

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 «Рациональное природопользование и ресурсосбережение»

(наименование кафедры)

18.04.01 Химическая технология

(код и наименование направления подготовки)

Экобиотехнология

(направленность (профиль))

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

на тему **Технология получения уксусной кислоты с использованием углекислотной конверсии метана**

Студент

Н.В. Мораш

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Научный
руководитель

С.В. Афанасьев

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель программы

к.п.н., доцент, М.В. Кравцова

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

(личная подпись)

« ____ » _____ 2019г.

Допустить к защите

Заведующий кафедрой

к.п.н., доцент, М.В. Кравцова

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

(личная подпись)

« ____ » _____ 2019г.

Тольятти 2019

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
1 Сырьевые компоненты для производства уксусной кислоты.....	6
1.1 Характеристика парниковых газов, их выбросы в атмосферу.....	6
1.2 Современные способы получения синтез - газа.....	7
1.2.1 Энергосберегающий способ получения синтез - газа путем паровой конверсии углеводородов.....	7
1.2.2 Реактор для каталитической паровой и пароуглекислотной конверсии углеводородов.....	12
1.2.3 Области применение синтез - газа.....	20
1.3 Получение метанола с использованием пароуглекислотной конверсии метана.....	23
1.4 Способы получения уксусной кислоты.....	31
1.4.1 Карбонилирование метанола, как оптимальный способ получения уксусной кислоты.....	35
1.4.1.1 Процесс фирмы «BASF».....	36
1.4.1.2 Процесс фирмы «Monsanto».....	38
1.4.1.3 Процесс фирмы «Cativa».....	42
1.4.2 Производство и потребление уксусной кислоты.....	45
1.5 Выводы по разделу 1.....	49
2 Технологии получения уксусной кислоты.....	50
2.1 Пароуглекислотная конверсия как метод получения синтез - газа заданного состава.....	50
2.2 Проектные расходные нормы сырья и энергоресурсов на 1 тонну уксусной кислоты.....	59
2.3 Способ получения катализатора йодида родия.....	60
2.4 Аппаратурное оформление производства уксусной кислоты.....	62
2.4.1 Установка получения окиси углерода.....	63
2.4.2 Установка получения уксусной кислоты.....	64

2.4.3 Участок приготовления/регенерации катализатора и синтеза промотора.....	70
2.4.4 Склад готовой продукции и факельное хозяйство.....	71
2.5 Материальный баланс реактора и стадии синтеза уксусной кислоты.....	72
2.6 Выводы по разделу 2.....	83
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	84
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	85

ВВЕДЕНИЕ

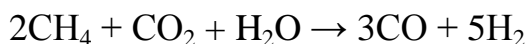
Актуальность темы обусловлена следующим: существующие в России производства уксусной кислоты были созданы несколько десятилетий назад и за прошедший период появились новые уникальные разработки, изменились требования к защите окружающей среды от антропогенного воздействия. В настоящее время большее внимание уделяют «зеленым технологиям», в рамках которых приоритет отдан ресурсосбережению и промышленной экологии.

Динамическое развитие полимерной промышленности привело к резкому росту спроса на уксусную кислоту, являющуюся базовым продуктом в производстве поливинилацетатных клеев и эмульсионных красок. По указанной причине темпы роста производства уксусной кислоты опережают многие другие многотоннажные продукты.

Проблема исследования: ежегодное увеличение спроса на уксусную кислоту, и отсутствие оптимальной технологической схемы каталитического способа получения уксусной кислоты, с учетом ресурсосбережения в области сырьевого обеспечения производства.

Объект исследования: производство уксусной кислоты мощностью 150 тысяч тонн в год.

Предметом исследования является стадия углекислотной конверсии природного газа в печи риформинга на установке получения уксусной кислоты в соответствии со следующей каталитической реакцией:



Образующаяся газовая смесь подвергается компримированию (сжатию). Газообразный водород направляется на агрегат аммиака, а жидкий оксид углерода в реактор синтеза уксусной кислоты на родиевом катализаторе.

Цель исследования: вовлечение в технологический процесс в качестве сырьевого компонента диоксида углерода ПАО «Тольяттиазот»,

являющегося парниковым газом и выбрасываемого ныне в атмосферу в объеме 8 миллионов тн/год.

Для достижения цели необходимо решение следующих **задач**:

1. Выбрать режима углекислотной конверсии природного газа с целью получения синтез - газа.
2. Провести сравнительный анализ методов карбонилирования метанола.
3. Подобрать катализатор для получения уксусной кислоты.
4. Рассчитать материальный баланс реактора и стадии синтеза уксусной кислоты.

Научная новизна исследования заключается в получении уксусной кислоты с использованием пароуглекислотной конверсией метана.

Практическая значимость работы исследования представлена практическими решениями, которые позволяют снизить выбросы парниковых газов в атмосферу, а так же наиболее эффективно использовать диоксид углерода для уменьшения затрат при производстве уксусной кислоты.

Апробация результатов. Основные положения диссертационной работы:

- докладывались на II Всероссийской научно-практической конференции ИННОВАЦИИ и «ЗЕЛЕННЫЕ» ТЕХНОЛОГИИ в 2019 г.
- в областном конкурсе «Молодой ученый» в 2019 г.

Внедрение результатов исследования. Результаты исследований успешно опубликованы в журнале «Химическая техника».

Структура магистерской диссертации. Диссертация состоит из введения, двух разделов, заключения, списка использованных источников, который включает 60 наименований, из них 36 иностранных. Объем работы составляет 95 страницы машинописного текста. Содержит 23 рисунок, 21 таблицы.

1. Современные компоненты для производства уксусной кислоты

1.1 Характеристика парниковых газов, их выбросы в атмосферу

В последние годы человечество столкнулось с потеплением климата на нашей планете в результате изменений составе атмосферы и проявления, так называемого парникового эффекта, суть которого заключается в том, что парниковые газы, содержащиеся в атмосфере, играют роль «одеяла», которое сохраняет тепло на Земле [30]. В настоящее время к этим газам относят углекислый газ, метан, хлорфторуглероды (фреоны), закись азота и тропосферный озон.

Основным фактором, влияющим на глобальное потепление, является выброс парниковых газов, прежде всего углекислого газа (CO_2).

Киотский протокол – первый международный документ, использующий рыночные механизмы для решения глобальных экологических проблем. Примерная оценка динамики выбросов парниковых газов в России и эффективности, потенциально возможных мер по снижению выбросов, указанных на рисунке 1 [27].

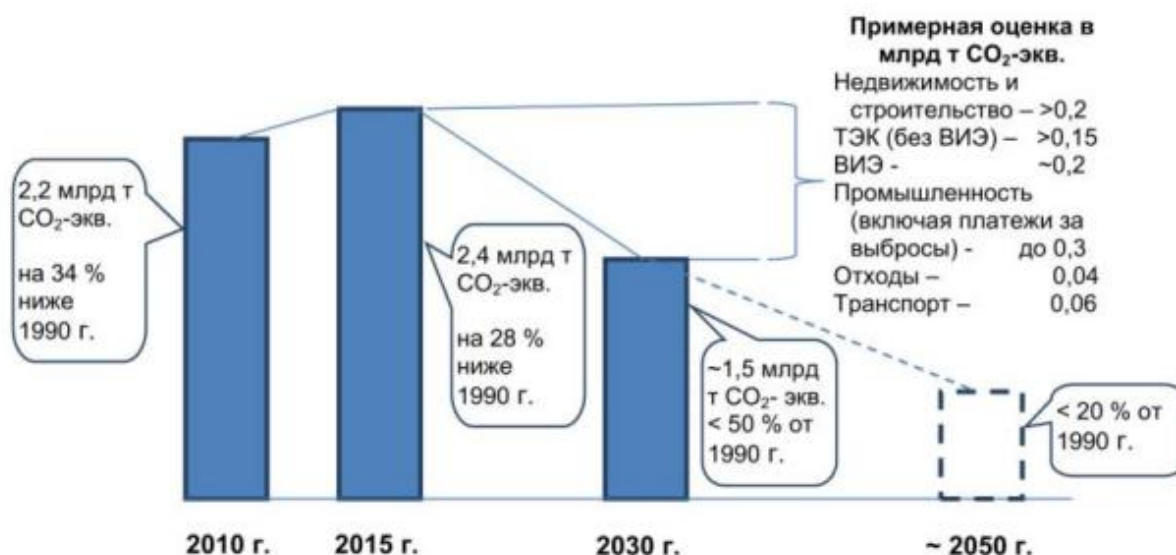


Рисунок 1 - Примерная оценка динамики выбросов парниковых газов в России

Известно, что диоксид углерода образуется в ходе самых разнообразных процессах (например, ферментации, гниении, дыхании), но одним из основных источников диоксида углерода являются промышленные выбросы, возникающие в результате сжигания твердого, жидкого и газообразного топлива. Поэтому установки для сепарации (отделения CO_2 от выбросов) делают технологию относительно рентабельной только для крупных источников [20].

Использование CO_2 чрезвычайно перспективно при различном агрегатном состоянии. Поэтому новые решения в эффективном использовании CO_2 или преобразовании его в другие виды продуктов должны способствовать снижению эмиссии парниковых газов в окружающую среду [19].

В последние годы научное сообщество начало рассматривать CO_2 как потенциальный источник углерода, альтернативного ископаемому топливу. Таким образом, будущие перспективы будут в разработках новых стратегий переработки CO_2 в энергетическом направлении и химических промежуточных продуктов [76].

Технологические процессы различных видов производств химической промышленности используют применения углекислого газа, например:

- в экологии заменяет сильнодействующие минеральные кислоты для нейтрализации щелочной отбросной воды;
- в металлургии;
- при производстве алюминия и других легкоокисляющихся металлов;
- при производстве синтез - газа;
- при переработке углекислого газа в метанол.

1.2 Современные способы получения синтез - газа

1.2.1 Энергосберегающий способ получения синтез - газа путем паровой конверсии углеводородов

На сегодняшний день существует 4 основных метода получения синтез - газа:

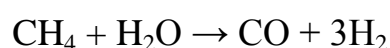
1. Газификация угля

Представляет собой метод взаимодействия каменного угля с водяным паром:



К недостаткам метода относится: образование нежелательных продуктов полукоксования, например масло, смола, фенолы - загрязняют газ; возникновение трудностей при переработке коксующихся углей, ведь для их устранения необходимо использовать специальные установки.

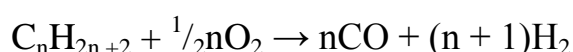
2. Конверсия метана - данным методом получают основное количество промышленного водорода (Ni-Al₂O₃):



К достоинствам метода можно отнести: наименьшую стоимость водорода и доступность сырья, где все сырье находится в газовой фазе при атм. давлении, что облегчает перевозку сырья и его рециклинг.

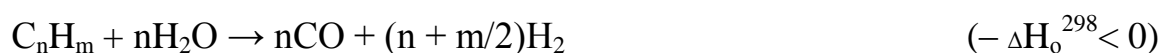
3. Автотермический риформинг - процесс протекания каталитического парциального окисления метана

Реакция проходит при ↑ 1300 °С температуре,



Нынешняя оценка предназначена для улучшения производственного образования синтез - газа, содержащего H₂ и CO, способом автотермического риформинга с применением катализаторов в трубчатых реакторах с намерением воплощения для масштабного изготовления NH₃, CH₃OH, CH₃COOH и H₂.

При реализации данного метода выполняются следующие условия + Q и - Q реакции [42]:



Масштабные производства осуществляют с использованием твердого, пористого никельсодержащего катализатора для заполнения труб реактора.

Необходимость данного процесса заключается в потребности сохранения повышенной температуры в сравнении стенка трубы / слой катализатора, которая уменьшает период использования реакционных труб [33].

Недостатки способа получения:

- поддержка более высокой температуры наружных стенок трубы по сравнению с температурой слоя катализатора, что приводит к увеличению энергопотребления и сокращение срока службы реакционных трубок;

- выбор оптимальных размеров катализаторов в гранулах часто не согласуется с диаметром трубы, в результате может возникнуть неоднородность температурных полей и скоростей газа.

Авторам [18, 35,49,58] удалось устранить перечисленные недостатки. Впервые в мировой практике катализатором являются гранулы, имеющие форму шара и отношение диаметра к высоте нагруженного слоя $1,0 \cdot 10^{-3}$ - $2,0 \cdot 10^{-3}$, которые имеют цилиндрические каналы размером в 2-10 раз меньше диаметра шариков. Недостатком этого способа получения синтез - газа – перепад давления, что тормозит увеличение производительности агрегатов аммиака. В целях оптимизации процесса паровой конверсии углеводородов было предложено провести его в реакционных трубах с уменьшенной толщиной стенки, что может быть достигнуто путем увеличения активность катализатора, снижением газодинамического сопротивления, увеличением срока службы реакционных труб и снижение расхода топливного газа.

Данная проблема устраняется в методе получения синтез - газа, обогащенного водородом, и окись углерода путем каталитического риформинга углеводородного газа [43]. Система состоит из подачи технологического углеводородного газа после обессеривания в смеси с водяным паром в нагретых термостойких трубах увеличенного внутреннего

диаметра, внутри которых помещают катализатор с удельной поверхностью и пористостью в виде слоя гранул, с составом никеля, так как периферические гранулы находятся в прямом контакте с внутренними поверхностями стенок труб.

Важными расхождениями предлагаемого способа является то, что катализатор загружается в виде слоя перфорированных гранул в виде шаров или цилиндров с поверхностью слоя $400 \div 700 \text{ м}^2/\text{м}^3$ и пористостью $0,5-0,7 \text{ м}^3/\text{м}^3$, в интервале от 4,0 до 6,0, а отношение внутреннего диаметра нагреваемой реакторной трубы к диаметру цилиндра или шара катализатора варьируется от 4,0 до 12,5 [5]. Отличительные признаки состоят в том, что в качестве подогреваемых реакционных трубок используют трубки с толщиной стенки 9-14 мм, выработанные из жаропрочного сплава (из С, Cr, Ni, Si, Mn, Ti, Fe) в соответствии с пропорциями компонентов, мас. %: углерод - 0,30-0,40; хром - 20-23; никель - 30-33; кремний - 0,45-0,95; марганец - 0,8-1,45; железо и примеси - остальное. Такой аустенитный сплав характеризуется улучшенными физическими свойствами и механическими характеристиками при высоких температурах, что уменьшает толщину стены труб и улучшает процесс теплообмена. Напротив, это позволяет проводить процесс в более мягком температурном режиме, способствуя тем самым наилучшему использованию углеводороды и продлению ожидаемого срока службы реакционных труб.

- Улучшенный способ

В трубах реактора первичного риформинга экспериментальной аммиачной установки, содержащей 7 труб с внешним диаметром 12,5 см, толщиной стенки 1,2 см и длиной 140 см, водяной пар и природный газ непрерывно течет со скоростью $588 \text{ нм}^3/\text{ч}$, а абсолютное давление составляет 3,1 МПа. Температура смеси поддерживается в интервале 440 – 460 °С, соотношение пар: газ составляет 3,5. В качестве катализатора используется коммерчески доступный продукт марки НИАП-03-01 в соответствии со спецификацией ТУ № 2117-006-00209510-2007 с поверхностью $450 \text{ м}^2/\text{м}^3$ и

пористостью $0,535 \text{ м}^3/\text{м}^3$ и диаметром цилиндрического канала, равным 5. Отношение внутреннего диаметра нагретой реакторной трубы к диаметру цилиндра катализатора составило 6,5. Температура наружных стенок реакционных трубок поддерживалась на уровне $850 \text{ }^\circ\text{C}$.

Синтез-газ с температурой $780 \text{ }^\circ\text{C}$, с содержанием остаточного метана 7,2% в расчете на сухой газ получали на выходе из реакционных трубок. Падение давления в трубах не превышает 0,15 МПа. Удельный расход топливного газа на конверсию 1 м^3 природного газа составил $0,75 \text{ м}^3$.

- Метод, выбранный с целью сопоставления (прототип)

Условия получения синтез - газа аналогичны примеру 1. НИАП-03-01Ш сферической формы, отвечающей требованиям спецификации ТУ № 2117-007-83940154-2011, с площадью поверхности $390 \text{ м}^2/\text{м}^3$ и пористостью $0,485 \text{ м}^3/\text{м}^3$, загруженным в реакционные трубы с наружным диаметром 12,5 см и толщиной стенки 1,6 см. Температуру стенок реакционных труб поддерживали на уровне 850°C . На выходе из реактора получают синтез-газ с температурой $770 \text{ }^\circ\text{C}$, с остаточным содержанием метана 8,7% в пересчете на сухой газ. Перепад давления в трубах составил 0,18 МПа. Удельный расход топливного газа в расчете на конверсию 1 м^3 природного газа оказался равным $0,88 \text{ м}^3$. Полученные данные указаны в таблице 1.

Таблица 1 - Параметры работы реакционных труб нового поколения

Примеры	Перепад давления, МПа	Температура, $^\circ\text{C}$		Содержание CH_4 на выходе, %	Температура стенок труб, $^\circ\text{C}$	Удельный расход топливного газа на конверсию 1 м^3 природного газа, $\text{м}^3/\text{м}^3$
		вход	выход			
1 Прототип	0,15	460	780	7,2	850	0,75
	0,18		770	8,7	850	0,88
3	0,13		765	6,5	830	0,70
4	0,16		760	8,0	830	0,80

Из таблицы видно, что происходит уменьшение содержания метана в вырабатываемом синтез - газе, за счет увеличения активности катализатора.

В соответствии с произведенными кинетическими и теплофизическими расчетами [7], установка реакционных труб с уменьшенным внутренним диаметром (101 мм) в печи риформинга поможет снизить температуру конвертируемого газа и содержание остаточного метана, значительно повысить производительность установки по синтез - газу, параметры указаны в таблице 2.

Таблица 2 - Параметры работы печи риформинга с реакционными трубами разного диаметра

Производительность, тн/сутки	1950-2000	1750-1800	1440	1440 (база)
Внутренний диаметр трубы, мм	101	101	102	89
Температура конвертированного газа, °С:				
- в центре трубы	718,5	721,1	732,1	732,9
- у стенки	743,5	745,8	755,6	752,4
Линейная скорость, м/с:				
- в центре трубы	2,233	2,084	1,996	2,536
- у стенки	2,288	2,126	2,002	2,549
Содержание метана в сухом газе на выходе из трубы, мол.%	13,2557	12,1942	11,7262	12,6346
Соотношение пар:газ на выходе из реакционной трубы	0,8831	0,8533	0,8009	0,8260

Применение данного технического решения поможет улучшить теплопередачу через стенки труб в печи риформинга и, как следствие, уменьшить перепад температур между их наружной поверхностью и выходом синтез - газа. В то же время можно уменьшить перепад давления в слое катализатора, снизить расход топливного газа для проведения конверсии, увеличить производство синтез - газа в аммиачных установках.

1.2.2 Реактор для каталитической паровой и пароуглекислотной конверсии углеводородов

Известны основные конструкции для устройства для превращения углеводородов в синтез-газ, который получил широкое промышленное применение [33]:

- трубчатые печи (многорядная трубчатая печь, террасная двухъярусная печь);
- шахтные конверторы.

Трубчатые печи нагреваются теплом внешнего сгорания топлива в воздухе и не требуют чистого кислорода, но верхняя температура в слое катализатора ограничена прочностными характеристиками стали реакционных труб и не превышает 900 °С. Температура в зоне реакции составляет ~ 800 °С, что не позволяет обеспечить глубокую переработку природного газа в экономически выгодных условиях процесса.

Шахтный конвертор преобразователя подразумевает подачу реагентов в слой катализатора, в том числе кислорода, который обеспечивает реакцию горения с выделением тепла и поддержание заданной высокой температуры. Чистый кислород может быть обеспечен блоком разделения воздуха, что приводит к дополнительным материальным затратам. Если вы используете воздух, вы получите конвертированный газ с высоким содержанием азота. Количество диоксида углерода, образующегося в реакции, не позволяет использовать полученный конвертированный газ для синтеза метанола без его предварительной очистки от диоксида углерода.

Известна печь для парового риформинга углеводородных фракций [46], содержащая набор вертикальных труб штыкового типа, подвешенных к верхней части печи, частично заполненных катализатором на основе никеля. Трубы распределены в параллельных рядах. Тепло, необходимое для реакции парового риформинга, обеспечивается за счет труб с катализатором вследствие сгорания посредством длинных пористых горелок, расположенных рядами между рядами нагреваемых труб. Печь имеет выхлопные трубы и каналы подачи воздуха.

Недостаток этого устройства состоит в том, что верхняя температура дымовых газов ограничена 975 °С и, как следствие, невозможно обеспечить глубокую переработку углеводородов.

Известно устройство для получения водородсодержащих газов путем паровой каталитической конверсии углеводородов [36]. Внутри корпуса аппарата расположена камера сгорания топлива, соединенная с каналами в виде спиральных перегородок для прохода теплоносителя через распределительную камеру, при этом последняя выполнена в виде полого диска. Конструкция устройства позволяет осуществлять процесс конверсии при заданном давлении, чтобы обеспечить равномерную подачу тепла к катализатору и парогазовой смеси, проходящей через него. Это исключает необходимость использования кислорода для конверсии пара в кислород, как это делается в шахтных конверторах при производстве водорода и метанола, или использование дорогих толстостенных реакционных труб из жаропрочных сплавов, как это делается в трубчатых устройствах для процесса преобразования.

Недостатком этого устройства является ограничение верхней температуры процесса из-за использования стальных материалов из деталей и, как следствие, невозможности обеспечить глубокую переработку углеводородов, а также из-за сложности внутренней структуры.

Известен каталитический нейтрализатор для первичного и вторичного риформинга углеводородов [38]. Преобразователь состоит из двух ступеней, размещенных в одном футерованном корпусе, с реакционными трубками в нижней части, заполненными катализатором для первой ступени конверсии, которые выполнены в виде модулей, а слой катализатора второй ступени конверсии расположен в верхней части корпуса. Плотные пучки модульных трубок покрыты с внешней и внутренней сторон корпусами профиля, поверхность которых совпадает с поверхностью реакционных трубок, закрепленных в листах трубок, которые соответственно примыкают к сборным камерам. Каждый модуль снабжен в осевом направлении собранным райзером, верхняя часть которого прикреплена к верхнему трубному листу, а нижний проходит через нижнюю сборную камеру, в которой труба с компенсатором является концентрической с нижней частью

райзера. Реакционные трубы в нижней части снабжены сильфонами, защитная перегородка находится под верхней трубной решеткой, а обтекатель установлен в верхней сборной камере. Корпус внешнего профиля имеет направляющую оболочку, модуль имеет теплоизоляцию сверху и защитный колпак.

Недостатком данной конструкции является сложность внутренней структуры устройства.

