  – теоретический расход уксусной кислоты, кг/ч.

Тогда:

$$G_{у.к}^{\text{теор}} = \frac{12437,811}{0,99} = 12563,445 \text{ кг/ч}$$

Количество примесей, образованных в процессе синтеза:

$$G_{\text{прим}} = G_{у.к}^{\text{теор}} - G_{у.к}$$

$$G_{\text{прим}} = 12563,445 - 12437,811 = 125,634 \text{ кг/ч}$$

Количество метанола, вступившего в реакцию:

$$G_{\text{метанол}}^{\text{вступ}} = \frac{G_{\text{у.к}}^{\text{теор}} \cdot M_{\text{метанол}}}{M_{\text{у.к}}}$$

$$G_{\text{метанол}}^{\text{вступ}} = \frac{12563,445 \cdot 32}{60} = 6700,504 \text{ кг/ч}$$

Количество метанола, подаваемого в реактор, находим из уравнения конверсии:

$$\alpha_{\text{м}} = \frac{G_{\text{метанол}}^{\text{вступ}}}{G_1}$$

Тогда:

$$G_1 = \frac{G_{\text{метанол}}^{\text{вступ}}}{\alpha_{\text{м}}}$$

$$G_1 = \frac{6700,504}{0,99} = 6768,186 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$$

Мольный расход метанола в реактор:

$$g_1 = \frac{6768,186}{32} = 211,506 \text{ кмоль/ч}$$

Количество метанола, покидающего реактор в составе потока G3:

$$G_{\text{метанол}}^3 = G_1 - G_{\text{метанол}}^{\text{вступ}} = 6768,186 - 6700,504 = 67,682 \text{ кг/ч}$$

$$g_{\text{метанол}}^3 = \frac{67,682}{32} = 2,115 \text{ кмоль/ч}$$

Количество монооксида углерода, вступившего в реакцию:

$$G_{\text{CO}}^{\text{вступ}} = \frac{G_{\text{у.к}}^{\text{теор}} \cdot M_{\text{CO}}}{M_{\text{у.к}}}$$

$$G_{\text{CO}}^{\text{вступ}} = \frac{12563,445 \cdot 28}{60} = 5862,941 \text{ кг/ч}$$

$$g_{\text{CO}}^{\text{вступ}} = \frac{5862,941}{28} = 209,391 \text{ кмоль/ч}$$

Количество монооксида углерода, подаваемого на стадию синтеза:

$$G_2 = \frac{G_{\text{CO}}^{\text{вступ}}}{\alpha_{\text{CO}}} = \frac{5862,941}{0,86} = 6817,373 \text{ кг/ч}$$

$$g_2 = \frac{6817,373}{28} = 243,477 \text{ кмоль/ч}$$

Количество монооксида углерода, покидающего реактор вместе с потоком G3:

$$G_{\text{CO}}^3 = G_2 - G_{\text{CO}}^{\text{вступ}} = 6817,373 - 5862,941 = 954,432 \text{ кг/ч}$$

$$g_{\text{CO}}^3 = \frac{954,432}{28} = 34,087 \text{ кмоль/ч}$$

Материальный баланс процесса представлен в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Материальный баланс процесса

Компонент	Приход			Расход		
	кг/ч	кмоль/ч	%	кг/ч	кмоль/ч	%
Метанол	6768,186	211,506	49,82	67,682	2,115	0,50
Монооксид углерода	6817,373	243,477	50,18	954,432	34,087	7,03
Уксусная кислота				12437,811	207,297	91,55
Примеси				125,634		0,92
Итого:	13585,559	454,983	100	13585,559	243,499	100,00

При использовании в качестве катализатора иридиевой системы возрастает утилизация CO до 94%.