Наиболее близкой к заявляемой является конструкция реактора-теплообменника [47], предназначенного для проведения ярко выраженных эндотермических реакций, содержащая паровую камеру обычной цилиндрической формы, закрытую в своей верхней части куполом по существу эллипсоидальной формы, а в его нижней части - нижнюю, по существу эллипсоидальной формы с вышеупомянутой паровой камерой содержит множество вертикальных труб, которые установлены вдоль цилиндрической части паровой камеры и внутри которых, циркулируют реагенты, и эти трубы, содержащие, по меньшей мере, один конец, сообщаются с внешней стороной реактор-теплообменник, а также теплообменник устанавливаются пористыми горелками без предварительного перемешивания и устанавливаются вертикально между нагреваемыми трубами. Реактор-теплообменник в соответствии с настоящим изобретением предназначен для проведения ярко выраженных эндотермических реакций при температурах, которые могут достигать 950 °С.

Недостатком данного аппарата является ограничение верхней температуры процесса до 950 °С и, как следствие, невозможность обеспечения глубокой переработки метана, а также технические трудности изготовления и эксплуатации аппарата высокого давления с высоким давлением и температурой сгорания в затрубном пространстве.

Техническим результатом изобретения является повышение верхнего предела температуры каталитического процесса и, как следствие, обеспечение более глубокой переработки метана.

Такой результат достигается тем, что в реакторе для каталитической паровой и углекислотной конверсии углеводородов, содержащем цилиндрическое тело с эллиптическим днищем, закрытое крышкой, во внутренней полости тела вдоль его цилиндрической части установленная крышка представляет собой множество вертикальных нагревательных труб байонетного типа, оснащенных горелками и фитингами, подающими топливо, окислитель и фитинги для дымовых газов, которые установлены вдоль цилиндрической части, согласно изобретению [64, 70]. Они выполнены из керамического материала, а горелки расположены внутри штыковой трубки.

Технический результат достигается за счет того, что керамические трубки из карбида кремния могут работать при температурах до 1350 °С без снижения излучательной способности в различных агрессивных средах, а расположение горелок внутри труб позволяет поддерживать рассчитанную температуру в кольцевом пространстве реактора высокого давления с катализатором более низкого по сравнению с температурой адиабатического сгорания топлива, что упрощает конструкцию и эксплуатацию аппарата. Кроме того, процесс образования сажи не происходит на поверхности труб и не образуется накипи; количество токсичных выбросов в атмосферу уменьшается за счет уменьшения образования оксидов азота. Изобретение также позволяет увеличить глубину переработки природного газа и улучшить экономические показатели производства метанола путем проведения процесса при более высокой температуре в слое катализатора, т.е. в более благоприятных термодинамических условиях. Кроме того, при проведении паровой конверсии углеводородов в углекислоту нет необходимости очищать конвертированный газ. Изобретение поясняется чертежами, указанными на рисунке 2-5.

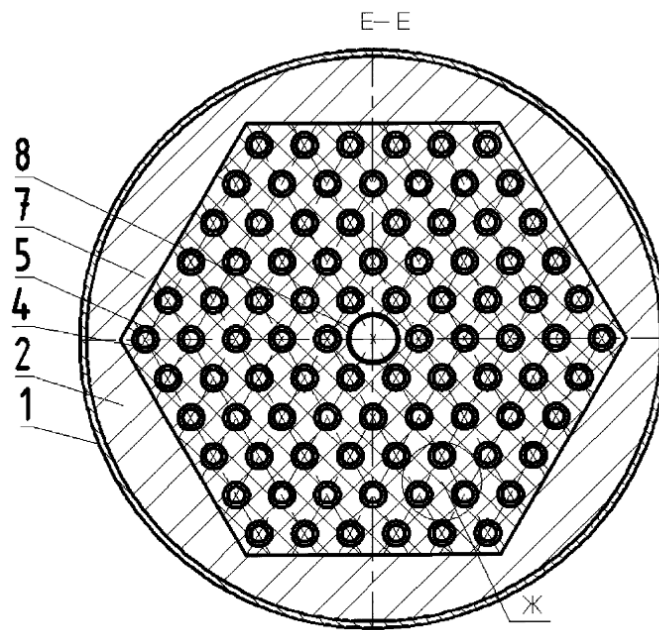


Рисунок 2 - Горизонтальный разрез реактора

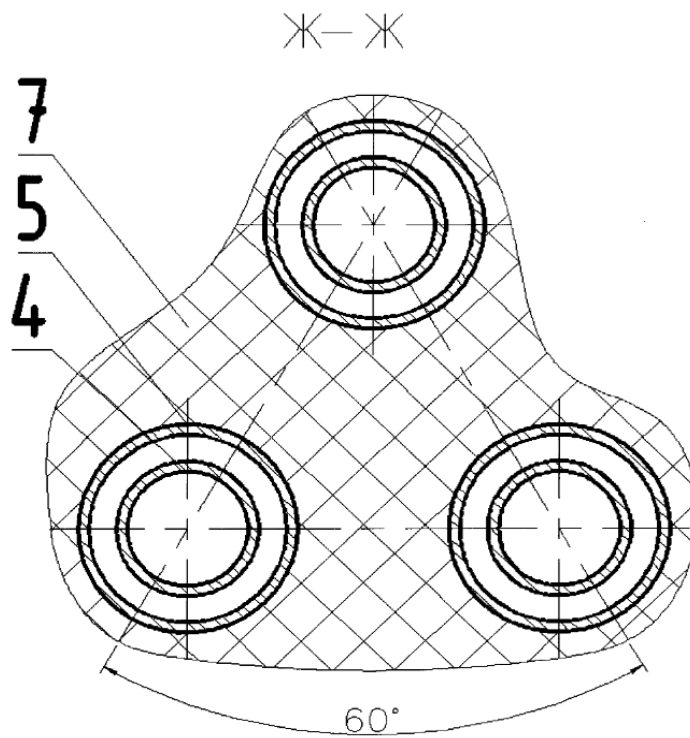


Рисунок 3 - Увеличенный фрагмент горизонтального разреза

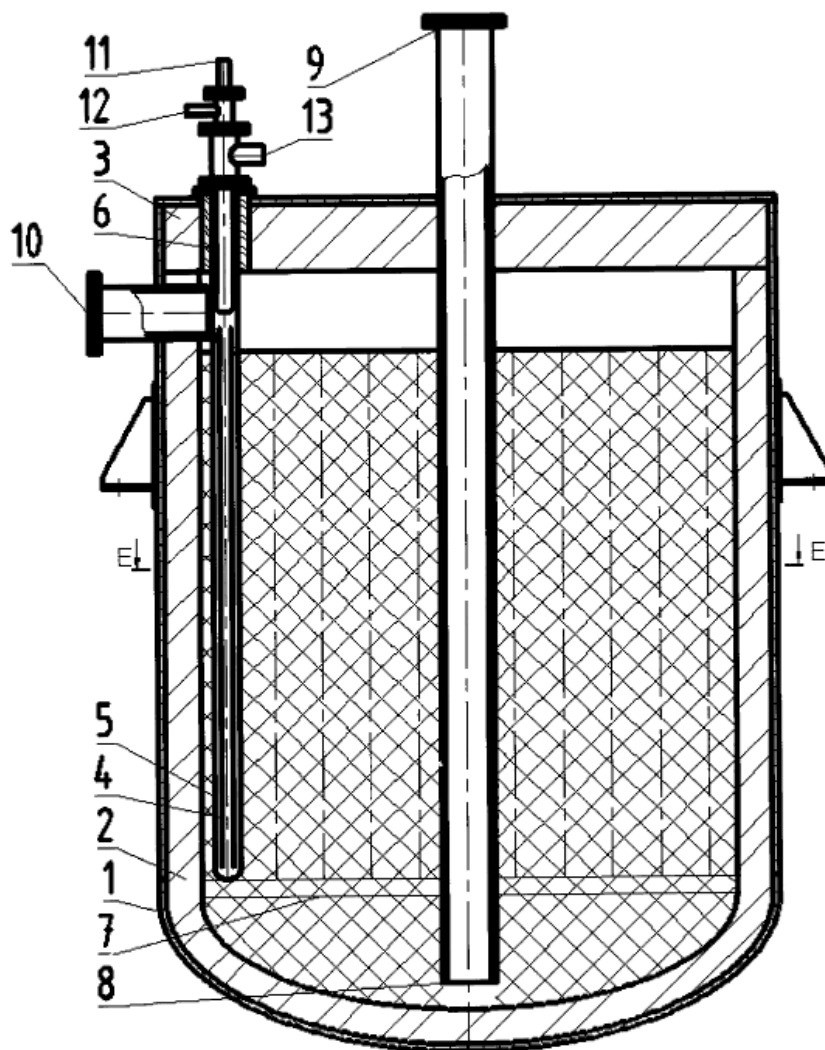


Рисунок 4 - Вертикальный разрез реактора

Реактор для каталитической паровой и пароуглекислотной конверсии углеводородов содержит стальной корпус 1 с футеровкой из огнеупорного бетона 2, во внутренней полости корпуса установлены вдоль цилиндрической части вертикально и параллельно друг другу закрепленные на крышке 3 байонетные трубы из керамического материала, включающие внутренние 4 и наружные 5 трубы, например, из самосвязанного карбида кремния, оборудованные горелками 6, между наружными трубами расположен никелевый катализатор 7. В центре реактора установлена центральная труба 8 для выхода конвертированного газа через штуцер 9, для ввода парогазовой смеси предусмотрен штуцер 10, для подачи топливного газа - штуцер 11, для подачи воздуха - штуцер 12, для выхода дымовых газов - штуцер 13.

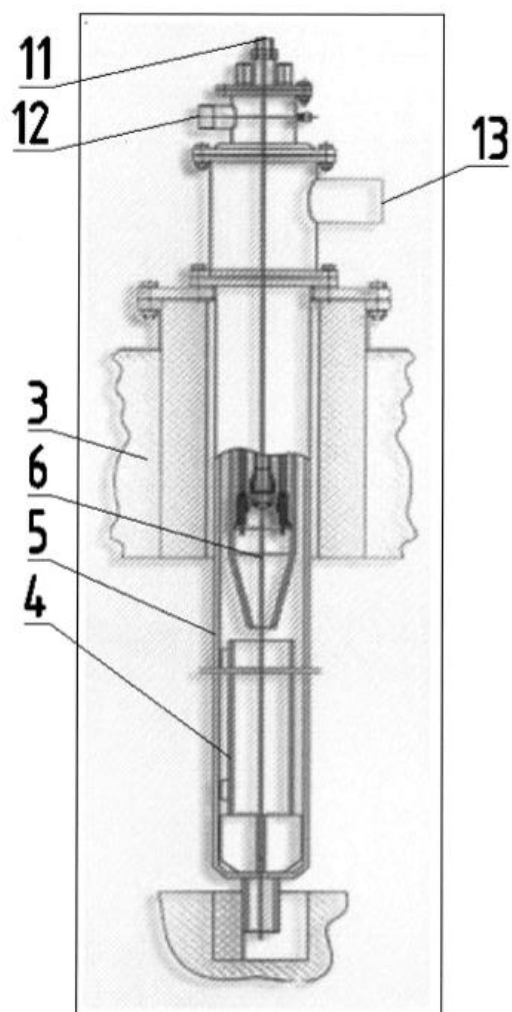


Рисунок 5 - Вертикальный разрез байонетной трубки с горелкой

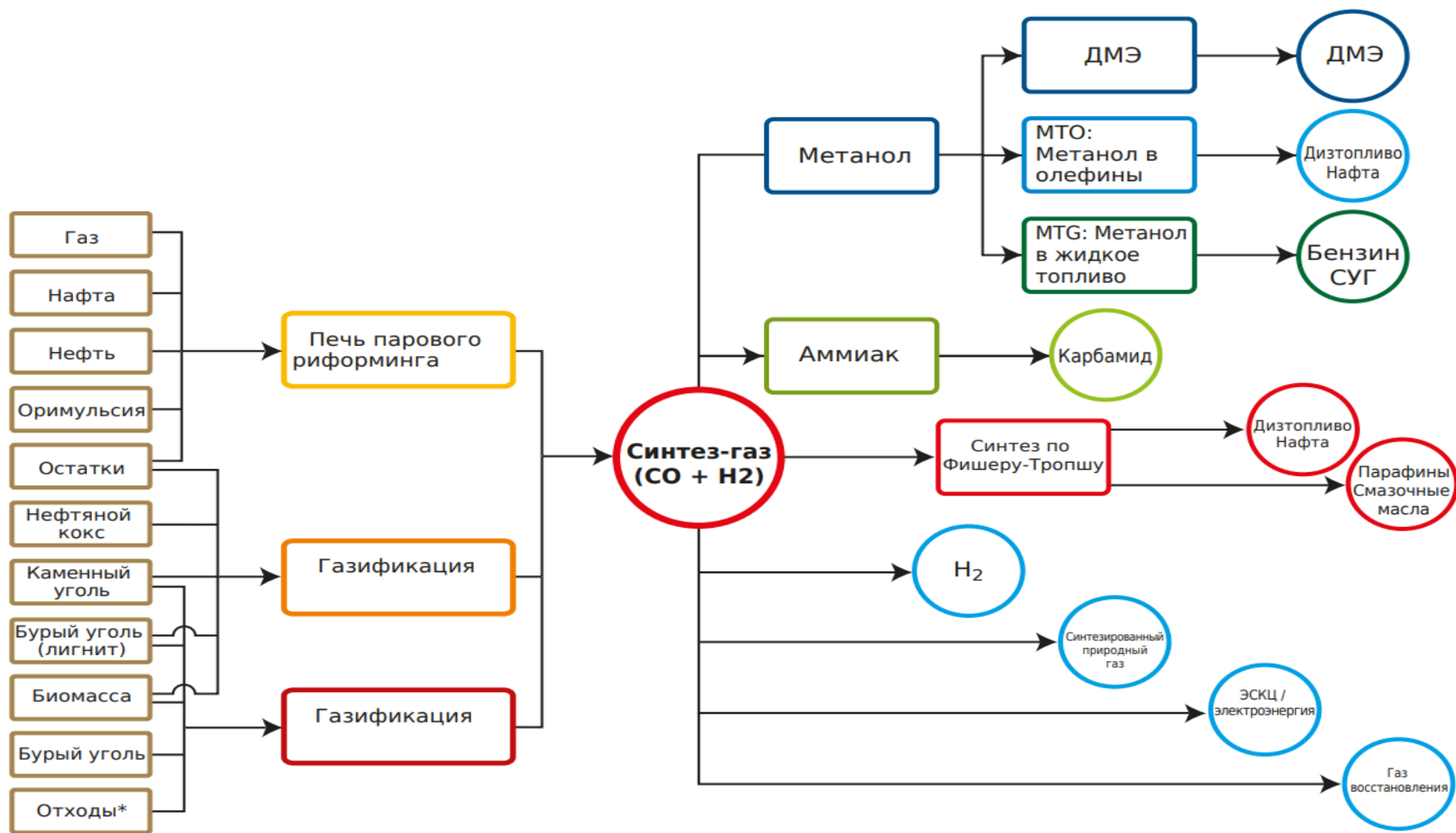
Таким образом, самая высокая температура сгорания топлива развивается во внутренних трубах, работающих без избыточного давления, и в слое катализатора достигается более высокая температура каталитического процесса по сравнению с перечисленными примерами, что увеличивает глубину эндотермической реакции пара и конверсия углеводородов в диоксид углерода.

Реактор для каталитической паровой и пароуглеродной конверсии углеводородов, содержит цилиндрический корпус с эллиптическим днищем, закрытый крышкой, в то время как во внутренней полости корпуса вдоль его цилиндрической части закреплены крышки, имеется множество вертикальных нагревательных труб штыкового типа. Тип, оснащенный горелками и фитингами для подачи топлива, окислителя и выпускного

патрубка дымовых газов, которые установлены вдоль цилиндрической части, отличается тем, что байонетные трубки выполнены из керамического материала, а горелки расположены внутри байонетных труб.

1.2.3 Области применения синтез - газа

Использование синтез - газа дает возможность поставлять широкий спектр экологически чистых видов топлива и химических веществ. Наблюдается устойчивый рост традиционного использования синтез - газа. Почти весь газообразный водород производится из синтез - газа, и спрос на это основное химическое вещество очень огромное; действительно, основное использование синтез - газа заключается в производстве водорода. Метанол не только остается вторым по величине потребителем синтез - газа, но и демонстрирует заметный рост в составе метиловых эфиров, используемых в качестве октаногенантов в автомобильных топливах. Будущий рост синтеза Фишера - Тропша может происходить за пределами континентальной части Соединенных Штатов. Гидроформилирование олефинов, вполне химическая польза синтез - газа, четвертая самая большая польза смесей окиси углерода и водорода; исследование и промышленное применение в этой области постоянно продолжают расти. В период 2005-2015 гг. количество синтез-газа, используемого таким образом, может приблизиться к количеству, используемому для других целей [16]. Синтез - газ является основным источником окиси углерода, который используется в распространяющемся списке так называемых реакций карбонилирования. Основные направления синтез - газа в производстве указаны на рисунке 6.



*промышленные и бытовые

Рисунок 6 - Основные направления использования синтез - газа

Так, например, в государственной программе развития Российской Федерации на 2016-2020 гг. [32] указано, что ориентирами в химической и нефтехимической промышленности должны быть не только материальные и энергосберегающие технологии, но и производство широкого ассортимента синтетических и композиционных материалов, в том числе новых поколений. В сложившейся ситуации для России популярность стали набирать процессы, позволяющие расширять сырьевую базу нефтехимии. Среди таких процессов все большее значение приобретает производство синтез - газа, переработка которого позволяет получать широкий спектр продуктов, указанных в таблице 3.

Таблица 3 - Удельная потребность в синтез - газе для производства основных нефтехимических продуктов

Продукт	Удельная потребность в синтез - газе, нм ³ /т
CH ₃ OH	0,310
CH ₃ COOH	0,050
Ac ₂ O	0,040
HCOOH	0,080
HCOOCH ₃	0,070
CH ₃ CH ₂ COOH	0,051
C ₅ H ₈ O ₂	0,110

Здесь следует отметить, что мировой спрос на метанол в 2015 году составил около 45 млн. тонн в год, и к 2021 году прогнозируется увеличение до более чем на 80 млн. тонн [22,71]. Синтез - газ представляет собой смесь оксида углерода CO и водорода H₂ в различных соотношениях. Это один из основных источников сырья для промышленного органического синтеза. На современном этапе существует несколько основных технологий получения синтез - газа, которые требуют использования высоких температур, давлений и в большинстве из них использования катализаторов. Все эти процессы могут быть классифицированы по типу газифицированного сырья или по типу газифицирующего агента.

1.3 Получение метанола с использованием пароуглекислотной конверсии метана

Вместе с теплоэнергетикой большое значение в накоплении CO_2 создают производства аммиака и метанола с использованием природного метана для производства синтез - газа [10,11,28]. В то же время из-за несовершенства технологии улавливания углекислого газа в атмосферу выбрасывается огромное количество углекислого газа, что создает парниковый эффект. Сегодня технологии улавливания углекислого газа были разработаны в результате его закачки в нефтедобывающие скважины с целью интенсификации добычи нефти, что позволяет ему накапливать значительные этого газа. Это прогрессивное направление находится в центре внимания нефтедобывающих предприятий Российской Федерации [9,12,17].

Недостаткам известных технологий получения метанола можно считать повышенные расходные нормы по сырью и сложность оформления производственного процесса.

Ученые смогли исправить многие недостатки. Это было достигнуто за счет оптимизации технологического режима и совершенствования конструкции оборудования.

Для достижения оптимальной концентрации CO_2 использовалась подача его в печь риформинга [3,4,6].

На рисунке 7 указана принципиальная схема предлагаемого процесса. Преобразованный газ из печи риформинга подается на сторону всасывания компрессора 1, охлаждается воздухоохладителем 2 и направляется в сепаратор 3 для отделения влаги. Поток А контактирует с катализатором в реакторе 4 и отдает тепло регенеративному теплообменнику 5 и холодильнику-конденсатору 6 на выходе из него. Конденсированный метанол - сырье отделяется в сепараторе 7.

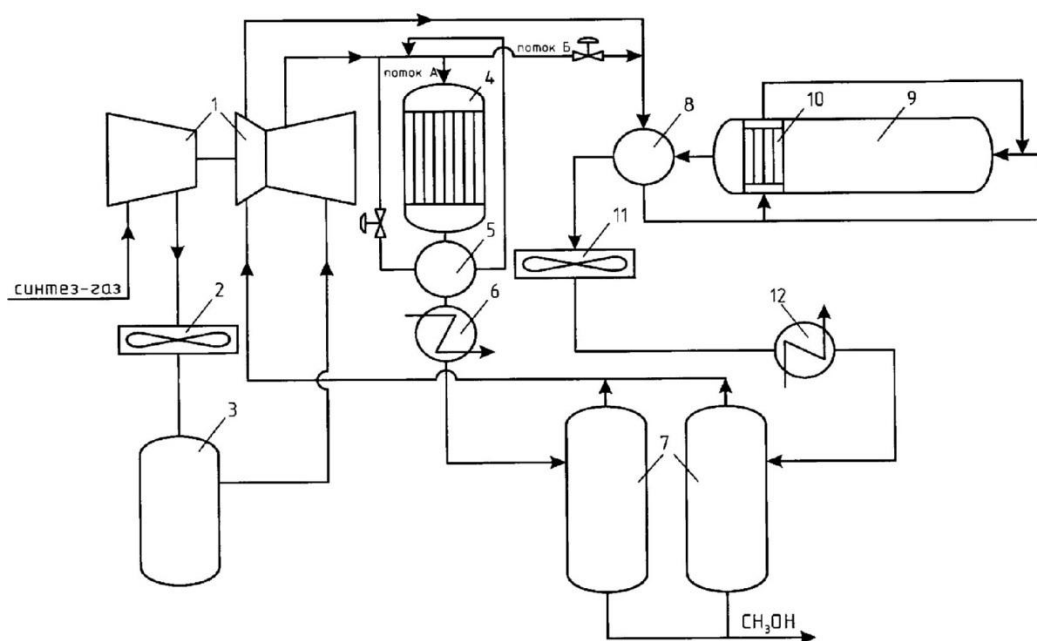


Рисунок 7 - Технологическая схема получения метанола с подачей CO₂

Поток Б смешивается с циркулирующим газом, нагревается в аппарате 8 и подается в каталитический реактор 9 со встроенным теплообменником 10. Полученная метанолсодержащая смесь отдает тепло в охладитель 11 и конденсатор 12 и направляется в сепаратор 7 для извлечения метанола. Для улучшения технологических показателей производства был внедрен горизонтальный конвертер, защищенный патентом на полезную модель [53]. Его конструктивные особенности изложены в описании изобретения к патенту № 2331626 [52].