Количество монооксида углерода, вступившего при этом в реакцию:

$$G_{\text{CO}}^{\text{вступ}} = \frac{G_{\text{у.к}}^{\text{теор}} \cdot M_{\text{CO}}}{M_{\text{у.к}}}$$

$$G_{\text{CO}}^{\text{вступ}} = \frac{12563,445 \cdot 28}{60} = 5862,941 \text{ кг/ч}$$

$$g_{\text{CO}}^{\text{вступ}} = \frac{5862,941}{28} = 209,391 \text{ кмоль/ч}$$

Количество монооксида углерода, подаваемого на стадию синтеза:

$$G_2 = \frac{G_{\text{CO}}^{\text{вступ}}}{\alpha_{\text{CO}}} = \frac{5862,941}{0,94} = 6237,171 \text{ кг/ч}$$

$$g_2 = \frac{6237,171}{28} = 222,756 \text{ кмоль/ч}$$

Количество монооксида углерода, покидающего реактор вместе с потоком G3:

$$G_{\text{CO}}^3 = G_2 - G_{\text{CO}}^{\text{вступ}} = 6237,171 - 5862,941 = 374,230 \text{ кг/ч}$$

$$g_{\text{CO}}^3 = \frac{374,230}{28} = 13,365 \text{ кмоль/ч}$$

Материальный баланс процесса с использованием иридиевого катализатора представлен в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Материальный баланс процесса с иридиевым комплексом

Компонент	Приход			Расход		
	кг/ч	кмоль/ч	%	кг/ч	кмоль/ч	%

Продолжение таблицы 3.2

1	2	3	4	5	6	7
Метанол	6768,186	211,506	52,04	67,682	2,115	0,52
Монооксид углерода	6237,171	222,756	47,96	374,230	13,365	2,88
Уксусная кислота				12437,811	207,297	95,93
Примеси				125,634		0,97
Итого:	13005,357	434,262	100	13005,357	222,777	100,00

Кроме того, при использовании иридиевого комплекса снижаются прямые выбросы диоксида углерода на 70%, с учетом косвенных – на 30% на тонну продукции. Общие прямые газовые выбросы снижаются более чем на 50%. На сегодняшний день тройская унция родия стоит 101,27 \$, иридия – 46,94 \$. В целом стоимость оборудования снижается на 30%.

### 3.2 Энергетически баланс реактор

Исходные данные к расчету:

1. Температура на входе в реактор  $t_1=180^{\circ}\text{C}$ ;
2. Температура на выходе из реактора  $t_2 = 190^{\circ}\text{C}$ .

Основное уравнение материального баланса процесса:

$$Q_1 + Q_2 = Q_3 + Q_4 + Q_5$$

где  $Q_1$  – тепло реакции карбонилирования;

$Q_2$  – физическое тепло реагентов;

$Q_3$  – физическое тепло продуктов процесса;

$Q_4$  – потери тепла;

$Q_5$  – тепло от теплоносителя.

Тепло от реакции:

$$Q_1 = q \cdot G_{y.k'}$$

где  $q$  – тепловой эффект химической реакции.

$$Q_1 = 2200 \frac{\text{кДж}}{\text{кг}} \cdot 12437,811 = 27363184,2 \text{ кДж/ч}$$

Физическое тепло компонентов рассчитывается по формуле:

$$Q_i = G_i \cdot C \cdot T,$$

где  $C$  - теплоемкость компонента сырья, кДж/кг/К

$$Q_i = g_i \cdot c \cdot T,$$

Теплоемкости могут быть найдены в справочниках литературы, либо рассчитаны по формулам[16]:

$$C_p = a + bT + c/T^2$$

или

$$C_p = a + bT + cT^2 + dT^3,$$

где  $a, b, c, d$  – коэффициенты для данного вещества.

Результаты расчета теплоемкостей компонентов реакционной массы представлен в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Расчет теплоемкостей

Компонент	a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6 / 10^{-5*}$	c при 453, кДж/моль*К	c при 463, кДж/моль/ч
1	2	3	4	5	6

Продолжение таблицы 3.3

1	2	3	4	5	6
Метанол	15,28	105,20	-34,04	46,35	48,11
Монооксид углерода*	28,41	4,10	-0,46	30,04	30,09
Уксусная кислота	-9,6	232,1	-140,5	27,07	32,32

Расчет физического тепла исходных соединений и продуктов представлен в таблице 3.4.