Наиболее перспективным является способ получения метанола согласно патента, его авторами рассмотрена возможность использования принципиально новой конструкция аппарата, ранее не описанной в литературе [6,51]. Хорошо известно, что обработка синтез-газа с содержанием оксида углерода более 30 об.% неэкономична. По этой причине профессор Афанасьев и др. рекомендуют использовать синтез - газ, в котором дозировка СО поддерживается ниже 15 об.%.

Ограничение верхнего предела по CO₂ в синтез-газе до 15 об.% по мнению авторов патента объясняется возможностью снижения скорости образования метанола с более высоким содержанием углекислого газа.

На рисунке 8 указана принципиальная схема усовершенствованного технологического процесса.

Метанольный завод работает следующим образом [80]. Синтез - газ из печи риформинга (линия I) смешивается с диоксидом углерода в необходимой пропорции (линия II) и циркуляционной смесью из метанольного сепаратора (линия III) и направляется на сторону всасывания компрессора 1. После этого синтез-газ нагревается до желаемой температуры в теплообменнике 2 и во встроенном теплообменнике 3 и направляется в первую секцию горизонтального каталитического реактора 4. Метанолсодержащая смесь, покидающая аппарат, последовательно охлаждается потоком синтез-газа в теплообменном аппарате 2 и далее с помощью воздухоохладителя 5 и охладителя-конденсатора 6. После отделения неочищенного метанола (раствор метилового спирта в воде) в сепараторе 7 поток циркуляции газа направляется на смешивание со свежим преобразованным газом и диоксидом углерода.

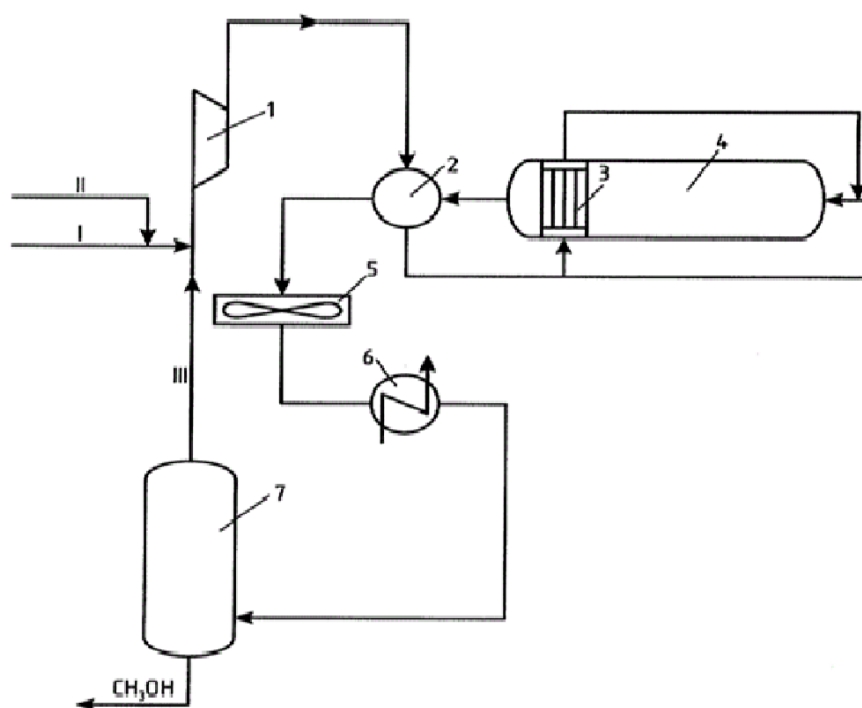


Рисунок 8 - Принципиальная схема процесса синтеза метанола

К недостаткам данной технологии можно отнести повышенный расход сырьевых ресурсов – природного газа и диоксида углерода, что существенно снижает экономические показатели работы метанольного агрегата.

Приведенное в [51] катализаторное устройство относится к контактному полочному аппарату, применяемому для получения метилового спирта из синтез-газа, приведенном на рисунке 9. Реактор представляет удлиненный аппарат цилиндрической формы длиной 23900 мм и диаметром 2800 мм с размещенными внутри корпуса катализаторными корзинами, разделенными теплообменниками или котлами, содержащий блок дистанционного управления потока синтез-газа по корзинам, состоящий из функционально связанных друг с другом клапанов и датчиков температуры, причем их количество меньше числа катализаторных корзин хотя бы на единицу.

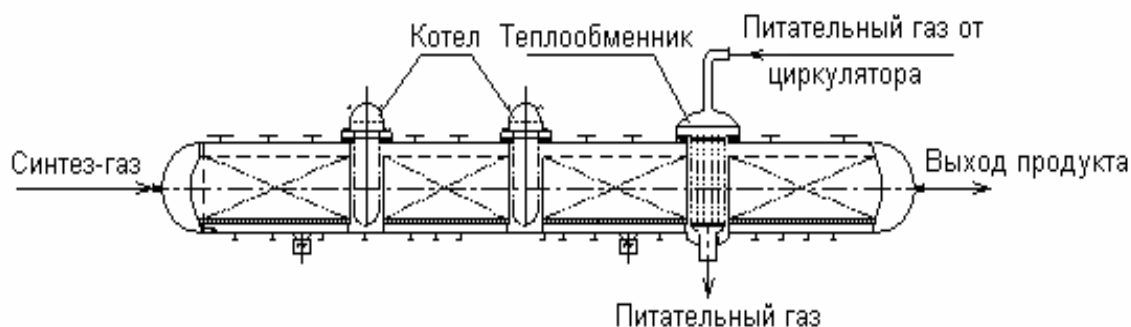


Рисунок 9 - Горизонтальный реактор синтеза метанола конструкции фирмы Метанол - Казале

Применение предлагаемого контактного аппарата позволяет предотвратить преждевременный вывод из строя катализатора, выровнять температурный профиль по всей длине аппарата, увеличить производительность установки.

Аналог рассматриваемого реактора детально описан в журнале «Азот» и представляет суперколонну (конвертор) в виде двойного теплообменника трубчатого типа, в который катализатор загружен в пространство между внутренними и наружными трубами. Длина труб с катализатором варьирует

от 10 до 20 м, исходя из проектных условий для контура синтеза и размеров агрегата.

Работа технологического аппарата осуществляется следующим образом [72,74,77].

Подогретый в теплообменнике синтез - газ поступает в аппарат и, проходя по внутренним трубкам, соединенным с пространством у днища, дополнительно нагревается до температуры протекания реакции. После этого он направляется в межтрубную область, заполненную катализатором, и пройдя ее выходит из нижней части аппарата. Катализаторный слой затем охлаждается обессоленной водой для питания котлов, которая циркулирует в корпусе с получением пара среднего давления, а также находящимся в аппарате газом.

Указанная технологическая конструкция обладает рядом несомненных достоинств с точки зрения капитальных вложений и эффективности использования энергии. По мнению ее разработчиков, она позволяет существенно повысить конверсию синтез - газа за один проход и достигнуть высокой производительности в 2500 тн метанола в сутки.

Вследствие большого размера (внешний диаметр 85 мм), наружные трубы в суперколонне обладают большой механической прочностью по сравнению с трубами меньшего диаметра в изотермических реакторах, что позволяет несколько снизить материалоемкость аппарата.

К существенным недостаткам данной конструкции следует отнести трудоемкость загрузки катализатора в межтрубное пространство и высокий перепад давления при прохождении синтез - газа через вертикально расположенный аппарат. Все эти обстоятельства ограничивают применение данного устройства в промышленных устройствах.

Возвращаясь к рассмотрению аппарата на рисунке 9 можно отметить следующее [83-85].

Каждая корзина катализатора состоит из следующих структурных элементов:

- решетки покрыты прочной проволочной сеткой для удерживания катализатора; фиксируется стенками аппарата и центральной опорой;
- две стенки, обеспечивающие боковое удержание катализатора на концах полки;
- защитный экран в виде сектора, размещенный сверху катализатора;
- вертикальный цилиндрический контейнер, в котором установлен теплообменник, вставленный непосредственно в стенку, разделяющую две последовательные полки.

Внутриреакторные котлы имеют компоновку корпуса типа ТЕМА «Е» и пучки U-образных труб, в которых давление пара может достигать 25 бар.

Теплообменники типа газ/газ представляют конструкции с прямыми трубами и с плавающей головкой. Как и два котла они заключены вертикально в своих местах и прикреплены непосредственно к корпусу под давлением при помощи фланцев.

Доступ к конкретным катализаторным корзинам возможен только через два люка и камеры теплообменников после извлечения трубных пучков. Вверху корпуса также предусмотрены штуцера для осуществления загрузки гранулированного катализатора синтеза метанола [6].

Технологический аппарат работает следующим образом.

Свежий синтез-газ поступает в конвертер через входной штуцер внутренним диаметром 750 мм. На выходе конвертированный газ отправляется в межтрубное пространство теплообменника, затем подогревая исходный сырьевой газ.

После теплообменника газ распределяется на последующие полки, повторяя описанную выше схему, и выходит из аппарата через штуцер, расположенный на противоположном конце реактора.

Принципиальными особенностями известной полезной модели являются [62,67]:

- простая конструкция с механической точки зрения;

- независимый доступ к каждой катализаторной секции непосредственно с уровня поверхности земли.

К существенным недостаткам рассмотренной полезной модели следует отнести возможность спекания катализаторного слоя, преимущественно в первой по ходу синтез - газа корзине из-за отсутствия теплосъема. В этом случае сокращается поступление синтез-газа в другие секции реактора и он должен быть аварийно остановлен для перегрузки катализатора, что обуславливает снижение производительности всей метанольной установки.

Для устранения указанных негативных моментов авторами предложена усовершенствованная конструкция горизонтального реактора.

Поставленная ими задача достигается тем, что цилиндрический реактор синтеза метанола с размещенными внутри корпуса катализаторными корзинами, разделенными встроенными теплообменниками или котлами, дополнен специальным блоком разделения потока синтез - газа, дистанционно управляющим его подачу по корзинам, состоящим из функционально связанных друг с другом клапанов и регистрирующих температуру датчиков, а их количество меньше числа катализаторных корзин хотя бы на единицу. Данная инновация малозатратна и позволяет нормализовать работу контактного аппарата [6,53].

На рисунке 10 показан общий вид предлагаемой полезной модели.

Реактор представляет горизонтальный сварной аппарат, изготовленный из малоуглеродистой стали SA-387.11.C12 длиной 23900 мм и диаметром 2800 мм, рассчитанный на рабочее давление 10,28 МПа.

Для оперативного дистанционного управления потоком конвертированного синтез - газа по катализаторным секциям смонтировано устройство, состоящее из датчиков температуры и клапанов, установленных в первых трех секциях аппарата с помощью штуцеров. Открытия клапанов на допустимую пропускную способность происходит при достижении максимально возможной температуры конвертированного газа, выходящего внизу катализаторных корзин.

Усовершенствованный каталитический реактор работает следующим образом:

Свежий синтез - газ поступает в конвертер через входной штуцер, достигает первой верхней полки катализатора и направляется вниз [96].

Установленный внизу аппарата датчик температуры функционально связан с работой соответствующего клапана и при достижении ее критического значения, определяемой свойствами катализатора, направляет команду клапану на требуемую степень открытия. В этом случае часть синтез - газа по байпасной линии сбрасывается в нижнюю секцию аппарата и вместе с конвертированным газом поступает во встроенный теплообменник и далее на полку второй корзины. В свою очередь уменьшение объема синтез - газа, проходящего через первую каталитическую секцию, выравнивает в ней температурный профиль и, соответственно, снижает скорость протекания побочных нежелательных реакций.

Работа управляющих клапанов по другим секциям аппарата аналогична рассмотренному примеру.

Внедрение заявленной полезной модели позволило существенно продлить срок службы катализатора синтеза метанола за счет выравнивания температурного профиля по всей длине аппарата и увеличить тем самым производительность установки.

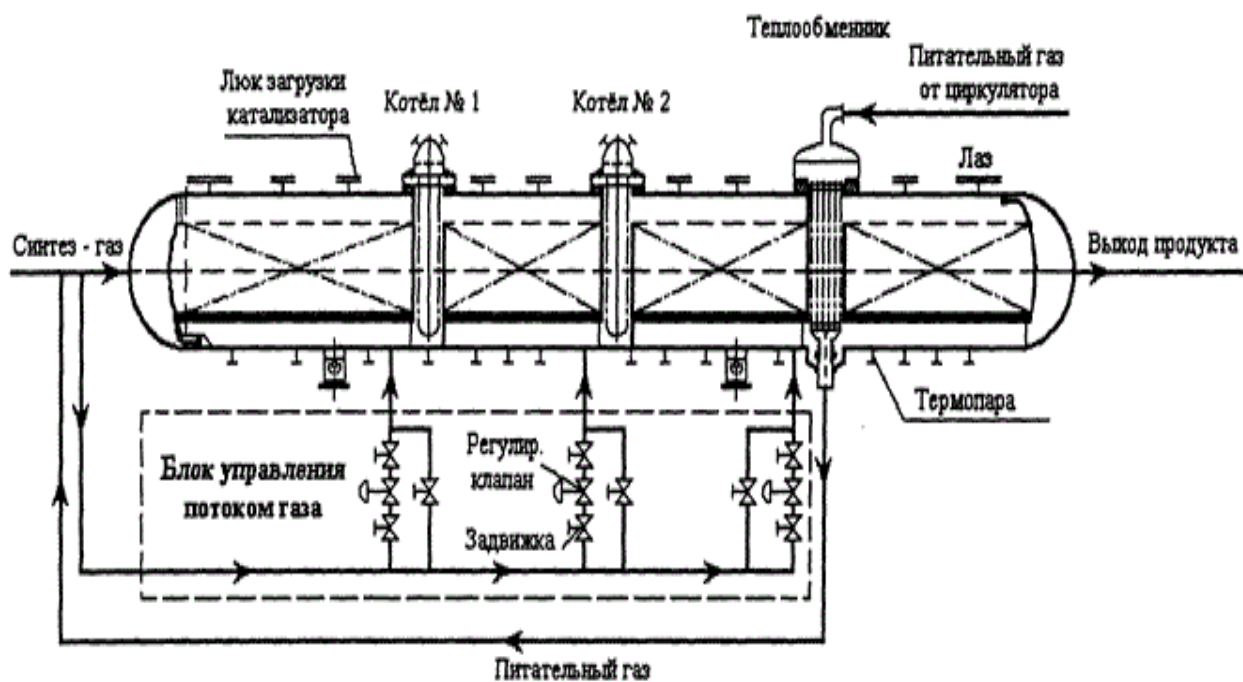


Рисунок 10 - Усовершенствованный горизонтальный реактор синтеза метанола

В то же время и данная конструкция нуждается в усовершенствовании, так как при установившемся режиме работы реактора съём метанола с единицы объема катализатора недостаточно высок.

В качестве катализатора в большинстве случаев использован медноцинковый оксидный катализатор и его изготовителем является ф. Джонсон Матти. В то же время в качестве альтернативы предлагается катализатор с датской фирмы Хальдор Топсе и Clariant (Швейцария) [6, 8].

1.4 Способы получения уксусной кислоты

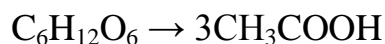
Уксусная кислота представляет собой прозрачную, бесцветную, коррозионную жидкость с острым запахом. Жидкость обычно доступна в виде ледяной уксусной кислоты с содержанием менее 1 мас.% воды и более 98% кислоты. Помимо воды, кислота содержит следы примесей, таких как ацетальдегид, окисленные вещества, железо и хлориды. В безводном твердом состоянии похожа на лед [29]. 99,8% чистая уксусная кислота (ледяная уксусная кислота), может быть синтезирована различными способами.

Существуют в основном четыре способа получения уксусной кислоты: анаэробная ферментация; прямое окисление н-бутана; окисление ацетальдегида; карбонилирование метанола.

Рассмотрим эти способы:

Анаэробная ферментация

Виды анаэробных бактерий, включая представителей рода *Clostridium* или *Acetobacterium*, могут напрямую превращать сахара в уксусную кислоту, не используя этанол в качестве промежуточного продукта. Общая химическая реакция, проводимая этими бактериями, может быть представлена как:



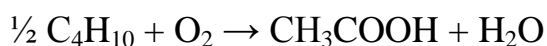
Эти ацетогенные бактерии продуцируют уксусную кислоту из одноклеточных соединений, включая метанол, монооксид углерода или смесь двуокиси углерода и водорода:



Эта способность *Clostridium* напрямую использовать сахара или производить уксусную кислоту из менее дорогостоящих материалов означает, что эти бактерии могут потенциально продуцировать уксусную кислоту более эффективно, чем этанол - окислители, такие как *Acetobacterium*. Тем не менее, *Clostridium* бактерии менее кислотоустойчивы, чем *Acetobacter*. Даже самые кислотоустойчивые штаммы *Clostridium* могут давать только до несколько процентов уксусной кислоты по сравнению со штаммами *Acetobacter*, которые могут продуцировать до 20% уксусной кислоты. В настоящее время остается более рентабельным для производства уксусной кислоты с использованием *Acetobacter*, чем для его получения с использованием *Clostridium*, и последующим концентрированием. В результате, хоть и ацетогенные бактерии известны с 1940 года, их промышленное использование по-прежнему ограничено [21].

Прямое окисление н-бутана

Использование н-бутана в качестве сырья для производства уксусной кислоты является привлекательным из-за дешевизны и низкой распространённости в химической отрасли. н - бутан – многотоннажный продукт, получаемый газовым фракционированием смесей легких углеводородных газов. Применяется в качестве компонента бытового газа (смеси пропан - бутан), заменителя фреона в наполнителях аэрозольных баллончиков. Из этого следует, что н-бутан является доступным и дешевым сырьем для производства уксусной кислоты [14].



Окисление н-бутана в жидкой фазе происходит на основе метода фирмы Chemische Werke Huls. Эту реакцию можно проводить тремя различными способами, как показано ниже [60]:

I. Некаталитическая реакция в паровой фазе при температуре от 350 до 400 °С и давлении 5-10 атм.

II. Некаталитическая реакция в жидкой фазе при 160-180 °С и давлении 45-50 атм. давление.

III. Жидкофазная гомогенная каталитическая реакция при 160-180 °С и 45-55 атм. давление.

Окисление ацетальдегида

Непрерывное окисление ацетальдегида в жидкой фазе обычно проводят с использованием воздуха или кислорода в присутствии катализатора на основе ацетата марганца. Ацетальдегид содержащая, разбавленная неочищенная кислотная реакционная смесь ацетата марганца, циркулирует вверх через окислительную колонну.



Условия реакции при использовании воздуха составляют 55-65 °С при давлении около 5 атм. Реакционную смесь отводят с верхней части дистилляционной колонны и непрерывно разбавляют целых 3 дистилляционных колонны. Затем сырую кислоту подают в верхнюю часть дистилляционной колонны, а другие летучие компоненты отводят сверху, а

остаток, содержащий ацетат марганца, удаляют на дне. Низкокипящий предшественник отводится сверху во второй колонке, а 99,6 - 99,8% чистая уксусная кислота удаляется чуть выше горизонтального теплообменного аппарата, указанного на рисунке 11.

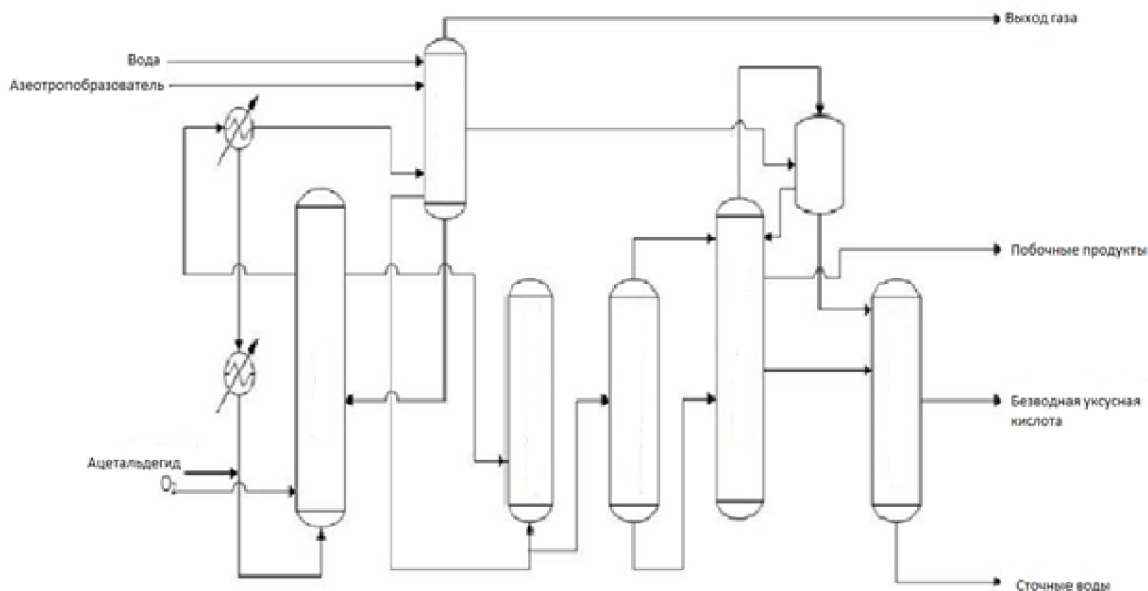
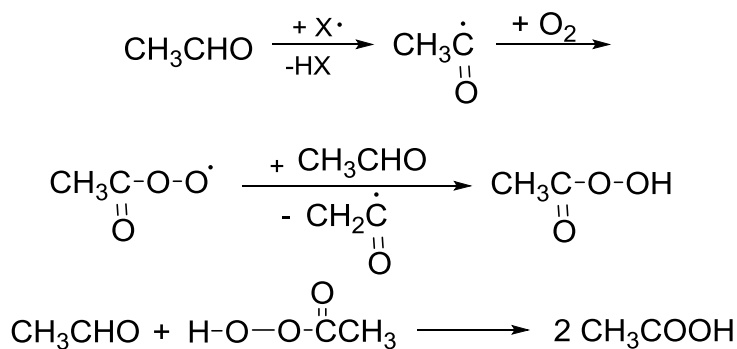


Рисунок 11 - Схема окисление ацетальдегида

В процессе Hoechst окисление обычно проводят с помощью кислорода, который непрерывно подается при 50-70 °С на опорах окисления из нержавеющей стали (пузырьковые колонны) с уксусной кислотой в качестве растворителя. Температура не менее 50 °С необходима для достижения нормального разложения перекиси и, следовательно, достаточной скорости окисления. Теплота реакции удаляется путем циркуляции окислительной смеси через систему охлаждения. Тщательный контроль температуры ограничивает окислительное разложение уксусной кислоты на муравьиную кислоту, CO₂ и небольшие количества CO и H₂O. Селективность уксусной кислоты достигает 95-97%. Помимо CO₂ и муравьиной кислоты побочные продукты включают метилацетат, метанол, метилформиат и формальдегид, которые отделяются дистилляцией.

Механизм может быть описан следующим образом [54]:



Карбонилирование метанола

Monsanto развивал процесс карбонилирования метанола над родиевым катализатором, для производства уксусной кислоты в конце шестидесятых. В котором используется катализатор родий / йодид, превращающий метанол и монооксид углерода в уксусную кислоту. В стандартных условиях реакция термодинамически стабильна,



но без катализатора, как и многие реакции карбонилирования, реакция не произойдет [25,63].

Другим способом получения уксусной кислоты является использование прямогонного бензина в качестве сырья для производства уксусной и других низших карбоновых кислот, долгое время считавшегося одним из наиболее экономичных способов производства.

1.4.1 Карбонилирование метанола, как оптимальный метод получения уксусной кислоты

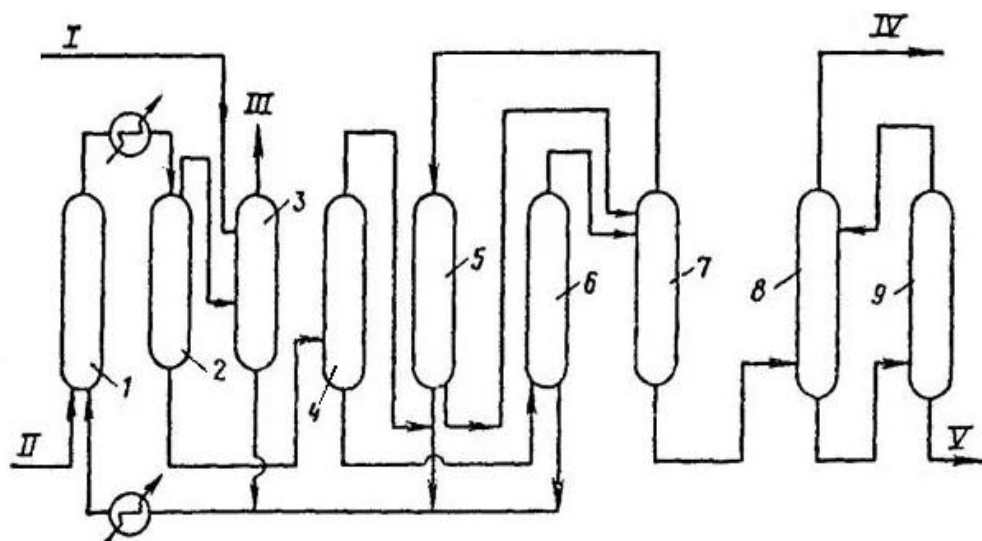
Первый коммерческий процесс карбонилирования метанола, применял кобальтовый катализатор, был разработан немецкой химической компанией BASF в 1963 году. В 1968 году был обнаружен катализатор на основе родия (цис-[Rh(CO)₂I₂]⁻), который мог эффективно функционировать при более низком давлении практически без побочных продуктов. Первый завод, использующий этот катализатор, был построен американской химической компанией Monsanto Company в 1970 году, после этого карбонилирование метанола над родиевым катализатором стало доминирующим методом

производства уксусной кислоты. В конце 1990-х годов химическая компания BP Chemicals коммерциализировала катализатор Cativa ($[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$). Этот процесс, с использованием иридиевого катализатора, более экологичен и более эффективен и в значительной степени вытеснил процесс Monsanto, на тех же производственных предприятиях [13]. Однако большинство производств на сегодняшний день используют родиевый катализатор, не смотря на повышенную селективность иридиевого катализатора, из-за дороговизны катализатора Cativa.

Уксусная кислота важный оптовый химикат, с емкостью годового производства мира 7 млн. тонн. Основное использование (около 40%) уксусной кислоты в изготовлении ацетата винила, большого использования в индустрии полимера.

1.4.1.1 Процесс фирмы «BASF»

Реакция карбонилирования метанола была открыта учеными фирмы BASF в 1913 году. В 1960 году эта компания запустила первый завод по производству уксусной кислоты с использованием этого метода. Катализатором превращения был йодид кобальта. Метод заключался в барботировании окиси углерода через смесь реагентов. Выход уксусной кислоты составил 90% для метанола и 70% для CO. Одна из установок была построена в Гейсмаре (шт. Луизиана) и долгое время оставалась единственным процессом BASF в Соединенных Штатах [23].

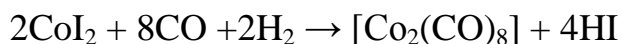


1 - реактор; 2 - сепаратор высокого давления; 3 - скруббер; 4 - дегазатор; 5 - сепаратор низкого давления; 6 - колонна для отделения катализатора; 7 - водоразделительная колонна; 8, 9 - ректификационные колонны. Поток: I - метанол; II - CO; III - абгаз; IV - уксусная кислота; V - побочные продукты

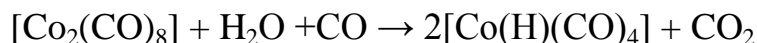
Рисунок - 12 Основная технологическая схема карбонилирования метанола по методике фирмы «BASF»

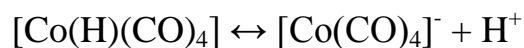
Синтез проводят при 250 °С и 70-75 МПа. Реакционную смесь из колонны синтеза сначала подают в сепаратор 2 высокого давления, а затем в сепаратор 3 низкого давления. Непрореагировавший монооксид углерода из сепаратора 3 возвращается в процесс. Жидкие продукты затем отделяются в колонне 4 от катализатора и направляются в ректификационную колонну 5. Раствор катализатора возвращается в колонну синтеза [73,95]. Непрореагировавший метанол берется из верхней части колонны 5, и неочищенная кислота подается в колонну 6, где извлекается уксусная кислота.

В производстве BASF катализатором является $[\text{Co}_2(\text{OH})_8]$, который получают *in situ* из иодида кобальта (II):

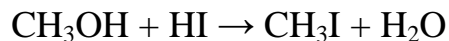


Карбонил образуется в реакционной системе и активируется в виде комплекса $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$:

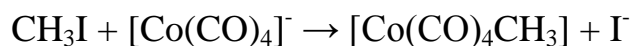




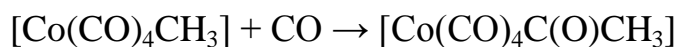
На первой стадии исходный метанол взаимодействует с йодом, который является побочным продуктом синтеза карбонила, с образованием йодметана:



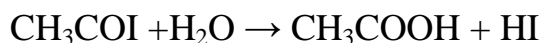
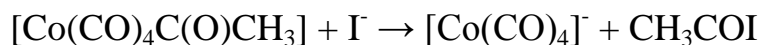
Йодометан взаимодействует с карбонилом:



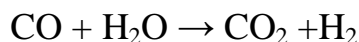
Затем проводят карбонилирование, которое приводит к сложному ацилкарбонильному промежуточному соединению:



Под действием йодид-ионов комплекс разлагается, выделяя катализатор и ацетилийодид, который гидролизует до уксусной кислоты:



Побочными продуктами в этом цикле являются метан, этанал, этанол, пропионовая кислота, алкилацетаты, 2-этилбутан-1-ол. Около 2,5% метанола превращается в метан, а 4,5% - в жидкие побочные продукты. 10% окись углерода окисляется до двуокиси:

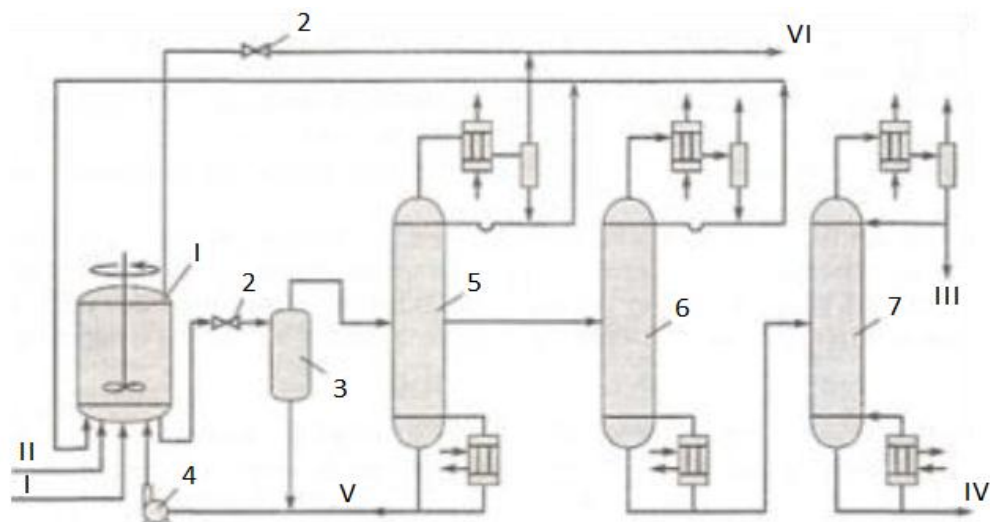


Данный метод является лишь началом открытия производства уксусной кислоты методом карбонилирования [69].

1.4.1.2 Процесс фирмы «Monsanto»

В 1960 году запущен первый завод по производству синтетической уксусной кислоты путем каталитического карбонилирования метанола. В настоящее время этот процесс широко известен под названием «Процесс производства монсантоуксусной кислоты» и является основным коммерческим методом получения уксусной кислоты. Используется

родиевый катализатор, который проводит реакцию при давлении 3-6 МПа и 150-200 °С. Процесс обеспечивает селективность по метанолу более 99%.

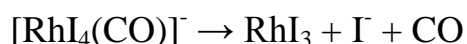


1 - реактор; 2 - редукционный клапан; 3 - сепаратор; 4 - насос; 5-7 - ректификационные колонны; I - CO; II - метанол; III - товарная уксусная кислота; IV - тяжелокипящая фракция; V - раствор, обогащенный каталитическим комплексом; VI - газы сдвухи

Рисунок 13 - Основная технологическая схема карбонилирования метанола по методике фирмы «Monsanto»

Реакция карбонилирования протекает в реакторе с мешалкой 1. Жидкость удаляется из реактора через редукционный клапан 2. Затем она поступает в адиабатический сепаратор 3, где находятся легкие компоненты: метилацетат, йодистый метил, вода и продукт уксусной кислоты разделяют на паровую фазу. Они транспортируются в дистиллиционную установку для дальнейшей очистки. Оставшаяся жидкость, которая содержит растворенный катализатор, возвращается в реактор 1. Поток пара из сепаратора 3 поступает в ректификационную колонну 5. Это первичное разделение смеси на три фракции. Метилиодид, гетероазеотроп с водой, метанолом, HI производится в виде дистиллята. Сырая уксусная кислота выбрасывается вместе. Нижний продукт колонны 5, содержащий метилацетат, уксусную кислоту и растворенный в них катализатор, объединяется с потоком жидкости из сепаратора 3 и возвращается в реактор 1 насосом 4.

Неконденсируемые продукты дистилляции из колонны 5, а также часть паровой фазы из реактора 1 удаляются, чтобы предотвратить накопление инертных веществ в системе. Основным недостатком технологии карбонилирования метанола на родиевом катализаторе это нестабильность катализатора из-за недостатка CO, особенно в сепараторе 3. Здесь потеря CO из комплексов родия может привести к образованию неактивной формы, такой как $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_4]^-$ и, в конечном итоге, потери родия в виде нерастворимого RhI_3 :



Условия реакции должны поддерживаться в определенных пределах для предотвращения осаждения катализатора, минимальное парциальное давление CO. Для предотвращения осаждения катализатора необходимы высокие концентрации воды. Такие условия создают предел производительности, поскольку подсистема дистилляции должна удалять всю воду из продукта уксусной кислоты для повторного использования в реакторе. Воду дозируют в реактор для обеспечения ее постоянной концентрации. Для организации использования воды используется сушильная колонна с уксусной кислотой. Колонна 7 предназначена для очистки уксусной кислоты от тяжелых примесных компонентов, в основном пропионовой кислоты.

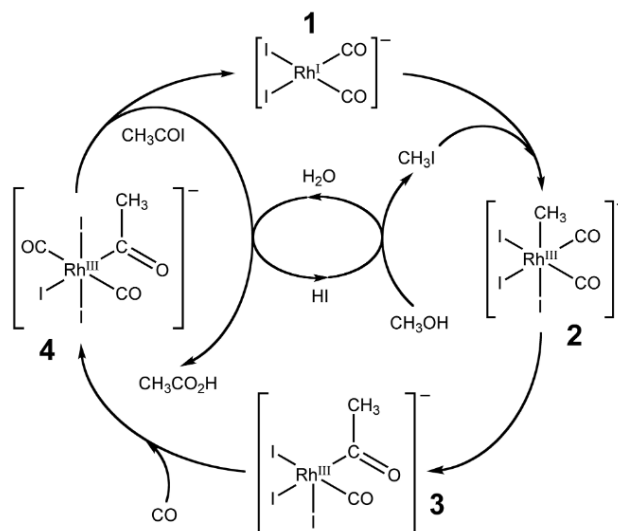
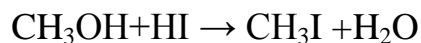


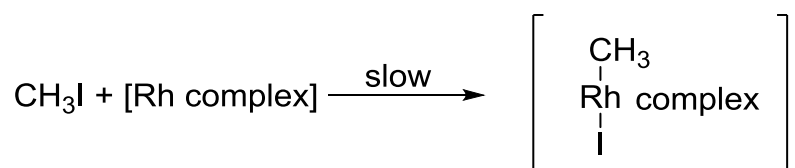
Рисунок 14 - Каталитический цикл метода «Monsanto»

Все результаты кинетики могут быть рационализированы, если предположить, что реакция протекает ступенчато [90].

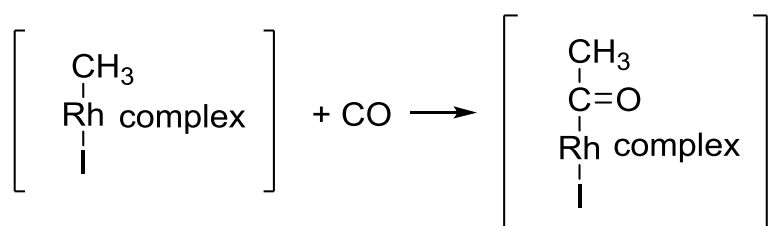
Начальная стадия каталитического цикла состоит в быстрой конверсии метанола в метилиодид:



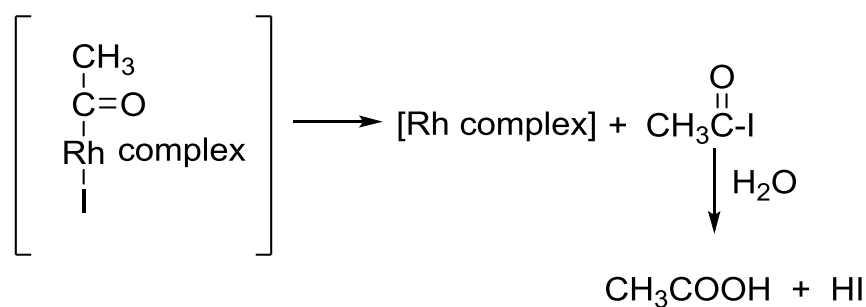
Затем происходит окислительное присоединение метилиодида к комплексу Rh. Это приводит к образованию шестикоординационного комплекса алкил-родия [78].



Далее быстро вводится монооксид углерода. Комплекс ацил-родия в соединении с родий-алкил-ацил-родия образует комплекс. Сопровождается последовательной или одновременной заменой CO в координационной сфере родия.



Затем комплекс ацил-родия реагирует с образованием уксусной кислоты и регенерацией исходного комплекса родия. Для описания этого этапа есть несколько различных режимов реакции. К ним относятся прямой гидролиз комплекса ацил-родия водой, сольволиз этого комплекса или редуцированное удаление ацетиодида из комплекса с последующим немедленным гидролизом ацетиодида с получением уксусной кислоты, и исходным комплексом родия и HI. Из этих способов последний, оказался наилучшим:



В соответствии с этой схемой роль комплексов родия тройная, состоящая из стадии окислительного присоединения, определяющей скорость, которая приводит к введению метильной группы в координационную сферу и две быстрые последующие стадии, включающие в себя, постепенное восстановление. Такая последовательность приводит к установлению каталитического цикла [61]. Этот многоступенчатый процесс происходит со степенью селективности, что хорошо даже для гомогенной каталитической реакции. В последней реакции, может быть получен гетерогенный аналог гомогенного катализатора и кинетика карбонилирования метанола идентична для твердого поддерживаемого комплекса родия и гомогенных жидкофазных каталитических систем. Это говорит о том, что, несмотря на очевидные физические различия между этими катализаторами, подобный механизм реакции является эффективным.

1.4.1.3 Процесс фирмы «Cativa»

В 1996 году компания BP Chemicals внедрила метод «Cativa» с использованием катализатора на основе Ir с более высокими скоростями при низком содержании воды. Выдерживали давление 3-4 МПа, при температуре 150-180 °С, что обеспечивало высокую селективность 99% (по метанолу).

Из-за привлекательной разницы в цене между родием и иридием, существующей в 1990 году [65], British Petroleum (BP) попыталась создать новый катализатор.

Предварительные данные исследований показали высокую стабильность иридиевого катализатора при низких концентрациях воды.

Кроме того, комплексы иридия имели более высокую стабильность при повышенных температурах и недостатке CO, а также более высокую растворимость в реакционной массе. Каталитический цикл иридия аналогичен циклу родия, но имеет фундаментальные отличия:

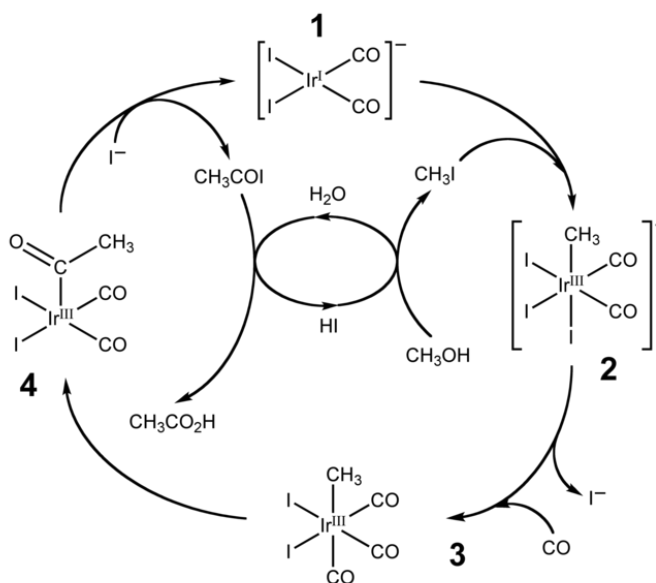
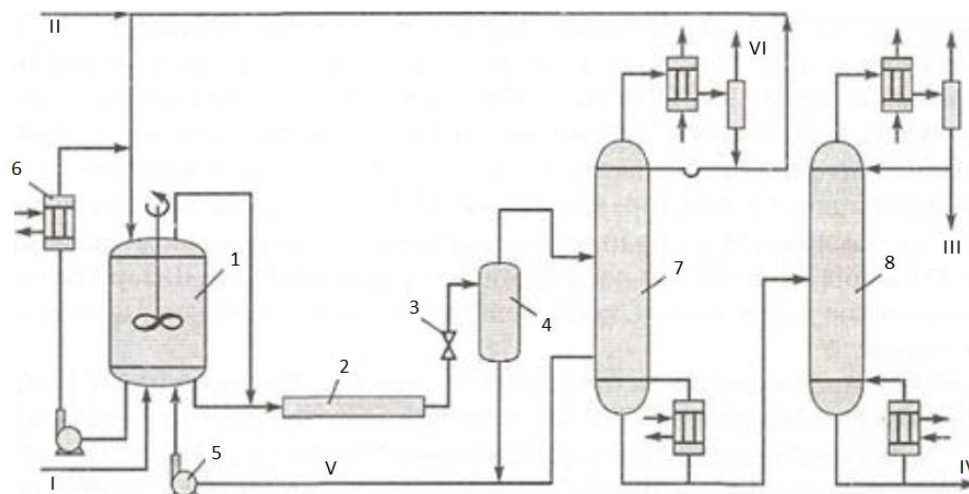


Рисунок 15 - Каталитический цикл метода «Cativa»

В частности, исследования показали, что окислительное добавление йодистого метила к иридиевому центру происходит быстрее. Самая медленная стадия в цикле - это последующая миграция CO с образованием иридий-ацильного комплекса, которая включает удаление йодид-иона и координацию дополнительных молекул CO.

Для родиевой системы скорость реакции карбонилирования зависит только от концентрации родия и йодистого метила. Однако в случае системы с иридием ситуация более сложная [75,89].



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 сдвuki

Рисунок 16 - Основная технологическая схема карбонилирования метанола по методике фирмы «Cativa»

Опыт перевода производства с технологии Monsanto на технологию Cativa показывает, что потребление пара уменьшается на 30%, а использование CO увеличивается с 85% до > 94%.

Метанол подается в реактор 1 сверху, CO - снизу. Перемешивание обеспечивается мешалкой. Затем после понижения давления клапаном 3 парожидкостная смесь поступает в парожидкостный сепаратор 4. Затем парогазовая смесь подается в дистилляционную сепарацию, и жидкая фаза обогащается. Каталитический комплекс возвращается в реактор 1. Выделение товарной уксусной кислоты обеспечивается дистилляционными колоннами 7 и 8. В колонне 7 низкокипящие компоненты системы разделяются в виде дистиллята (HI, CH₃OH, CH₃I, H₂O). Уксусная кислота с тяжелыми кипящими примесями берется в качестве нижнего продукта.

В основном, раствор, обогащенный каталитическим комплексом, собирается. Возвращается в реактор. Дистиллят колонны 7 делится на паровую и жидкую фазы. Жидкость возвращается в реактор, а парогазовая

смесь (в основном CO, H₂; органический пар) направляется на санитарную очистку и каталитическое дожигание. Окончательная очистка уксусной кислоты происходит в колонке 8.

Технология карбонилирования метанола в уксусную кислоту носит одностадийный характер и представляет собой непрерывный процесс [86, 88]. Дополнительная рециркуляция воды при использовании родиевой каталитической системы обусловлена требованиями к составу каталитического раствора и определяется стабильностью и реакционной способностью карбонильных комплексов. Сырье, окись углерода и метанол, дешево и доступно. По данным литературы существует возможность создания установок большой удельной мощности [87]. В то же время производительность установок ограничивается не структурными особенностями, не кинетическими или термодинамическими ограничениями, а необходимостью продукта и наличием местных источников окиси углерода.

1.4.2 Производство и потребление уксусной кислоты

Уксусная кислота является важным продуктом, используемым в химической промышленности, имеет около 9 миллионов тонн мирового спроса в год. Основное применение этого химиката в изготовлении сортированных эстеров ацетата, фунгисида, органических смесей, органических растворителей и подготовки фармацевтической продукции, ацетата целлюлозы, духов и синтетических волокон. Уксусная кислота (CH₃COOH), имеет [56]:

- острый запах;
- едкий вкус;
- пагубные жгучие свойства.