Таблица 3.4 – Расчет физического тепла компонентов процесса

Компонент	Приход при 453 К			Расход, кДж/ч при 463 К		
	$C_{pi}$	$g_i$	$Q_2$ , кДж/ч	$C_{pi}$	$g_i$	$Q_3$ , кДж/ч
Метанол	46,35	211,506	4440896,304	48,11	2,115	47111,477
Монооксид углерода	30,04	243,477	3313264,233	30,09	34,087	474888,835
Уксусная кислота				32,32	207,297	3102025,476
Итого:			7754160,537			3624025,788

Потери тепло примем 4% от прихода:

$$Q_4 = Q_1 + Q_2 \cdot 0,04 = 27363184,2 + 7754160,537 \cdot 0,04 \\ = 1404693,789 \text{ кДж/ч}$$

Количество теплоты, необходимое для отвода:

$$Q_5 = Q_1 + Q_2 - Q_3 - Q_4 \\ = 27363184,2 + 7754160,537 - 3624025,788 - 1404693,789 \\ = 30088625,160 \text{ кДж/ч}$$

Тепловой баланс процесса представлен в таблице 3.5.



Таблица 3.5 – Тепловой баланс процесса

Приход	кДж/ч	%	Расход	кДж/ч	%
1	2	3	4	5	6
Тепло реакции	27363184,20	77,92	Тепло продуктов	3624025,788	10,32
Тепло реагентов	7754160,537	22,08	Потери тепла	1404693,789	4,00
			Тепло, уводимое теплоносителем	30088625,160	85,68
Итого:	35117344,737	100,00	Итого:	35117344,737	100,00

Количество теплоносителя – воды, необходимой для снятия избыточного количества теплоты:

$$G_{H_2O} = \frac{Q_5}{C_{H_2O} \cdot \Delta T} = \frac{30088625,160}{4,19 \cdot 50} = 143621,122 \text{ кг/ч}$$

Расчет физического тепла исходных соединений и продуктов с использованием иридиевого комплекса представлен в таблице 3.6.

Таблица 3.6 – Расчет физического тепла компонентов процесса

Компонент	Приход при 453 К			Расход, кДж/ч при 463 К		
	$C_{pi}$	$g_i$	$Q_2$ , кДж/ч	$C_{pi}$	$g_i$	$Q_3$ , кДж/ч
Метанол	46,35	211,506	4440896,304	48,11	2,115	47111,477
Монооксид углерода	30,04	222,756	3031290,380	30,09	13,365	372393,539
Уксусная кислота				32,32	207,297	3102025,476
Итого:			7472186,68			3521530,49

Таблица 3.7 – Тепловой баланс процесса с использованием иридиевого катализатора

Приход	кДж/ч	%	Расход	кДж/ч	%
Тепло реакции	27363184,20	78,55	Тепло продуктов	3521530,49	10,11
Тепло реагентов	7472186,68	21,45	Потери тепла	1393414,84	4,00
			Тепло, уводимое теплоносителем	29920425,6	85,89
Итого:	34835370,90	100,00	Итого:	34835370,9	100,00

Количество теплоносителя – воды, необходимой для снятия избыточного количества теплоты:

$$G_{H_2O} = \frac{Q_5}{C_{H_2O} \cdot \Delta T} = \frac{30088625,160}{4,19 \cdot 50} = 142818,261 \text{ кг/ч}$$

#### 4 БЕЗОПАСНОСТЬ И ЭКОЛОГИЧНОСТЬ ПРОЕКТА

Метанол растворим в спиртах и ряде других органических растворителей. С водой смешивается во всех отношениях. Легко воспламеняется.

Смертельная доза метанола при приеме внутрь равна 30 г, но тяжелое отравление, сопровождающееся слепотой, может быть вызвано 5-10 г. Действие паров его выражается в раздражении слизистых оболочек глаз и более высокой подверженности заболеваниям верхних дыхательных путей, головных болях, звоне в ушах, дрожании, невритах, расстройствах зрения. Метанол может проникать в организм через неповрежденную кожу.

Предельно допустимая концентрация метанола в воздухе рабочей зоны равна  $5 \text{ мг/м}^3$  (3 класс опасности). В производствах, где применяется метанол, должен осуществляться систематический контроль состоянием воздушной среды.

Монооксид углерода - СО- бесцветный чрезвычайно токсичный газ без вкуса и запаха. ПДКр.з. составляет  $20 \text{ мг/м}^3$ . По классификации ООН оксид углерода(II) относится к классу опасности 2,3. Предел взрываемости в смеси с воздухом 12,5 – 74 % об.;

Признаки отравления монооксидом углерода: возникает головная боль и головокружение; наблюдается учащённое сердцебиение, шум в ушах, появляется одышка, мерцание перед глазами, возможно покраснение лица, общая слабость, тошнота, иногда рвота; в тяжёлых случаях судороги, потеря сознания, кома. [17]

Безводная уксусная кислота — едкое вещество. Пары уксусной кислоты способны раздражать слизистые оболочки верхних дыхательных путей. Порог восприятия запаха уксусной кислоты в воздухе находится в районе  $0,4 \text{ мг/л}$ . Предельно допустимая концентрация в атмосферном воздухе составляет  $0,06 \text{ мг/м}^3$ , в воздухе рабочих помещений —  $5 \text{ мг/м}^3$ [18].

Уксусная кислота оказывает воздействие и на биологические ткани, степень которого зависит от концентрации уксусной кислоты. Растворы с концентрацией выше 30% считаются опасными. Такие растворы способны приводить к химическим ожогам, провоцирующим коагуляционные некрозы тканей различной глубины и протяженности [19].

Способ получения уксусной кислоты не влияет на ее токсикологические свойства [20]. 20 мл уксусной кислоты считается смертельной дозой.

При приеме концентрированной  $\text{CH}_3\text{COOH}$  может наблюдаться ожог слизистых рта, глотки, пищевода и желудка. К последствиям всасывания эссенции относятся гемолиз, ацидоз, гемоглобинурия, нарушение свёртываемости крови, которые сопровождаются тяжёлыми желудочно-кишечными кровотечениями. Вследствие потери плазмы через обожжённую слизистую оболочку может наблюдаться сильное сгущение крови, что может привести к шоку. Одни из самых опасных осложнений отравления уксусной кислотой - это острая почечная недостаточность и токсическая дистрофия печени.

Если случился прием уксусной кислоты внутрь необходимо выпить большое количество жидкости. Вызывать рвоту при этом опасно, так как вторичное прохождение кислоты по пищеводу усугубит ожог. Показано промывание желудка через зонд. Необходима немедленная госпитализация.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основными выводами и результатами выпускной квалификационной работы является:

1. Изучены способы получения уксусной кислоты. Наиболее экономически выгодным и применяемым является процесс получения уксусной кислоты карбонилированием метанола. Технология обладает высокой эффективностью как с точки зрения селективности по целевому продукту, так и по конверсиям за один проход;

2. Рассмотрены физико-химические основы процесса синтеза уксусной кислоты из метанола (химизм, механизм и катализаторы процесса), а также характеристики сырья и продуктов синтеза. Выбран наиболее эффективный катализатор для процесса карбонилирования – иридиевый катализатор. Данный катализатор имеет высокую стабильность при низких концентрациях воды, большую устойчивость к дефициту СО и высокой температуре. При такой технологии образуется мало иодорганических примесей;

3. Представлена технологическая схема карбонилирования метанола с родиевым и иридиевым катализатором, приведены их описания;

4. Подобран вариант модернизации улучшения технологической схемы стадии получения метанола и диоксида углерода. Производится модификация одной установки парового реформинга для увеличения производства монооксида углерода в потоке синтез-газа;

5. Произведен расчет материального баланса процессов с родиевым и иридиевым катализаторами. Найдено количество исходных реагентов, необходимое для обеспечения заданной производительности установки;

6. Рассчитан тепловой баланс процессов с родиевым и иридиевым катализаторами. Определено количество теплоносителя, необходимого для снятия избыточного тепла процесса;