Содержится в воде океана, рассолах месторождения нефти, дожде, и в сточных водах химических предприятий. Она занимает центральное место во

всех биологических энергетических путях. Ферментация фруктовых и овощных соков дает 2-12% растворов уксусной кислоты, обычно называемых пищевым уксусом. Любой сахаросодержащий сок может быть преобразован бактериальными или грибковыми процессами для разбавления уксусной кислоты. Теофраст (272-287 до н.э.) изучал использование уксусной кислоты для получения белого свинца, а Андреас Либавиус (1540-1600 гг. н.э.) отличал свойства уксуса от свойств ледяной уксусной кислоты, полученной сухой перегонкой ацетата меди или аналогичных ацетатов тяжелых металлов. Лавуазье полагал, что он может отличить уксусную кислоту от ацетатной кислоты, гипотетической кислоты уксуса, которая, как он думал, была преобразована в уксусную кислоту путем окисления [26].

Так же используется при производстве винилацетата и уксусного ангидрида. Ацетат винила используется для производства смолы эмульсии латекса для красок, прилипателей, бумажных покрытий. Уксусный ангидрид используется при производстве ацетатных волокон целлюлозы, кудельного фильтра сигареты, и целлюлозных пластмасс.

Исследование рынка ледяной уксусной кислоты выявило большой разрыв между ее спросом и предложением. Производство уксусной кислоты является проблемой в глобальном масштабе, но последние данные показывают снижение производственных мощностей во всем мире. Большая часть уксусной кислоты, производимой в Азии, потребляется внутри страны, а избыток импортируется.

На рисунках представлены спрос и поставка уксусной кислоты в мире с учетом сравнительных данных за 2013-2016 года.

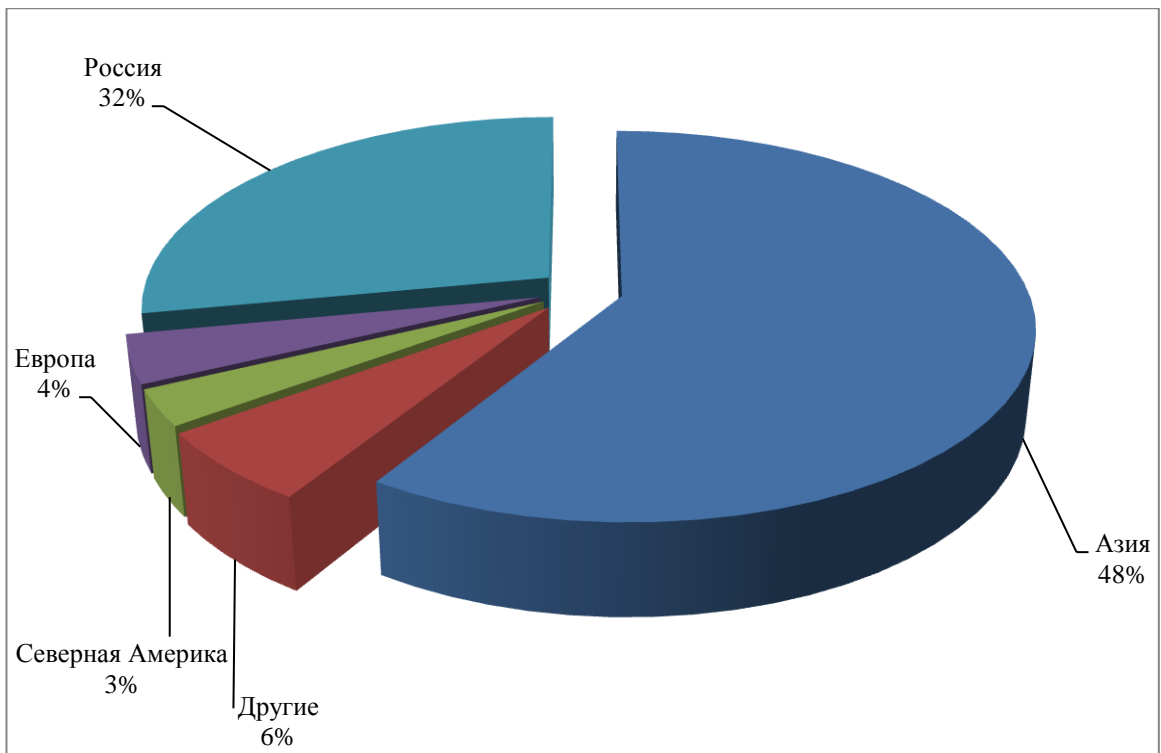


Рисунок - 17 Глобальный спрос на уксусную кислоту в мире

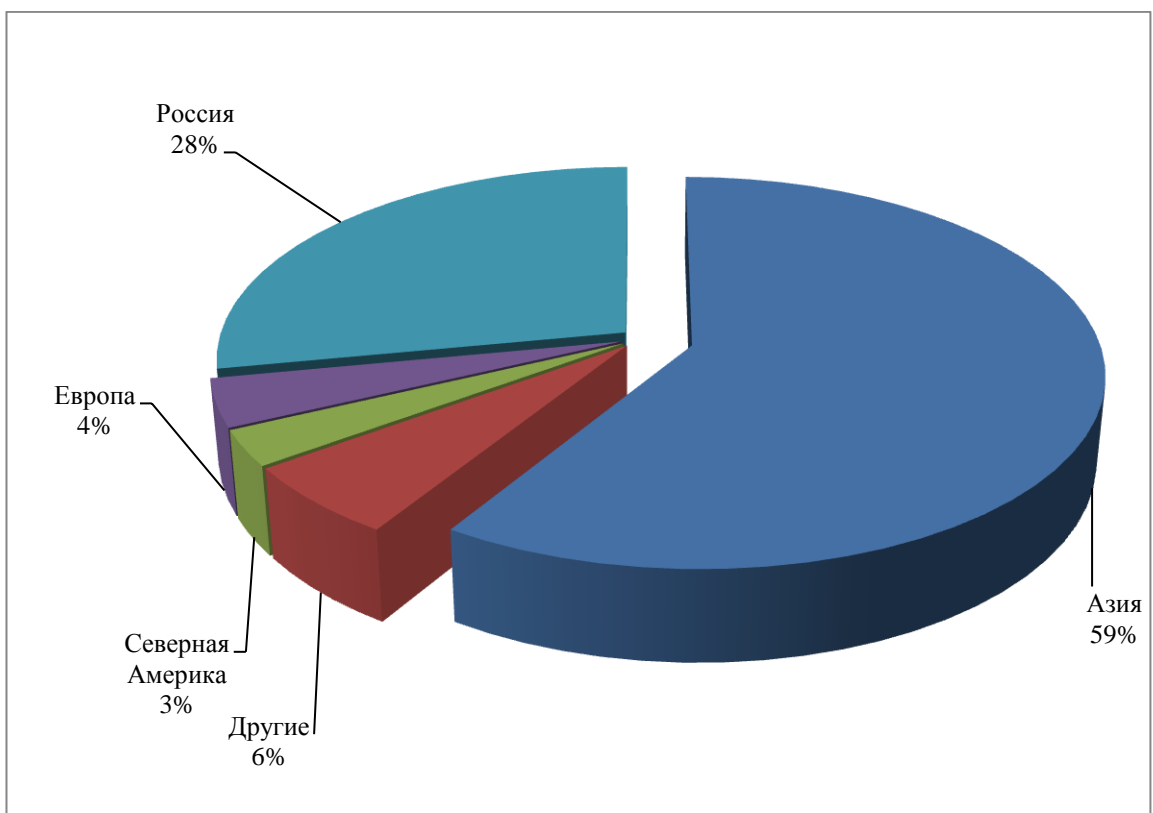


Рисунок - 18 Поставка уксусной кислоты в мире

Сравнение количества спроса и предложения с данными за 2016 год подтверждает тот факт, что при спросе в 32% российские производители в состоянии поставлять только 28%. Остальная часть спроса импортируется от производителей с других континентов.

Основное применение уксусной кислоты в производстве следующих продуктов [1,34]:

Уксусный ангидрид

Уксусный ангидрид очень разносторонний продукт. Это часть производства ацетата целлюлозы волокна, пластмассы, винил ацетатного мономера и т. д. Фармацевтическая промышленность использует уксусный ангидрид как агент обезвоживания. Индустрия краски также использует ее при производстве краски. Ордонансы фабрик используют его при изготовлении взрывчатых веществ. Аспирин, парацетамол и другие антибиотики также с помощью уксусного ангидрида.

Ацетат винила

Ацетат винила основное сырье для полиацетата винила и полиалкоголя винила. Ацетат целлюлозы: ацетат целлюлозы важный состав термопласта и волокон. Текстильная промышленность использует ацетат целлюлозы широко для продукции ацетатного волокна целлюлозы.

Уксусная кислота

Уксусная кислота используется широко в изготовлении гербицидов, предохранителей, глицина. В основном она используется в производстве карбоксиметилцеллюлозы, является клеей, используется при бурении нефти.

Очищенная

Уксусная кислота находит применение при изготовлении РГА в качестве растворителя. РГА является альтернативным сырьем для производства полиэфирных волокон вместо диметилтерефталата.

Пищевая добавка

Уксусная кислота широко используется в виде уксуса в качестве пищевой добавки. В качестве уксуса его используют для консервации пищи, а также для придания кислого вкуса определенным препаратам [31].

1.5 Выводы по разделу 1

Опираясь на экологическую обстановку в настоящее время, необходимо сокращать выбросы в атмосферу, в связи с этим было предложено внедрить в технологический процесс в качестве сырьевого компонента диоксид углерода, являющийся парниковым газом. Спрос на уксусную кислоту из года в год увеличивается, она является базовым крупнотоннажным продуктом органического синтеза.

1. Наиболее перспективным способом осуществления конверсии метана является сочетание процессов паровой и углекислотной конверсии метана. Добавка диоксида углерода позволяет изменять соотношения исходных веществ и получать на выходе нужное количество синтез - газа, который уменьшает затраты при производстве уксусной кислоты.

2. Производство уксусной кислоты методом карбонилирования метанола стало технологией выбора на мировом рынке, таким методом получают около 75% всей уксусной кислоты в мире. Сравнительный анализ методов карбонилирования метанола показал, что жесткие условия проведения процесса фирмой «BASF» являются существенным недостатком, ограничивающим его широкое промышленное применение. Поэтому выявленная фирмой «Monsanto» способность родиевых соединений катализировать реакцию карбонилирования метанола имеет важное практическое значение.

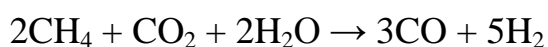
2 Технологии получения уксусной кислоты

2.1 Пароуглекислотная конверсия метана как способ получения синтез - газа заданного состава

Такой метод сочетает в себе такие реакции, как окисление метана с кислородом и пароуглекислотную конверсию метана. Комбинация нескольких типов конверсий позволяет повысить эффективность использования сырья, а также увеличить состав синтез-газа. Когда добавляется диоксид углерода, можно изменять соотношение компонентов получаемого синтез-газа в соответствии с составом, необходимым для дальнейшего использования, тем самым уменьшая проявление парникового эффекта.

В России распространенным методом является хорошо известный процесс производства окиси углерода путем паровой конверсии метана, в результате чего получается синтез-газ с содержанием H_2/CO 3-7 [2,55]. Соотношение этого состава обусловлено добавлением монооксида углерода к углеводородному сырью. Важным преимуществом является анаэробность процесса, который требует отдельного производства кислорода, что влечет за собой увеличение затрат.

В случае синтеза уксусной кислоты соотношение H_2/CO составляет 1,5, если CH_4/CO_2 равно 2, в соответствии с реакцией:



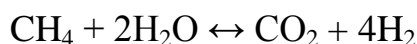
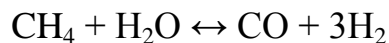
Условия протекания реакции должны соответствовать требованиям:

- отсутствие коксообразования;
- остаточное содержание CH_4/CO_2 в продукте не должно превышать 7-8%.

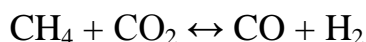
Для сохранения активности и стабильности катализатора не должно происходить коксообразование, оно способствует блокировке активных центров и уменьшению каталитической активности. Газообразными продуктами в конверсии диоксида углерода являются отложения водорода, монооксида углерода, диоксида углерода, воды, метана и твердого углерода.

Реакция парокислотного риформинга метана на катализаторах Ni, Co, Rh, Ru и Pt, способствуют образованию кокса. [66, 79.81.82]. Реакции, происходящие во время паровой конверсии метана в углекислоту, могут быть представлены следующими уравнениями:

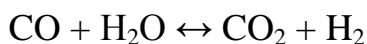
Паровой реформинг метана:



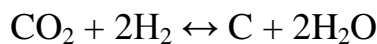
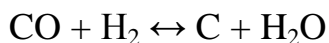
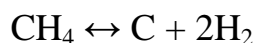
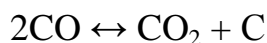
Углекислотный реформинг метана:



Реакция водяного сдвига:



Реакции коксообразования:



Равновесный состав смеси получен в ходе парокислотной реакции, при давлении 20 атм., указанный на рисунке 19. Необходимый состав синтез - газа для синтеза уксусной кислоты получен при температурах 870-890 °С. Вероятность образования отложений кокса составляет 6,3–8,5%, в этих условиях количество метана составляет 12,2–13,7. %, а содержание CO₂ не более 5%. Значение каждой из реакций в процессе коксообразования показано на рисунке 20. При температуре 850–900 °С образуется много отложений углерода вследствие диспропорционирования оксида углерода.

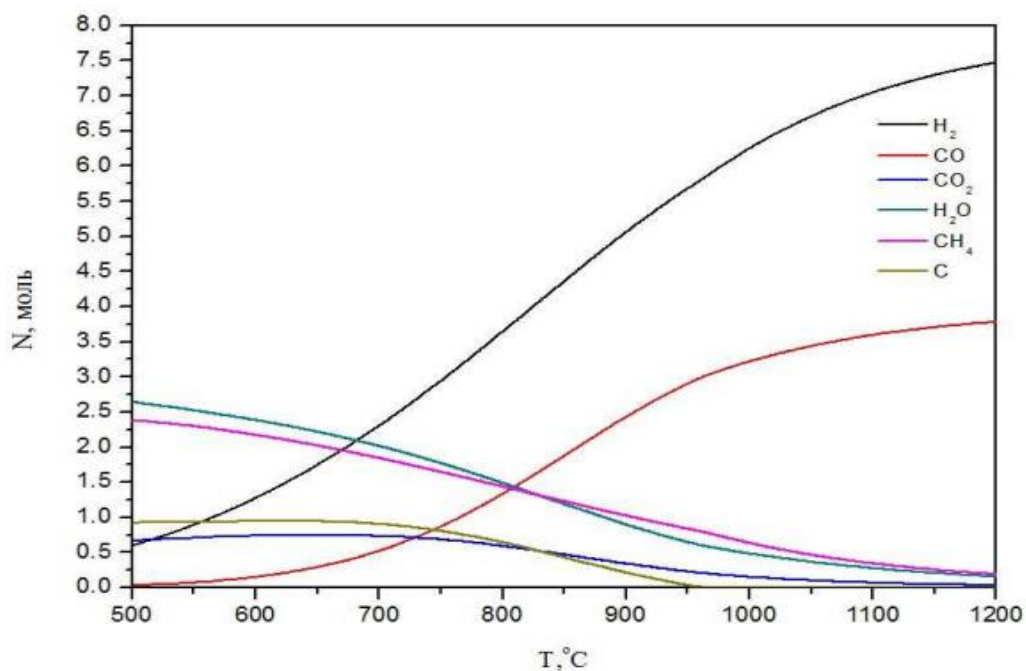


Рисунок 19 - Равновесный состав смеси, получаемый в процессе пароуглекислотной конверсии метана ($\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{H}_2\text{O}=3:1:2$, $p=20$ атм.)

Вклад реакции коксообразования незначителен, и углерод при температуре выше 600 °C. Уменьшение примесей и отсутствие образования кокса во время реакции может быть достигнуто путем изменения соотношений CO_2/CH_4 и $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ в исходной смеси.

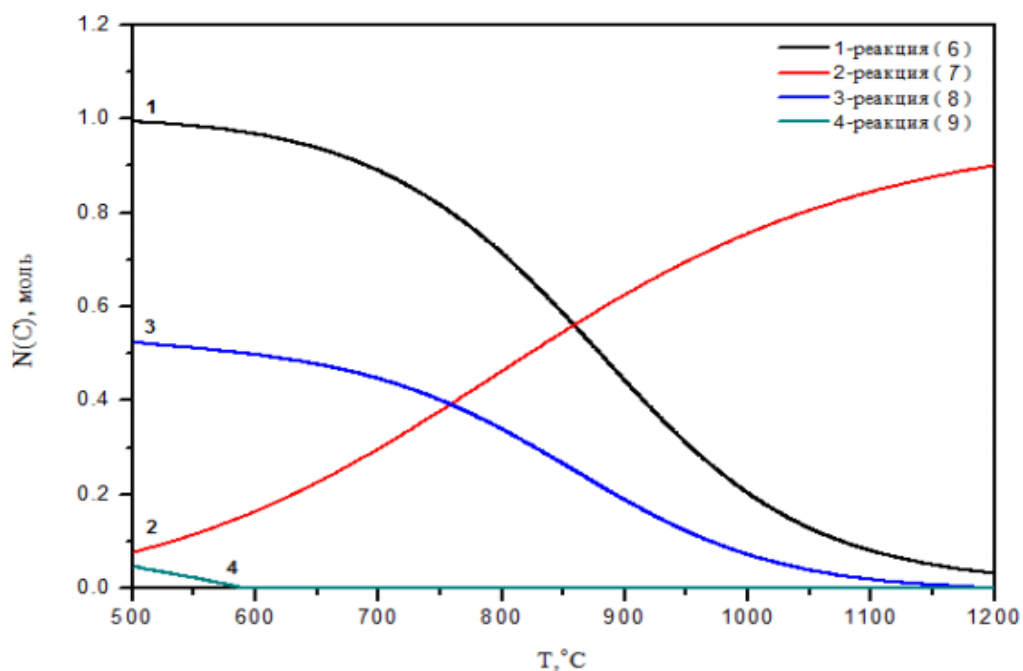


Рисунок 20 - Вклад различных реакций в коксообразование при давлении 20 атм

Для этого были рассчитаны зависимости кокса, метана и углекислого газа в синтез - газе и модуля синтез - газа от молярных пропорций CO_2/CH_4 и $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ в исходной консистенции при всех возможных температурах. Образование кокса определяется как отношение мольной доли углерода в коксе к общему количеству молей углерода в системе. Содержание метана и углекислого газа в синтез - газе рассчитывается без учета водяного пара. Точки на графиках классифицируются как пара чисел (x,y), где x – мольное соответствие CO_2/CH_4 в начальной консистенции, а y – мольное соответствие $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$. Рисунок 21 показывает зависимости, протекающие при давлении 20 атм и температурах 700 - 1000 °С.

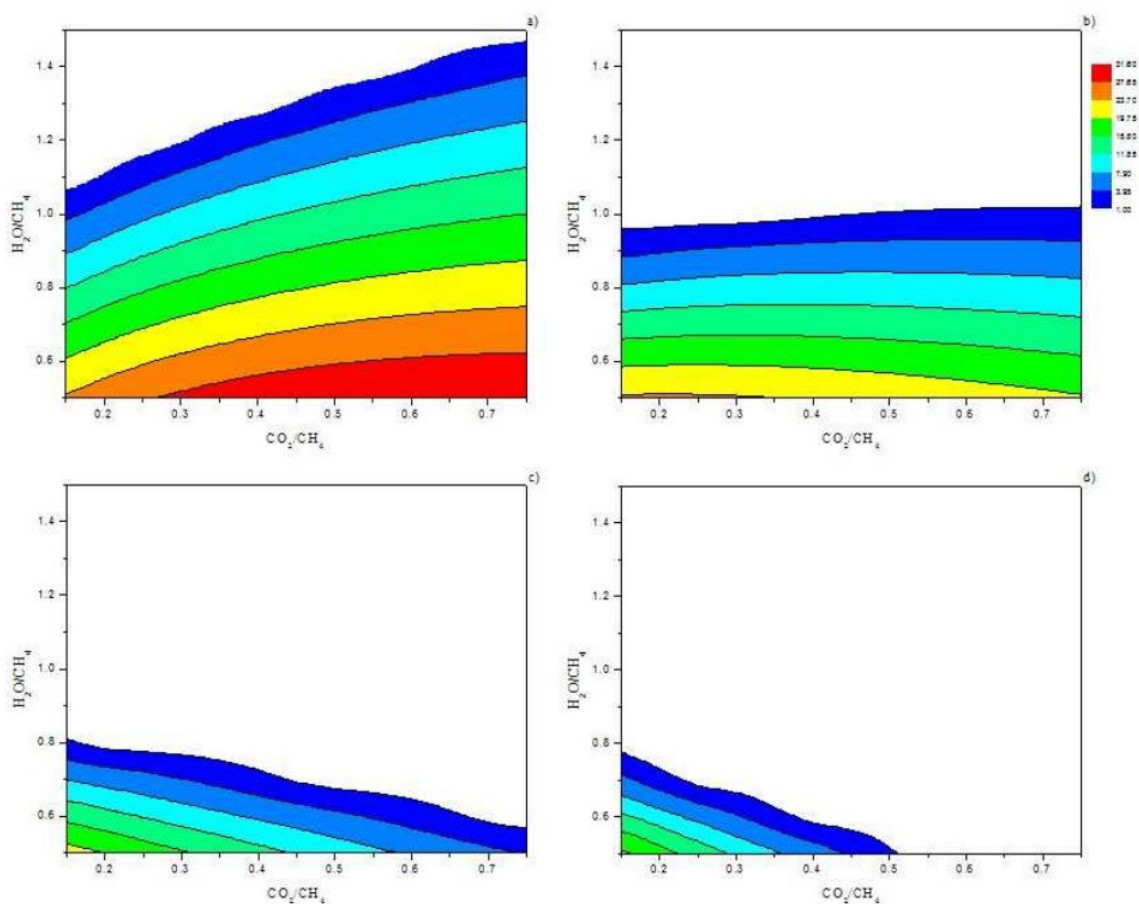


Рисунок 21 - Зависимость содержания кокса (%) от молярных соотношений CO_2/CH_4 и $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ при давлении 20 атм и температурах 700 °С (a), 800 °С(b), 900 °С (c) и 1000 °С (d).

Данные результаты отображают зависимость коксообразования от температуры. При температуре 700 °С во всем спектре молярных пропорций соотношений CO_2/CH_4 и $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ содержание модуля 2.1-2.2 не достигается.

При переходе к самым высоким температурам, принимая во внимание ограничения, налагаемые развитием коксообразования, диапазон молярных пропорций CO_2/CH_4 и $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$, для которых модуль синтез - газа равен 2.1-2.2, ограничен надлежащим четырехугольником. Для температуры 800 °С - четырехугольник (0.46,1.05; 0.52,1.1; 0.65,1.5; 0.74,1.5), для 900°С - (0.25,0.79; 0.3,0.83; 0.48,1.5; 0.55,1.5) и для 1000°С - (0.22,0.75; 0.26,0.71; 0.4,1.5; 0.49,1.5). Следовательно, при повышении температуры подходящее молярное соотношение CO_2/CH_4 сдвигается в сторону невысоких значений.

Области, надлежащие наибольшей степени конверсии начальных реагентов при отсутствии коксообразования, характеризуются надлежащими координатами: 800 °С - (0.53,1.22; 0.57,1.18; 0.66,1.32; 0.61,1.4), 900°С - (0.35,1.1; 0.4,1.05; 0.49,1.3; 0.45,1.4), 1000°С - (0.26,0.95; 0.31,0.9; 0.42,1.23; 0.36,1.38). С повышением значений температуры соответственно уменьшается и процент коксообразования. Следовательно, были подобраны интервалы соотношений $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$, указанные в таблице 4.

Таблица 4 - Оптимизированные диапазоны молярных соотношений $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ для процесса парокислотной конверсии метана

T, °C	p, атм	$\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$
1	2	3
800	1	1/0.28-0.45/0.75-1.13
	5	1/0.42-0.53/1.05-1.3
	10	1/0.45-0.67/1.00-1.45
	15	1/0.45-0.59/1.05-1.35
	20	1/0.53-0.66/1.18-1.4
	40	1/0.57-0.75/1.22-1.50
900	1	1/0.27-0.37/0.75-1.04
	5	1/0.25-0.4/0.8-1.18
	10	1/0.32-0.53/0.95-1.34
	15	1/0.35-0.55/1.00-1.35
	20	1/0.35-0.49/1.05-1.4
	40	1/0.32-0.55/0.95-1.5

Продолжение таблицы 5

1	2	3
1000	1	1/0.27-0.33/0.7-0.91
	5	1/0.26-0.36/0.8-1.05
	10	1/0.25-0.4/0.8-1.17
	15	1/0.31-0.39/0.93-1.25
	20	1/0.26-0.42/0.9-1.38
	40	1/0.36-0.43/1.15-1.3

Полученные оптимизированные мольные соотношения для процесса парокислотной конверсии метана и соответствующие им параметры синтез - газа указаны в таблице 5.

Таблица 5 - Оптимизированные мольные соотношения $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ для процесса парокислотной конверсии метана и соответствующие им параметры синтез-газа

T, °C	p, атм	$\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$	CO_2 , %	CH_4 , %	H_2/CO	ΔH , ккал/моль
800	1	1/0.31/0.83	1.68	1.46	2.18	52.81
	5	1/0.42/1.03	6.08	5.85	2.19	44.22
	10	1/0.49/1.14	9.43	9.62	2.18	37.95
	15	1/0.54/1.23	11.95	12.12	2.19	34.15
	20	1/0.58/1.30	13.96	14.00	2.19	31.48
	40	1/0.67/1.45	19.13	19.04	2.18	25.08
900	1	1/0.27/0.78	0.46	0.53	2.18	54.93
	5	1/0.32/0.91	2.16	2.17	2.18	51.41
	10	1/0.36/1.03	3.81	3.90	2.18	47.93
	15	1/0.40/1.14	5.31	5.18	2.19	45.49
	20	1/0.43/1.22	6.51	6.35	2.18	43.38
	40	1/0.51/1.44	10.12	9.89	2.18	37.50
1000	1	1/0.26/0.76	0.15	0.2	2.18	55.58
	5	1/0.28/0.84	0.84	0.82	2.19	54.21
	10	1/0.30/0.91	1.53	1.62	2.18	52.52
	15	1/0.32/0.99	2.24	2.24	2.18	51.23
	20	1/0.34/1.07	2.93	2.75	2.18	50.16
	40	1/0.39/1.27	4.95	4.81	2.19	46.16

Расчет нужных мольных соотношений проводили методом минимизации энергии Гиббса [68].

Точность и чистота расчетов, полученных экспериментальным методом, проводились при давлении 5 атм. Повышение давления требует использование высокомеханического оборудования, а также способствует

коксованию в нижних слоях каталитического слоя, где реакция с поглощением тепла является наиболее интенсивной.

Был использован катализатор ГИАП-19, который применяется в промышленных процессах с составом оксида никеля, кальция на основе алюминия. Пример эксперимента включал систему потока. Трубка была установлена в однозонную электрическую печь. Измельченный катализатор помещали в верхнюю часть трубки. Смесь газов вошла в верхнюю часть трубки с нанесенным катализатором.

В данном опыте происходила сильная эндотермическая реакция, температуры в зонах каталитического слоя были различны. Максимальная температура верхней точки каталитического слоя составляла 900 °С, а диапазон температур находился в пределах 700 - 900 °С. Полученные результаты указаны в таблице 6.

Таблица 6 - Сравнение экспериментальных данных с параметрами процесса пароуглекислотной конверсии метана в условиях термодинамического равновесия при 900 °С

Сырьевой состав CH ₄ /CO ₂ /H ₂ O	Содержание метана в синтез-газе CH ₄ , %		К CH ₄ , %		Содержание диоксида углерода в синтез-газе CO ₂ , %		К CO ₂ , %		Модуль синтез-газа H ₂ /CO	
	Эксп.	Расч.	Эксп.	Расч.	Эксп.	Расч.	Эксп.	Расч.	Эксп.	Расч.
1.0/1.5/2.0	4.47	0.09	77.9	99.5	29.75	21.08	28.0	46.8	1.34	1.06
1.0/1.5/1.5	5.83	0.16	74.4	99.3	25.21	16.03	27.5	49.4	1.54	1.29
1.0/1.5/1.0	7.55	0.28	69.7	98.7	19.25	11.00	23.9	51.0	2.04	1.64
1.0/1.5/0.5	10.22	0.53	64.6	97.8	13.17	6.34	8.2	46.8	2.79	2.23
1.0/1.5/0.0	13.15	1.12	60.1	95.6	7.08	2.53	0.0	-	4.97	3.47
1.0/1.3/2.0	4.53	0.11	78.2	99.5	28.83	20.24	31.5	49.0	1.20	1.01
1.0/1.3/1.5	5.73	0.18	75.0	99.1	23.93	15.11	31.5	52.9	1.43	1.22
1.0/1.3/1.0	7.95	0.34	70.2	98.4	18.96	10.05	28.6	55.8	1.72	1.55
1.0/1.3/0.5	10.19	0.70	65.5	97.1	12.01	5.42	18.9	55.2	2.45	2.11
1.0/1.3/0.0	13.93	1.75	58.5	93.2	5.37	1.82	0.00	-	4.50	3.32
1.0/1.1/2.0	3.13	0.12	85.6	99.4	30.38	19.32	31.2	52.4	1.02	0.95

Продолжение таблицы 6

1.0/1.1/1.5	4.41	0.22	81.3	99.0	21.95	14.10	39.3	56.5	1.17	1.15
1.0/1.1/1.0	6.22	0.43	76.8	98.1	16.35	9.00	40.3	60.9	1.42	1.47
1.0/1.1/0.5	8.95	0.97	71.0	96.0	10.02	4.40	35.0	64.0	1.94	2.00
1.0/1.1/0.0	13.51	3.03	63.3	88.8	4.76	1.13	0.0	-	3.43	3.19
1.0/0.9/2.0	3.47	0.14	83.8	99.3	25.74	18.30	40.6	55.4	0.95	0.89
1.0/0.9/1.5	4.65	0.26	80.8	98.8	20.99	13.00	43.2	60.5	1.05	1.09
1.0/0.9/1.0	6.49	0.55	76.3	97.6	14.81	7.85	46.7	66.5	1.40	1.38
1.0/0.9/0.5	10.10	1.44	68.9	94.3	9.06	3.39	44.5	73.2	1.96	1.88
1.0/0.9/0.0	17.81	4.92	53.8	83.2	3.93	0.67	0.0	-	3.95	3.25

Опираясь на полученные данные эксперимента можно определить, что степень конверсии метана и диоксида углерода меньше термодинамически рассчитанной, за счет недостаточной активности катализатора, наличия коксообразования.

Итог сопоставления в интервале температур 700 - 900 °С показан на рисунке 22.

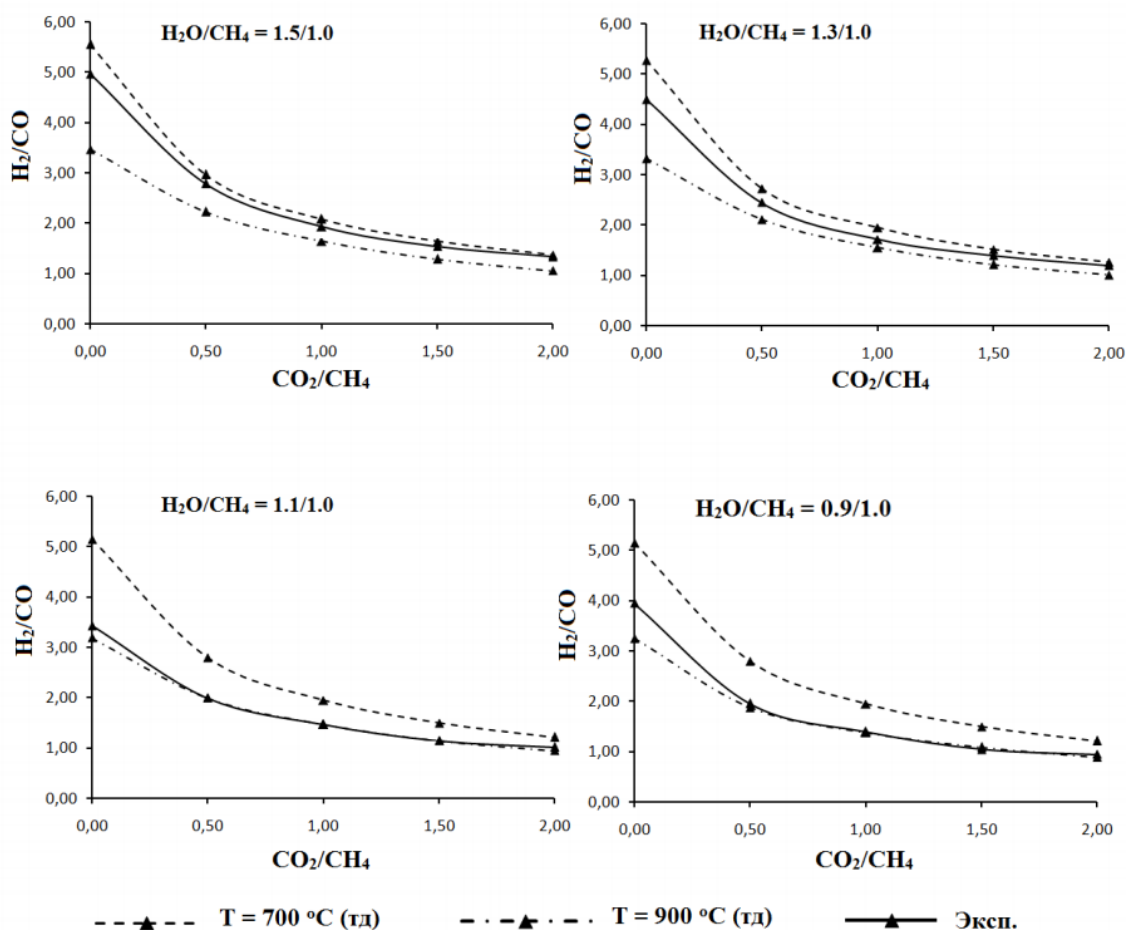


Рисунок 22 - Зависимость модуля синтез – газа от концентрации диоксида углерода при различных соотношениях H₂O/CH₄

Из этого следует, что при использовании данного соотношения CH₄/H₂O=1/0.9 появляется коксообразование, возрастающее при пониженной концентрации диоксида углерода в начальной смеси. При соотношении CH₄/H₂O=1/1.05 образования кокса на катализаторе отсутствовало. В ходе работы получилось создать процесс получения синтез - газа с интервалом H₂/CO=1.0–5.0, что одобряет вероятность применения нормальных катализаторов паровой конверсии в процессе получения синтез - газа разнообразного состава.

На основе результатов эксперимента можно сделать вывод, что для осуществления реакции можно применять обычный катализатор, реакцию проводить при давлении 5 атм и температуре 800⁰С.

2.2 Проектные расходные нормы сырья и энергоресурсов на 1 тонну уксусной кислоты

Нормы сырья и ресурсов указаны в таблице 7.

Таблица 7 - расходные нормы сырья и энергоресурсов на 1 тонну уксусной кислоты

Наименование	Ед. изм.	Расходная норма
Сырье и вспомогательные материалы		
Природный газ	м ³	507
Метанол	кг	565
Двуокись углерода	м ³	333
Моноэтаноламин (в пересчете на 100%)	кг	0,150
Тринатрийфосфат (в пересчете на 100%)	кг	0,021
Гидразин-гидрат	кг	0,0016
Морфолин	кг	0,002
Гидроокись калия (в пересчете на 100%)	кг	0,040
Йод	кг	0,150
Этиленгликоль	кг	0,010
Натрий едкий технический	кг	0,050
Катализаторы		
гидрирование сернистых соединений - кобальтмолибденовый	кг	0,0055
поглотитель сернистых соединений - окись цинка	кг	0,046
трийодид родия (в пересчете на Rh)	г	0,120
Молекулярные сита	г	0,021
Энергоресурсы		
Электроэнергия	кВт.ч	364,5
Пар	Гкал/тонн	2,14/3,0604
Вода оборотная	м ³	377,90
Вода обессоленная	м ³	0,13
Конденсат очищенный	тонн	0,45
Азот чистый	м ³	37,00
Азот 97%	м ³	9,61
Воздух технологический	м ³	5,30
Азото-водородная смесь	м ³	0,56
Вода захоложенная (+5°C) (с учетом кондиционирования в помещениях анализаторных и приготовления промотора)	Гкал	0,0419
Используемые отходы		
Водород Q = 2457 ккал/м ³	м ³	328
Конденсат	тонн	2,145

2.3 Способ получения катализатора йодида родия

Способ получения йодида родия относится к химико-металлургическому производству металлов платиновой группы (МПГ) и их соединений.

Популярным методом является получение йодида родия [59], который включает обработку кипящего раствора хлорида родия кипящим йодидом калия, нагревание консистенции и отделение осадка от раствора. Метод взят в качестве образца.

Недостатком известного способа является сложность операции перемешивания кипящих растворов, получения гетерогенной соли, содержащей мелкую, трудно фильтруемую фракцию, наличие примесей элементарного йода в йодиде родия.

Техническим результатом, на достижение которого направлено изобретение, является устранение этих недостатков. Указанный технический результат достигается тем, что в известном способе получения йодида родия, который включает обработку раствора хлоридов родия йодидом щелочного металла, нагревание смеси, отделение осадка от раствора и обработку раствора хлорида родия йодидом щелочного металла, предварительно нагревая соль родия, высушенную при температуре (185-350) °С.

Суть метода заключается в следующем [94]. При обработке раствора хлорида родия йодидом щелочного металла (KI, NaI), без предварительного нагрева компонентов смеси, образование осадка йодида родия не происходит в течение длительного времени. При постепенном последующем нагревании полученной смеси реагентов вначале появляются новообразования твердой фазы, что в дальнейшем играет роль центров кристаллизации и способствует формированию кристаллической структуры соли родия.

Полученный йодид родия содержит примеси элементарного йода. Для удаления йода, соль высушивают при температуре 185-350 °С. Когда температура сушки составляет менее 185 °С, полная очистка соли не

достигается. Повышение температуры выше 350 °С приводит к разложению йодида родия.

Примеры

Для получения йодида родия были взяты два образца раствора хлорида родия, каждый объемом 200 мл. Образцы содержали 10 г/л родия. При перемешивании к каждому раствору добавляли йодид натрия из расчета 1,9 г соли на 1 г родия, затем реакционную смесь нагревали до температуры (95 ± 5) °С и нагревали при перемешивании в течение 30 минут. Затем пульпу охлаждали и фильтровали на воронке Бюхнера через синий ленточный фильтр диаметром 70 мм. Отфильтрованные соли промывали водой. Одну родиевую соль сушили до постоянного веса при температуре 170 °С, а другую - при температуре 250 °С. В сухих солях определяли содержание элементарного йода. Результаты экспериментов указаны в таблице 8.

Таблица 8 - Результаты приведенных экспериментов

Концентрация Rh в исходном растворе, г/л	Продолжительность фильтрации, мин	Температура сушки соли, °С	Массовая доля I ₂ в соли RhI ₃ , %	Внешний вид соли
10	4	170	0.2	Серый порошок с выраженной кристаллической структурой
10	4	250	-	Серый порошок с выраженной кристаллической структурой

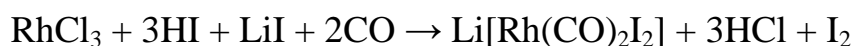
Как видно из приведенных примеров, использование предложенного способа позволяет получить крупный, хорошо отфильтрованный порошок йодида родия с ярко выраженной кристаллической структурой, не содержащий примесей элементарного йода.

При получении уксусной кислоты методом карбонилирования метанола, нами в качестве катализатора предлагается родиевый катализатор, получаемый из RhCl₃ и HI на основе патента № 2240288 [50].

Мы изменили методику и вместо метилформиата взяли метанол, конверсия уксусной кислоты составила 99,5%. Трихлорид родия был заменен на йодид родия (III). Гексакарбонил хрома был исключен, добавлено 0,8 ммоль воды.

При подаче в реактор этих компонентов под давлением CO (в присутствии стабилизатора катализатора LiI) образуется анионный комплекс одновалентного родия $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$.

Брутто-реакция может быть описана уравнением:



Вместо $\text{RhCl}_3 + \text{HI}$ можно использовать RhI_3 , полученный по патенту Ru 2240288.

В стальной автоклав емкостью 100 мл подают 41 г (683 ммоль) метилформиата, 0,2 г (0,76 ммоль) тригидрата трихлорида родия $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 1,6 г (7,2 ммоль) гексакарбонила хрома $\text{Cr}(\text{CO})_6$ и 5 г (35,2 ммоль) метилиодида CH_3I . Автоклав герметично закрывают, продувают оксидом углерода. Затем нагнетают до давления 35 атм. и нагревают до температуры 180 °С. Добавлением оксида углерода давление повышают до 50 атм. При интенсивном перемешивании реакцию проводят в течение 2 часов. Затем быстро охлаждают (в течение 15 минут) путем вдувания сжатого воздуха в рубашку автоклава. Выход (селективность) реакции составил 99,7 % в расчете на уксусную кислоту.

2.4 Аппаратурное оформление производства уксусной кислоты

Для производства уксусной кислоты используют установки синтеза окиси углерода и уксусной кислоты. Технологический процесс состоит из синтеза, ректификации, улавливания легких фракций, подготовка катализатора, подготовка складской территории.

Объем получения окиси углерода зависит от объема производства уксусной кислоты, которая составляет 82650 тонн в год. Мощность установки уксусной кислоты в 150 тыс. тонн в год является оптимальной.

Это объясняется тем, что основное оборудование синтеза и ректификации изготавливается из циркония и хастеллоя и поэтому является дорогим. При малой мощности удельные капитальные вложения и затраты на содержание оборудования становятся настолько большими, что себестоимость продукции становится слишком высокой, а производство неконкурентоспособным [30, 91].

Установки мощностью по 150 тыс. тонн в год эксплуатируются в г. Северодонецке (Украина), г. Невинномысске (Россия) и Китае.

2.4.1 Установка получения окиси углерода

Основными стадиями процесса получения окиси углерода являются: сероочистка, паровая конверсия метана в трубчатой печи, очистка газа от CO_2 методом моноэтаноламинной очистки и криогенная установка выделения окиси углерода [24].

Процесс конверсии осуществляется под давлением 1,8 МПа. В качестве сырья используется природный газ и двуокись углерода. Технологической схемой предусматривается глубокое использование тепла технологических потоков, в том числе для получения пара давлением 4,0 МПа. Окончательное охлаждение синтез - газа осуществляется оборотной водой. Технологический конденсат после его отпарки используется в качестве питательной воды.

Для удаления из синтез - газа CO_2 устанавливается моноэтаноламиновая очистка с абсорбером и регенератором. Выделенная CO_2 используется в процессе конверсии метана, а синтез-газ сжимается до 3,0 МПа и поступает в криогенную установку.

В криогенной установке синтез-газ охлаждается в рекуперационных теплообменниках до $T = 283 \text{ }^\circ\text{K}$. После удаления следов H_2O и CO_2 в адсорбере синтез - газ (газовое сырье) поступает в холодильный блок, где происходит его дальнейшее охлаждение и частичное сжижение. После обработки потоков в колонне промывки, где CO вымывается жидким метаном, в башенном охладителе происходит отпарка растворенного H_2 , в

колоннах разделения CO/CH₄ и N₂/CO происходит выделение товарного CO и H₂.

Для захлаживания потоков до нужных параметров используется турбодетандер.

Полученный CO поступает в отделение синтеза уксусной кислоты, водород выдается на сторону за пределы установки в качестве товарного продукта.

2.4.2 Установка получения уксусной кислоты

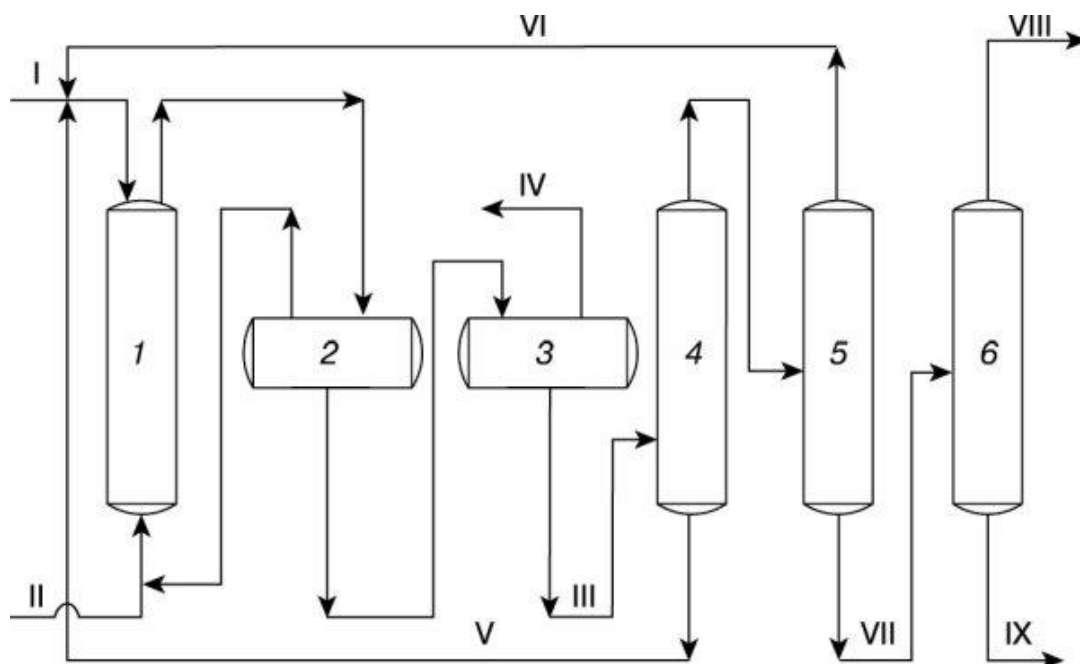
Для производства ледяной уксусной кислоты используется процесс карбонилирования под низким давлением с использованием метанола и окиси углерода в качестве сырья. Рассмотрим основные стадии процесса [37, 39, 45], технологическая схема указана на рисунке 23..