7. Рассмотрены методы аналитического контроля производства, а также вопросы безопасности и экологичности процесса.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Handbook of Chemistry and Physics / W. M. Haynes — 95 — Boca Raton: CRC Press, 2014. — P. 6–182. — ISBN 978-1-4822-0868-9
2. Cheung, Hosea; Tanke, Robin S.; Torrence, G. Paul, "Acetic Acid", Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Weinheim: Wiley-VCH, doi:10.1002/14356007.a01\_045.pub2
3. Реутов О. А. Органическая химия. — М.: Изд-во МГУ, 1999. — Т. 4.
4. Ходаков Ю. В., Эпштейн Д. А., Глориозов П. А. § 8. Реакции ионного обмена // Неорганическая химия. Учебник для 9 класса. — 7-е изд. — М.: Просвещение, 1976. — С. 15—18. — 2 350 000 экз.
5. Jones, R.E.; Templeton, D.H. (1958). "The crystal structure of acetic acid". Acta Crystallogr. 11 (7): pp.&nbsp;, 484—87. DOI:10.1107/S0365110X58001341.
6. Справочник нефтехимика. В двух томах. Т.2/ Под ред. С.К. Огородникова. — Л.: Химия, 1978. — 592 с.
7. Автореферат диссертации. Высокоэффективные родиевые катализаторы карбонилирования олефинов и кислородсодержащих соединений. Колесниченко Наталья Васильевна. Москва 2006.
8. M.S. Kazantsev, M.V. Luzgin, G.G. Volkova, A.G. Stepanov, Carbonylation of dimethyl ether on Rh/Cs<sub>2</sub>HPW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>: Solid-state NMR study of the mechanism of reaction in the presence of a methyl iodide promoter // J. Catal. 2012, 291, 9-16.
9. M.V. Luzgin, M.S. Kazantsev, G.G. Volkova, Wei Wang, A.G. Stepanov, Carbonylation of dimethyl ether on solid Rh-promoted Cs-salt of Keggin 12-HPW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>: A solid-state NMR study of the reaction mechanism // J. Catal. 2011, 277, 72-79

10. ТУ 6-02-7-10186. Углеродаоксидгазообразный. 1986.
11. ГОСТ 2222-95. Метанолтехнический. Технические условия. - М.: Стандартиформ, 2008.
12. ГОСТ 19814-74. Кислота уксусная синтетическая и регенерированная. Технические условия (с Изменениями N 1, 2). - М.: Изд-во стандартов, 1984.
13. Патент РФ № 2493142. Получение уксусной кислоты посредством карбонилирования с повышенной реакционной способностью и мгновенным испарением /СКЕЙТС Марк О./СЕЛАНИЗ ИНТЕРНЭШНЛ КОРПОРЕЙШН, 2013.
14. Патент РФ № 2393108. Приготовление синтез-газа для синтеза уксусной кислоты путём частичного окисления метанольного сырья / ТИБОТ ДаниэлМарсел / АСЭТЕКС (КИПР) ЛИМИТЕД, 2010.
15. Патент РФ № 2353608. Интегрированный способ производства уксусной кислоты и метанола / ТИБОТ ДаниэлМарсел / АСЭТЕКС (КИПР) ЛИМИТЕД, 2009.
16. Патент РФ № 2250894. Способ модернизации установки по производству метанола (варианты), способ получения водорода уксусной кислоты или продукта, выбираемого из группы производных уксусной кислоты / ТИ-БО Даниэль Марсель, ВИДАЛИН Кеннет Эбеннес / АСЕТЕКС (КИПР) ЛИМИТЕД, 2005.
17. Мищенко К.П., Равдель А.А.. Краткий справочник физико-химических величин/под ред. Мищенко К.П., Равдель А.А./ Седьмое издание, Л.: Химия, 1974 г. – 200 стр.
18. Паспорт безопасности. Монооксид углерода.

19. Электронный справочник: Химические и физические свойства : Уксусная кислота [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [http://www.chemport.ru/chemical\\_substance\\_858.html](http://www.chemport.ru/chemical_substance_858.html)(дата обращения: 13.06.2019).

20. Скорая и неотложная медицинская помощь – Здоровье от А до Я [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.eurolab.ua/encyclopedia/urgent.medica.aid/342/2469/> (дата обращения: 13.06.2019).

21. Методические указания по курсовому проектированию/ ТГУ; Сост.: В. Е. Стацюк, И. В. Цветкова. Тольятти, 2006. 17с.

22. Гутник С.П. Расчеты по технологии органического синтеза. М: Химия, 1988. – 272 с.

23. Павлов. К.Ф., Романков П.Г., Носков А.А. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии. – Л: Химия, 1987. – 576 с.

24. Основные процессы и аппараты химической технологии. Пособие по проектированию. Под ред. Ю.И. Дытнерского М: Химия 1991. – 496 с.