- Химизм процесса

Процесс карбонилирования метанола протекает при температуре 200-270 °С и давлении 20-70 МПа в присутствии карбониллов железа, кобальта или никеля. В качестве промоторов используют галогенсодержащие соединения.

Каталитическая активность карбониллов металлов уменьшается в ряду:





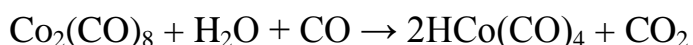
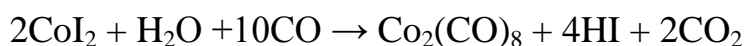
1 - колонна синтеза; 2, 3 - сепараторы высокого и низкого давлений; 4-6 - ректификационные колонны; I - метанол + катализатор; II - оксид углерода; III - продукты реакции; IV - отработанный газ; V - раствор kat; VI – CH_3OH ; VII - кислота-сырец; VIII - рыночная CH_3COOH ; IX - кубовый остаток на сжигание

Рисунок 23 - Технологическая схема синтеза уксусной кислоты карбонилированием метанола

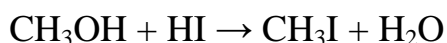
Эффективность промоторов снижается от йода к хлору:



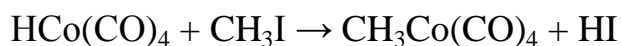
Тепловой эффект реакции карбонилирования метанола составляет 2200 кДж на 1 кг уксусной кислоты. Получение уксусной кислоты карбонилированием метанола было открыто в промышленном масштабе фирмой «BASF». Реакцию осуществляли с применением Co катализатора и иод-содержащего промотора при 200 °С и 70 МПа. Каталитически активным соединением является $\text{HCo}(\text{CO})_4$, образующийся в результате процесса:



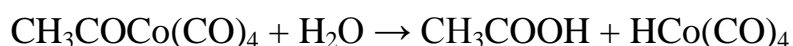
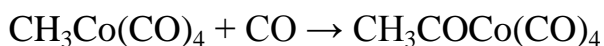
Йодводород, реагируя с метанолом, образует метилйод:



Далее в результате окислительного присоединения $\text{HCo}(\text{CO})_4$ к метилиоду образуется метилкобальткарбонил:



В результате дальнейшего внедрения CO и гидролиза происходит получение уксусной кислоты и регенерация катализатора:



Принципиальная технологическая схема процесса получения уксусной кислоты из метанола фирмы «BASF» приведена на рисунке 23.

Смесь катализатора в CH_3OH подается сверху в колонну синтеза 1, а снизу подается CO . Синтез осуществляется протекает при $260\text{ }^\circ\text{C}$ и 70 МПа . Реакционная смесь из колонны синтеза поступает вначале в сепаратор высокого P 2, а затем - в сепаратор низкого P 3. Непрореагировавший CO из сепаратора 2 вновь направляется в процесс.

Затем происходит разделение жидких продуктов от катализатора на колонне 4 с последующей подачей в ректификационную колонну 5, а колонну 1 возвращается катализатор. Сверху колонны 5 собирается непрореагировавший CH_3OH , а кислота - сырец подается в колонну 6. Верхним погоном из колонны 6 отводится рыночная CH_3OH . Время от времени остаток кубовый колонны отбирается на сжигание. Выход CH_3OH по метанолу 90% . Жесткие условия проведения реакции – главный недостаток, локализирующее его промышленное использование. Следовательно, выявленная фирмой «Monsanto» способность Rh катализаторов проводить карбонилирование метанола при атмосферном давлении и температуре $100\text{ }^\circ\text{C}$ имела важное фактическое значение.

Процесс карбонилирования метанола при низком давлении был освоен фирмой «Monsanto» в промышленном масштабе и в настоящее время является наиболее эффективным процессом производства уксусной кислоты [48, 92], дающим более 106 т кислоты ежегодно. Синтез уксусной кислоты с использованием родиевого катализатора в промышленных условиях

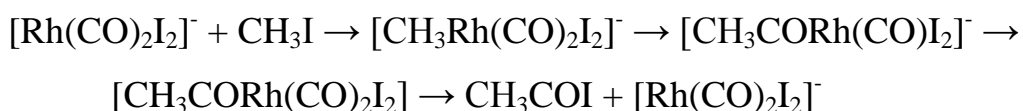
проводят при температуре ≈ 180 °С, давлении 3-4 МПа, концентрации катализатора 10^{-3} моля в расчете на родий.

Первопредшественником катализатора возможно любое соединение Rh, в основном применяют $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, а в качестве промотора - HI.

С точки зрения экономики Rh и HI представляют собой дорогостоящее сырье, в связи с этим необходимо возвращать их в цикл. Из-за высокой коррозионной активности системы Rh/HI большая часть оборудования должна быть изготовлена из дорогих сплавов.

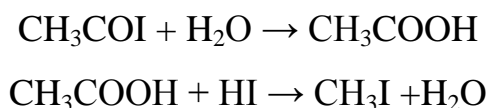
Родиевая технология производства CH_3OH из метанола отличается тем, что, в отличие от кобальтовой, образование побочных продуктов практически не протекает. Выход уксусной кислоты составляет более 99 %.

Механизм карбонилирования метанола в присутствии родиевого катализатора представлен ниже:



Соединением с высокой каталитической активностью является $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$, а каталитический цикл начинается с окислительного присоединения метилиодида к этому комплексу. Анионный комплекс одновалентного родия обладает сильными нуклеофильными свойствами, что способствует высокой скорости протекания реакции. Образующийся метильный комплекс трехвалентного родия (I) нестабилен и быстро переходит (изомеризуется) в ацилродиевый комплекс (II). Последний, реагируя с CO, образует лабильный комплекс (III), который подвергается восстановительному элиминированию, образуя ацетилйодид и регенерируя катализатор.

Каталитический цикл завершается реакциями [40], в результате которых образуется уксусная кислота и регенерируется йодистый метил:



Родиевая технология получения уксусной кислоты аналогична кобальтовой. Принципиальное отличие заключается в том, что при карбонилировании метанола с использованием комплексов родия применяется оборудование низкого давления. Процесс осуществляется при пониженных температурах.

Процесс фирмы «Monsanto» нашел широкое промышленное внедрение во многих странах мира.

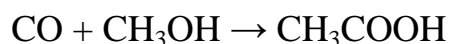
Теплота реакции составляет приблизительно 2265 кДж в расчете на кг во многих странах мира.

Таким образом, можно выделить два основных брутто – процесса, а именно [57, 15]:

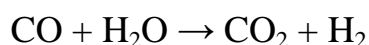
- карбонилирование метанола окисью углерода с образованием уксусной кислоты;
- реакцию водо - газовой конверсии, при которой из окиси углерода и воды образуются двуокись углерода и водород.

Обе эти реакционные системы описаны ниже.

Реакция карбонилирования

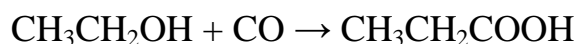


Реакция водо - газовой конверсии



3) Реакции образования побочных продуктов

В процессе получения уксусной кислоты образуется незначительное количество побочных продуктов основным побочным продуктом является пропионовая кислота. Основной общей химической реакцией, приводящей к ее образованию, является карбонилирование этанола, примеси метанола.



- Синтез уксусной кислоты

В реакторе происходит тесное взаимодействие метанола и окиси углерода с катализаторной системой в однородной жидкой фазе приблизительно при 185 °С и 2,8 МПа изб. Подача метанола из емкости

метанола в реактор осуществляется насосом. Перед подачей в реактор метанол подогревается в подогревателе. Окись углерода впрыскивается в реактор без подогрева. Во время пуска реакционный раствор циркулирует через пусковой подогреватель с помощью пускового насоса.

При нормальной работе производится постоянный отбор содержимого реактора в виде жидкости. Эта жидкость испаряется через клапан, образуя смешанный поток пара. Эти пары направляются в систему очистки уксусной кислоты.

- Ректификация

В качестве питания в зону очистки подаются пары из испарительной емкости. Она состоит из пяти колонн. В первой колонне (колонна легких фракций) выделяется большинство метил-иодида и некоторое количество воды в качестве верхнего погона, большинство HI в кубовом остатке и уксусная кислота в виде бокового потока. Во второй колонне (колонна осушки) происходит осушка кислоты до менее 600 ppm воды и уменьшение содержания HI до менее 1 ppm. HI можно извлекать из верхней части как MeI при реакции с MeOH; вода, оставшиеся легкие фракции и часть уксусной кислоты поступают в верхнюю часть. В третьей колонне (колонна тяжелых фракций) удаляются следы легких фракций в виде верхнего погона и пропионовая кислота и другие тяжелые фракции в виде кубового остатка. Продукт отбирается в виде бокового потока и после охлаждения перекачивается в хранилище. В четвертую колонну (колонна отпарки кислоты) подается кубовый остаток из колонны тяжелых фракций, из которого извлекается большинство уксусной кислоты, содержащейся в потоке отходов. Верхний погон рециркулирует в колонну тяжелых фракций, а кубовый остаток перекачивается в сборник отходов. Пятая колонна (колонна извлечения алканов) использует как питание небольшой поток от основного потока рецикла тяжелой фазы для вывода алканов как кубового потока.

- Улавливание легких фракций

Система улавливания легких фракций состоит из абсорбера высокого давления, абсорбера низкого давления и отпарной колонны. Эта система предназначена для извлечения метил - йодида из газового потока перед его подачей на сжигание. В обоих абсорберах в качестве абсорбирующей среды используется уксусная кислота. Система улавливания легких фракций рассчитана на работу независимо от остальной части установки.

2.4.3 Участок приготовления/регенерации катализатора и синтеза промотора

Стадия приготовления катализатора выполняет функции [44]:

1. Приготовление свежих растворов катализатора для подачи в основную реакционную систему установки;
2. Приготовление метилйодида;
3. Удаление продуктов коррозии из катализаторной системы.

Йодид родия смешивают с водным раствором уксусной кислоты в осадителе - растворителе катализатора. Эту смесь подогревают и перемешивают, продувая через сосуд СО. После окончания приготовления катализатора раствор перекачивают в емкость.

Метилйодид, играющий роль промотора, готовится в две стадии в отдельном реакторе. Первая стадия включает смешивание элементного йода с раствором йодистого водорода и воды, нагревание в присутствии родиевого катализатора и продувку СО.

Вторая стадия начинается с понижения температуры, уменьшения давления и введения метанола. Метанол быстро реагирует с HI. В процессе получения летучего MeI повышается давление в реакторе промотора.

Метилиодид дистиллируется в верхнем погоне, конденсируется в конденсаторе промотора и охлаждается в переохладителе промотора. Продукт хранится в емкости для хранения промотора. Все отработанные газы направляются в испарительную емкость в зоне синтеза.

Регенерация катализатора предусматривает удаление продуктов коррозии из его раствора. Для решения этой задачи из испарительной емкости стадии синтеза он подается в осадитель - растворитель катализатора, где родий осаждается, а продукты коррозии остаются в растворе. Затем отстоявшуюся жидкость, содержащую продукты коррозии, сливают из осадителя - растворителя в концентратор остатка катализатора. Родий, оставшийся осажденным в осадителе - растворителе, повторно растворяют и перекачивают в емкость катализатора или возвращают в испаритель в зоне реакции.

Многие из перечисленных катализаторов и материалов производятся в Российской Федерации и используются в отрасли. Трийодид родия выпускается заводом им.Войкова в Москве.

Действующие установки уксусной кислоты преимущественно используют трийодид родия, который изготавливается в Англии и Германии.

2.4.4 Склад готовой продукции и факельное хозяйство

Продуктовая уксусная кислота из зоны очистки направляется в емкости суточной продукции, а затем перекачивается в хранилища за границами установки. Некондиционная уксусная кислота хранится в отдельном резервуаре, а затем направляется обратно в колонну осушки для переработки.

Потоки жидких отходов, выделяющихся в процессе производства уксусной кислоты, собираются в емкость для жидких отходов, которая действует как буферная емкость, снабженная внутренними охлаждающими змеевиками. Отходы кислоты перекачиваются в систему переработки жидких отходов.

На факел направляются газ из абсорберов системы улавливания легких фракций, некондиционные газы и пары, сбрасываемые с установки уксусной кислоты во время пуска, при наладке режима и неполадках, а также сбросы от предохранительных клапанов. Вышеназванные газы подаются через факельный канлеотбойник, где происходит отделение жидкости. Улавливаемая

жидкость возвращается насосом обратно в процесс, а газ и пары поступают в барабан стояка факела с постоянной водной промывкой. Факел снабжен обогреваемым уплотнением, факельными горелками и запальным устройством. Для бездымного горения в факельный оголовок подается пар [93, 22].

2.5 Материальный баланс реактора и стадии синтеза уксусной кислоты

Нами был проведен необходимый расчет материального баланса: рассчитали согласно первичным условиям:

- годовая мощность аппарата основана на производстве 100% уксусной кислоты в объеме 150 000 тонн.

- рабочее время в течение всего года 8450 ч;

- состав материальных потоков:

$CO_{\text{техн.}}$ - поток 1 (т, %): H_2 - 1; N_2 - 2,0; CO - 97,0;

CH_3OH - поток 2 (ф, %): CH_3OH - 99,9; H_2O - 0,1;

дистиллят колонны отгонки легкой перегонки - поток 3 (w, %): CH_3I - 48,9; CH_3COOH - 22,4; CH_3COOCH_3 - 4,0; H_2O - 24,7;

кубовые остатки ректификационной колонны легкой перегонки - поток 4 (w, %): CH_3COOH - 90,3; C_2H_5COOH - 0,1; H_2O - 7,7; HI - 1,9;

десорбирующие газы реактора - поток 5 (ф, %): H_2 - 5,2; N_2 - 4,2; CO - 30,1; CO_2 - 2,7; CH_3I - 26,0; CH_3COOH - 11,2; CH_3COOCH_3 - 1,1; H_2O - 19,5;

жидкая ступень из реактора - поток 6 (w, %): CH_3I - 9,7; CH_3COOH - 70,0; CH_3COOCH_3 - 0,9; C_2H_5COOH - 0,1; H_2O - 16,3; HI - 3,0;

десорбирующие газы сепаратора - поток 7 (ф, %): H_2 - 12,0; N_2 - 9,7; CO - 68,8; CO_2 - 4,9; CH_3I - 4,1; CH_3COOH - 0,1; CH_3COOCH_3 - 0,1; H_2O - 0,3;

количество пропионовой кислоты, получаемой в процессе, составляет 1 кг на 1 тонну уксусной кислоты;

избыток окиси углерода от стехиометрического расхода 16,4%.

Этапы расчета:

а) высчитать процент расхода сырья и количество продуктов, получаемых в синтезе CH_3COOH и вторичных продуктов;

б) найти смесь потоков 1,2,3, 4 и смесь реакционного потока;

в) высчитать смесь десорбирующих газов реактора синтеза, газовой и жидкой ступень сепаратора С1;

г) найти смесь жидкой ступени из реактора, газовой и жидкой ступень сепаратора С2;

Расчет часовой производительности реактора η , кг/ч по 100% уксусной кислоте, вычисляются по формуле

$$\eta = \frac{m \cdot 1000}{t}, \quad (1)$$

где m – масса уксусной кислоты, т;

t – рабочее время, ч.

$$\eta = \frac{150000 \cdot 1000}{8450} = 17751,5 \text{ кг/ч или } 295,858 \text{ кмоль/ч}$$

Согласно первичным условиям образуется пропионовой кислоты H , кмоль/ч, вычисляются по формуле

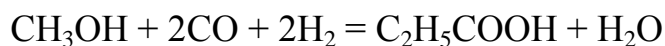
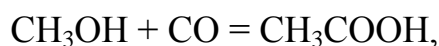
$$H = n \cdot \frac{\eta}{1000}, \quad (2)$$

где n – количество;

η – часовая производительность реактора, кг/ч.

$$H = 1 \cdot \frac{17,8}{1000} = 0,240 \text{ кмоль/ч}$$

В результате реакций:



Расход сырьевых компонентов $P_{\text{Метанол}}$, кмоль/ч вычисляются по формуле

$$P = \eta + H, \quad (3)$$

где η – часовая производительность реактора, кг/ч;

H – количество образования сырья, кмоль/ч.

$$P_{\text{Метанол}} = \eta + H = 295,858 + 0,240 = 296,098 \text{ кмоль/ч или } 9241,5 \text{ кг/ч}$$

Расход сырьевых компонентов $P_{\text{Оксид углерода}}$, кмоль/ч вычисляют по формуле

$$P_{\text{Оксид углерода}} = P_{\text{Метанол}} + H * 2, \quad (4)$$

где $P_{\text{Метанол}}$ – расход сырьевых компонентов по метанолу, кмоль/ч;

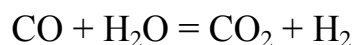
H – количество образования сырья, кмоль/ч.

$$P_{\text{Оксид углерода}} = 296,098 + 0,240 * 2 = 296,578 \text{ кмоль/ч или } 1058,8 \text{ кг/ч}$$

$$P_{\text{Водород}} = 0,480 \text{ кмоль/ч или } 0,96 \text{ кг/ч}$$

$$P_{\text{Водяной пар}} = 0,240 \text{ кмоль/ч или } 4,4 \text{ кг/ч}$$

В результате реакции:



Расходуется 1,85% от целого расхода CO, что составляет: 5,590 кмоль/ч или 155,3 кг/ч.

Расходуется водяного пара: 5,590 кмоль/ч или 101,6 кг/ч.

Образуется:

диоксида углерода - 5,590 кмоль/ч или 243,0 кг/ч;

водорода - 5,590 кмоль/ч или 11,18 кг/ч.

Итого образуется в результате реакций: оксида углерода - 302,168 кмоль/ч или 8464,1 кг/ч; $\text{H}_2\text{O}_{(\text{пар})}$ - 5,350 кмоль/ч или 97,3 кг/ч;

Образуется водорода - 5,110 кмоль/ч или 10,2 кг/ч.

В конечном итоге подача сырья составляет: $\text{CH}_3\text{OH}_{\text{техн.}} = 9250,8 \text{ кг/ч}$, исходя из этого доля воды составляет = 9,3 кг/ч; $\text{CO} = 351,723 \text{ кмоль/ч}$ или 9850,1 кг/ч.

В таблице 9 указан состав технического потока оксида углерода.

Таблица 9 - Состав технического оксида углерода (поток 1):

Состав	H_2	N_2	CO	Сумма
$\varphi_i(x_i)$, %	1,0	2,0	97,0	100,0
n_{τ} , кмоль/ч	3,626	7,252	351,723	362,601
M , кг/кмоль	2	28	28	-
m_{τ} , кг/ч	7,252	203,056	9850,1	10060,408

Остаток СО в реакционной смеси составляет: 49,555 кмоль/ч или 1388,1 кг/ч.

Образуется:

дистиллят колонны отгонки легкой перегонки - 31952,7 кг/ч;

кубовых остатков - 1180,47 кг/ч,

Находим потребление и смесь потоков 3 и 4, результаты приведены в таблицах 10 и 11.

Метилацетат начинает накапливаться только на дальнейших стадиях, за счет различной скорости реакций:

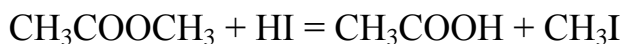
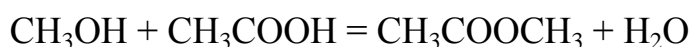


Таблица 10 - Состав дистиллята (поток 3):

Состав	CH ₃ I	CH ₃ COOH	CH ₃ COOCH ₃	H ₂ O	Сумма
w _i , %	48,09	22,4	4,0	24,7	100,0
m _τ , кг/ч	15624,9	7157,4	1278,1	7892,3	31952,7

Проводим расчет кубовых остатков по потоку 4.

Таблица 11 - Состав кубовых остатков (поток 4):

Состав	CH ₃ COOH	C ₂ H ₅ COOH	H ₂ O	HI	Сумма
w _i , %	90,3	0,1	7,7	1,9	100,0
m _τ , кг/ч	1066,0	1,2	90,9	22,4	1180,5

Находим состав реакционной смеси, полученные данные указаны в таблице 12.

Таблица 12 - Состав реакционной смеси

Состав	m _τ , кг/ч
1	2
H ₂	7,252 + 10,2 = 17,452
N ₂	203,138
CO	1388,1
CO ₂	243,0
CH ₃ I	15624,9

Продолжение таблицы 12

1	2
CH ₃ COOH	17751,5 + 7157,4 + 1066,0 = 25974,9
CH ₃ COOCH ₃	1278,1
C ₂ H ₅ COOH	1,2 + 17,8 = 19,0
H ₂ O	9,3 + 7892,3 + 90,9 – 97,3 = 7895,2
HI	22,4
Сумма	52666,19

Молярная масса десорбирующих газов реактора синтеза составляет - 146,525 кмоль/ч.

Рассчитанный состав десорбирующих газов реактора потока 5, указан в таблице 13.

Таблица 13 - Состав десорбирующих газов реактора (поток 5)

Состав	φ _i ,%	n _τ ,кмоль/ч	M _i ,кг/кмоль	m _τ ,кг/ч
H ₂	5,2	7,619	2	15,2
N ₂	4,2	6,154	28	172,3
CO	30,1	44,104	28	1234,9
CO ₂	2,7	3,956	44	174,1
CH ₃ I	26,0	38,097	142	5409,7
CH ₃ COOH	11,2	16,411	60	984,7
CH ₃ COOCH ₃	1,1	1,612	74	119,3
H ₂ O	19,5	28,572	18	514,3
Сумма	100,0	146,525	-	8624,5

Определяем молярную массу десорбирующих газов из сепаратора С1- 63,143 кмоль/ч.

Вычисляем состав десорбирующих газов сепаратора С1 (поток 7), полученные данные указаны в таблице 14.

Таблица 14 - Состав десорбирующих газов сепаратора С1 (поток 7)

Состав	φ _i ,%	n _τ , кмоль/ч	M _i ,кг/кмоль	m _τ , кг/ч
1	2	3	4	5
H ₂	12,0	7,577	2	15,2

Продолжение таблицы 14

1	2	3	4	5
N ₂	9,7	6,125	28	171,5
CO	68,8	43,443	28	1216,4
CO ₂	4,9	3,094	44	136,1
CH ₃ I	4,1	2,589	142	367,6
CH ₃ COOH	0,1	0,063	60	3,8
CH ₃ COOCH ₃	0,1	0,063	74	4,7
H ₂ O	0,3	0,189	18	3,4
Сумма	100,0	63,143	-	1918,7

Рассчитываем состав жидкой фазы из потоков 5 и 7, результаты указаны в таблице 15.

Таблица 15 - Состав жидкой фазы

Состав	Состав жидкой фазы, m _т , кг/ч
H ₂	0,08
N ₂	0,8
CO	18,5
CO ₂	38,0
CH ₃ I	5042,1
CH ₃ COOH	980,9
CH ₃ COOCH ₃	114,6
H ₂ O	510,9
Сумма	6705,9

В реактор загружается: 9250,8 кг/ч CH₃OH (поток 2), 10060,408 кг/ч CO_{техн.} (поток 1), 31952,7 кг/ч дистиллята (поток 3). В сумме попадает в реактор 51263,908 кг/ч.

Удаляется из сепаратора С1- 1918,7 кг/ч десорбирующего газа (поток 7), 49345,208 кг/ч жидкой фазы.

Время пребывания веществ в реакторе составляет от 15 до 18 минут, поэтому количество жидкой фазы, удаляемой из реактора для обеспечения

максимальной степени конверсии метанола (с растворенными в нем газами), составляет 164484,03 кг/ч.

С учетом количества газов в реакционной смеси и в десорбирующих газах сепаратора С1 (поток 7) находим число газов, растворенных в жидкой фазе и состав жидкой фазы, полученные данные указаны в таблице 16 и 17.

Таблица 16 - Число газов растворенных в жидкой фазе

Состав	Количество газов, m_t , кг/ч
H ₂	2,252
N ₂	31,638
CO	171,7
CO ₂	106,9
Сумма	312,490

Отбор из реактора жидкой фазы составляет - 164171,621 кг/ч.

Таблица 17 - Состав жидкой фазы из реактора (поток 6)

Состав	w_i , %	m_t , кг/ч
CH ₃ I	9,7	10496,1
CH ₃ COOH	70,0	75745,3
CH ₃ COOCH ₃	0,9	973,9
C ₂ H ₅ COOH	0,1	108,2
H ₂ O	16,3	17637,8
HI	3,0	3246,2
Сумма	100,0	108207,5

Кубовые остатки (поток 4) также подают в сепаратор С2 в количестве 1180,5 кг/час. Жидкая фаза из реактора дросселируется и отделяется в сепараторе С2. На выходе из сепаратора 312,490 кг/ч всех растворенных газов, 22,4 кг/ч йодистого водорода из донных остатков, 19,0 кг/ч пропионовой кислоты, сумма составляет 353,890 кг/час.

Принимая во внимание состав реакционной смеси и десорбирующих газов сепаратора С1 (поток 7), находим число оставшихся элементов десорбирующих газов (поток 9), полученные данные указаны в таблице 18.

Таблица 18 - Число десорбирующих газов (поток 7)

Состав	Десорбирующие газы, m_t , кг/ч
H_2	2,252
N_2	31,638
CO	171,7
CO_2	106,9
Сумма	312,490

Рассчитаем состав жидкой смеси (поток 8) из потоков 4, 6 и 9, результаты указаны в таблице 19.

Таблица 19 - Состав жидкой смеси

Состав	Состав жидкой фазы, m_t , кг/ч
CH_3I	367,9
CH_3COOH	49774,2
CH_3COOCH_3	304,2
C_2H_5COOH	89,2
H_2O	9746,0
HI	3246,2
Сумма	63527,7

Материальный баланс реактора и стадии синтеза уксусной кислоты указан в таблицах 20 и 21.

Таблица 20 - Материальный баланс реактора

Входит	кг/ч	кг/с	%	Выходит	кг/ч	кг/с	%
1	2	3	4	5	6	7	8
Метанол				Десорбирующие газы			
CH ₃ OH	9250,8	-	99,9	H ₂	15,2	-	0,18
H ₂ O	9,3	-	0,1	N ₂	172,3	-	2,00
Итого	9260,1	2,572	100,0	CO	1234,9	-	14,32
Техн.оксид углерода				CO ₂	174,1	-	2,02
CO	9850,1	-	97,91	CH ₃ I	5409,7	-	62,72
H ₂	7,252	-	0,07	CH ₃ COOH	984,7	-	11,42
N ₂	203,056	-	2,02	CH ₃ COOCH ₃	119,3	-	1,38
Итого	10060,408	2,705	100,0	H ₂ O	514,3	-	5,96
Дистиллят:				Итого	8624,5	2,396	100,00
CH ₃ I	15624,9	-	48,9	Жидкая фаза			
CH ₃ COOH	7157,4	-	22,4	H ₂	2,252	-	-
CH ₃ COOCH ₃	1278,1	-	4,0	N ₂	31,638	-	0,03
H ₂ O	7892,3	-	24,7	CO	171,7	-	0,16
Итого	1952,7	8,876	100,0	CO ₂	106,9	-	0,10
Жидкая фаза из сепаратора С1				CH ₃ I	10496,1	-	9,68
N ₂	0,8	-	-	CH ₃ COOH	75745,3	-	69,82
CO	18,5	-	0,28	CH ₃ COOCH ₃	973,9	-	0,90

Продолжение таблицы 20

1	2	3	4	5	6	7	8
CO ₂	38,0	-	0,57	C ₂ H ₅ COOH	108,2	-	0,10
CH ₃ I	5042,1	-	75,19	H ₂ O	17637,8	-	16,30
CH ₃ COOH	980,9	-	14,63	HI	3246,2	-	2,91
CH ₃ COOCH ₃	114,6	-	1,71	Итого	108519,99	30,144	100,00
H ₂ O	510,9	-	7,62				
Итого	6705,9	1,863	100,00				
Жидкая фаза из сепаратора С2:							
CH ₃ I	367,9	-	0,58				
CH ₃ COOH	49774,2	-	78,35				
CH ₃ COOCH ₃	304,2	-	0,48				
C ₂ H ₅ COOH	89,2	-	0,14				
H ₂ O	9746,0	-	15,34				
HI	3246,2	-	5,11				
Итого	63527,7	17,647	100,00				
<i>Всего</i>	121506,808	33,753	-	<i>Всего</i>	117144,490	32,540	-

Таблица 21 - Материальный баланс стадии синтеза

Входит	кг/ч	Выходит	кг/ч
Метанол		Десорбирующие газы из сепаратора С1	
CH ₃ OH	9250,8	H ₂	15,2
H ₂ O	9,3	N ₂	171,5
Итого	9260,1	CO	1216,4
Технический оксид углерода		CO ₂	136,1
CO	9850,1	CH ₃ I	367,6
H ₂	7,252	CH ₃ COOH	3,8
N ₂	203,056	CH ₃ COOCH ₃	4,7
Итого	10060,408	H ₂ O	3,4
Дистиллят		Итого	1918,7
CH ₃ I		Десорбирующие газы из сепаратора С2	
CH ₃ COOH	7157,4	H ₂	2,252
CH ₃ COOCH ₃	1278,1	N ₂	31,638
H ₂ O	7892,3	CO	171,7
Итого	31952,7	CO ₂	106,9
Кубовые остатки		HI	22,4
CH ₃ COOH	1066,0	CH ₃ I	15257,3
C ₂ H ₅ COOH	1,2	CH ₃ COOH	25971,1
H ₂ O	90,9	CH ₃ COOCH ₃	1274,4
HI	22,4	C ₂ H ₅ COOH	19,0
Итого	1180,5	H ₂ O	7891,8
		Итого	50748,5
<i>Всего</i>	52453,708	<i>Всего</i>	52667,190

Подсчет основных соотношений расходов

Коэффициенты расходов:

по CH₃OH_{техн} - 0,522 кг/кг;

по CO - 0,567 кг/кг.

Проведя расчет материального баланса, определили количество исходных и полученных на выходе веществ.

2.6 Выводы по разделу 2

1. Рассмотренные оптимизированные мольные соотношения $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ каталитической конверсии метана и соответствующие им параметры синтез - газа, показали, что можно проводить реакцию с использованием известных катализаторов (Ниап и др.), а также проводить реакцию при давлении 5 атм и температуре 800 °С.

2. Рассчитанный материальный баланс для производства уксусной кислоты мощностью 150 тысяч тонн в год, показал, что по сравнению с другими технологиями, расходуется меньшее количество сырьевых продуктов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В процессе работы над диссертацией решены следующие вопросы и получены результаты:

Предложена технологическая схема каталитического способа получения уксусной кислоты, с отражением ресурсосбережения в области сырьевого обеспечения производства, с использованием диоксида углерода, являющегося парниковым газом, в реакции получения синтез - газа.

Проведен теоретический анализ в области способов получения уксусной кислоты, изучены результаты исследований российских и международных ученых в этой области, определено, что метод карбонилирования метанола стал технологией выбора на мировом рынке.

Проведен сравнительный анализ методов карбонилирования метанола, выявлено, что предпочтение должно быть отдано родиевым катализаторам фирмы «Monsanto». Преимущество заключается в высокой селективности реакции, а также чистоте продукта.

В работе обоснована и предложена методика получения родиевого катализатора, внесены корректировки в его состав.

В работе рассчитан материальный баланс реактора и стадии синтеза уксусной кислоты, из него стало ясно, что по сравнению с другими технологиями, расходуется меньшее количество сырьевых продуктов.

Полученные результаты успешно апробированы в журнале «Химическая техника».

Результаты докладывались на II Всероссийской научно-практической конференции ИННОВАЦИИ и «ЗЕЛЕННЫЕ» ТЕХНОЛОГИИ в 2019 г.

Результаты исследований поданы в заявке на участие в областном конкурсе «Молодой ученый» в 2019 г.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Акшенцева, А. П. Структура и свойства никельмолибденовых коррозионностойких сплавов / А. П. Акшанцева. – М.: Наука, 2009. – 126 с.
2. Артюнов, В. С. Прямое окисление углеводородных газов в оксигенаты / под редакцией профессора А.И. Владимирова ичл. – корр. РАН – М. : Нефть и газ, 2003. – 288 с.
3. Афанасьев, С. В. Энергосберегающая технология синтеза метанола / С.В. Афанасьев // Известия СНЦ РАН. – 2014. – №1. – С. 1685–1688.
4. Афанасьев, С. В., Капитонов, М. С., Лисовская, Л. В. Совершенствование технологии и оборудования крупнотоннажного производства диоксида углерода / С. В. Афанасьев, М. С. Капитонов, Л. В. Лисовская // Технические газы. Научно-технический журнал. – 2007. – №3. – С. 51–55.
5. Афанасьев, С. В., Рощенко, С. В. Влияние типа катализатора на надежность работы печей риформинга агрегатов аммиака / С.В. Афанасьев, С.В. Рощенко // Вектор науки Тольяттинского государственного университета. – 2011. – №4. – С. 25-28.
6. Афанасьев, С. В., Садовников, А. А., Гартман, В. Л. Промышленный катализ в газохимии. Монография / С. В. Афанасьев, А. А. Садовников – Самара: СНЦ РАН, 2018. – 160 с.
7. Афанасьев, С. В., Трифонов, К. И. Физико-химические процессы в техносфере / С.В. Афанасьев, К.И. Трифонов – Самара: СНЦ РАН, 2014. – 195 с.
8. Афанасьев, С. В., Трофимов, Д. И., Сергеев, С. П. Технология переработки углекислого газа в метанол / С. В. Афанасьев, Д. И. Трофимов, С.П. Сергеев // Химическая техника, Межотраслевой журнал для главных специалистов предприятий. – 2016. – №3. – С. 41–43.

9. Афанасьев, С. В., Рощенко, О. С., Сергеев, С. П. Технология получения синтез – газа паровой конверсией углеводородов / С. В. Афанасьев, О. С. Рощенко, С. П. Сергеев // Химическая техника, Межотраслевой журнал для главных специалистов предприятий. – 2016. – №6. – С. 30–32.
10. Афанасьев С. В., Сергеев С. П., Волков В. А. Современные направления производства и переработки диоксида углерода / С. В. Афанасьев, С. П. Сергеев, В. А. Волков // Химическая техника, Межотраслевой журнал для главных специалистов предприятий. – 2016. – №11. – С. 30–32.
11. Афанасьев, С. В., Шевченко, Ю. Н., Сергеев, С. П. Новые технические решения для получения диоксида углерода высокого давления / С. В. Афанасьев, Ю. Н. Шевченко, С. П. Сергеев // Вектор науки Тольяттинского госуниверситета. – 2017. – №2. – С. 11–17.
12. Афанасьев, С. В., Шевченко, Ю. Н., Сергеев, С. П. Снижение энергозатрат в производстве жидкого диоксида углерода на агрегатах аммиака / С. В. Афанасьев, Ю. Н. Шевченко, С. П. Сергеев // Вектор науки Тольяттинского госуниверситета. – 2017. – №2. – С. 18–24.
13. Березин, Б. Д. Курс современной органической химии / Березин Б. Д. – М. : Высшая школа, 2001. – 768с.
14. Блюмберг, Б. А. Окисление н-бутана в газовой и жидкой фазе / Б. А. Блюмберг // Доклады Академии наук СССР. – 1993. – №1. – С. 95–101.
15. Брюханов, И. А., Жидомиров, Г. М. Теоретические аспекты карбонилирования метанола на медьсодержащих формах цеолитов / И. А. Брюханов, Г. М. Жидомиров // Нефтехимия. – 2016. – № 3. – С. 277–285.
16. Остеркамп, П. Достижения в производстве синтез-газа / П. остеркамп // Российский химический журнал. – 2000. – № 1. – С. 34–42.
17. Волков, В. А., Прохоров, П. Э., Турапин, А. Н. , Афанасьев, С. В. Газоциклическая закачка диоксида углерода в добывающие скважины для интенсификации добычи высоковязкой нефти / В. А. Волков, П. Э. Прохоров,

А. Н. Турапин, С. В. Афанасьев // Нефть. Газ. Новации. Научно-технический журнал. – 2017. – №4. – С. 62–66.

18. Гартман, В. Л., Обысов, А. В., Афанасьев, С. В. Новая базовая форма катализаторов для реакторов конверсии углеводородов / В. Л. Гартман, А. В. Обысов, С. В. Афанасьев // Катализ в промышленности. – 2012. – №3. – С. 57–61.

19. Гафуров, А. М. Утилизация сбросной низкопотенциальной теплоты ТЭС в зимний период времени для дополнительной выработки электроэнергии / А. М. Гафуров // Энергетика Татарстана. – 2014. – №2. – С. 21–25.

20. Грицевич, И. Г. Развитие энергетики и снижение выбросов парниковых газов / И. Г. Грицевич, А. О. Кокорин, О. В. Луговой – М. : WWF России, 2006. – 16 с.

21. Учебник для студентов биологических специальностей / М. В. Гусев, Л. А. Минеева. М. : Микробиология, – 2003. – 464 с.

22. Капустин, В. М. Технология переработки нефти / В.М. Капустин. - М. : Химия, 2015. – 400 с.

23. Караханов, Э. А. Метанол и синтезы на его основе / Э. А. Караханов // Журнал химика. – 2007. – №4. – С. 31–33.

24. Караханов, Э. А. Синтез – газ как альтернатива нефти. Метанол / Э. А. Караханов // Соровский образовательный журнал. – 1997. – № 12. – С. 65–69.

25. Караханов, Э. А., Кардашева, Ю. С. Карбонилирование метанола в ионных жидкостях / Э. А. Караханов, Ю. С. Кардашева // Химическая технология. Нефтехимия. – 2014. – №4. – С. 282–286.

26. Кнунянц, И. Л. Химический энциклопедический словарь / И. Л. Кнунянц. – М. : Сов. энциклопедия, – 1993. – 792 с.

27. Кокорин, А. О. Меры по снижению в России парниковых газов и приоритеты работы российских неправительственных организаций / А. О. Кокорин, Г. В. Сафонов – М. : WWF России, 2012. – 34 с.

28. Лавренченко, Г. К., Копытин, А. В., Афанасьев, С. В. Совершенствование производства жидкого низкотемпературного диоксида углерода в циклах среднего давления / Г. К. Лавренченко, А. В. Копытин, С. В. Афанасьев // Технические газы. Научно-технический журнал. – 2013. – №2. – С. 60–62.
29. Левченко, В. В., Уксусная кислота / В. В. Левченко, М. А. Иванцова. – М. : Химия, – 1998. – 233 с.
30. Глобальное потепление: Доклад Гринпис / Легетта Дж. - М. : МГУ, – 2003. – 272 с.
31. Люк. Э. Консерванты в пищевой промышленности / Э. Люк, М. Ягер. – Санкт-Петербург, 2003. – 255 с.
32. Матковский, Е. П. Технологии получения и переработки синтез - газа / Е. П. Матковский // Газохимия. – 2011. - №3. – С. 77-84.
33. Мельников, Е. Я. Справочник азотчика / Е. Я. Мельников. – М. : Химия, 1986. – 512 с.
34. Нетрусов, А. И. Введение в биотехнологию / А. И. Нетрусов. – М. : Академия, – 2015. – 281 с.
35. Обысов, А. В. Разработка высокоэффективного катализатора для процессов очистки технологических газов / А. В. Обысов, М. А. Круглова, А. В. Дульнев // Тез.докл. II Российского конгресса по катализу «Роскатализ». Самара, 2-5 окт. 2014 г.
36. Пат. 2009712 Российская Федерация, МПК⁷ B01J 19/24. Аппарат для проведения паровой каталитической конверсии углеводородов / Д. Л. Астановский, В. В. Андрианов, В. А. Калашников; заявитель и патентообладатель Иванов. госуниверситет химико-техн. универ. – № 4633249/26 ; заявл. 27.05.2016 ; опубл. 11.04.2017, Бюл. № 11. – 2 с.
37. Пат. 2131409 Российская Федерация, МПК⁷ C07C 53/08. Способ получения уксусной кислоты. Варианты / Т. Сузуки, Х. Есикава, К. Абе, К. Сано; заявитель и патентообладатель Сева Денко К. К. – № 95119591/04 ; заявл. 05.04.1994 ; опубл. 10.06.1999.

38. Пат. 2131765 Российская Федерация, МПК⁷ B01J 008/06. Конвертор для двухступенчатой каталитической конверсии углеводов / М. Х. Сосна, И. Р. Левин; заявитель и патентообладатель Сосна Михаил Хайимович. – № 98100906/25 ; заявл. 28.01.1998 ; опубл. 20.06.1999.

39. Пат. 2160248 Российская Федерация, МПК⁷ C07C51/12. Способ получения уксусной кислоты путем карбонилирования / М. Д. Бейкер, К. Ш. Гарлэнд, М. Ф. Гайле, М. Д. Маскетт. – № 96109707/04 ; заявл. 13.05.1996 ; опубл. 10.12.2000.

40. Пат. 2217411 Российская Федерация, МПК⁷ C07C51/12. Способ получения уксусной кислоты карбонилированием метанола в присутствии родиевого катализатора (варианты) / П. Агравал, Х. Ч. Чеунг, Д. А. Фишер; заявитель и патентообладатель СЕЛАНИЗ ИНТЕРНЭШНЛ КОРПОРЕЙШЕН. – № 2002108001/04 ; заявл. 07.08.2000 ; опубл. 27.11.2003, Бюл. № 33.

41. Пат. 2220901 Российская Федерация, МПК⁷ C01B3/38. Получение синтез - газа паровым риформингом с использованием катализированного оборудования / С. К. Петер, Л. Ч. Вигго; заявитель и патентообладатель Хальдор Топсеэ А/Э. – № 2001101486/15 ; заявл. 01.07.1999 ; опубл. 20.01.2004.

42. Пат. 2234458 Российская Федерация, МПК⁷ C01C1/04. Процесс риформинга природного газа в процессе аммиака / В. П. Бершанский, А. Л. Колосовский, В. Б. Овчинников; заявитель и патентообладатель ООО «Акрон». – № 2003111194/15 ; заявл. 21.04.2003 ; опубл. 20.08.2004.

43. Пат. 2357919 Российская Федерация, МПК⁷ C01B3/38. Способ получения синтез - газа, обогащенного водородом и монооксидом углерода, путем каталитического риформинга углеводородсодержащего сырья / А. В. Обысов, С. М. Соколов, С. В. Афанасьев; заявитель и патентообладатель ОАО «Тольяттиазот». – № 2008563895/14 ; заявл. 09.01.2008 ; опубл. 10.06.2009.

44. Пат. 2393918 Российская Федерация, МПК⁷ C07C53/08. Способ и катализатор производства уксусной кислоты / Э. Д. Миллер, Д. Э. Моррис; заявитель и патентообладатель БП КЕМИКЭЛЗ ЛИМИТЕД. – № 2007126966/04 ; заявл. 17.11.2005 ; опубл. 10.07.2010.

45. Пат. 2404960 Российская Федерация, МПК⁷ C07C51/44. Способ производства уксусной кислоты / М. О. Скейтс, Д. А. Макелки, М. Саладо; заявитель и патентообладатель СЕЛАНИЗ ИНТЕРНЭШНЛ КОРПОРЕЙШН. – № 2007144082/04 ; заявл. 06.04.2006 ; опубл. 27.11.2010. Бюл. №33.

46. Пат. 2459172 Российская Федерация, МПК⁷ B01J008/00. Компактный реактор - теплообменник, использующий множество пористых горелок / Ж. Фабрис, Ф. Биатрис; заявитель и патентообладатель ИФП. – № 2009140147/06 ; заявл. 05.03.2009 ; опубл. 20.08.2012.

47. Пат. 2462413. Российская Федерация, МПК⁷ B01J008/00. Новая печь для парового риформинга, содержащая пористые горелки / Ж. Фабрис, Ф. Биатрис; заявитель и патентообладатель ИФП. – № 2008141419/03 ; заявл. 05.03.2008 ; опубл. 27.09.2012.

48. Пат. 2463287 Российская Федерация, МПК⁷ C07C53/08. Способ получения уксусной кислоты / Э. Д. Миллер, М. Д. Пейн; заявитель и патентообладатель БП КЕМИКЭЛЗ ЛИМИТЕД. – № 2008135127/04; заявл. 10.01.2007 ; опубл. 10.10.2012. Бюл. № 28.

49. Пат. 2535826 Российская Федерация, МПК⁷ C01B3/38. Способ получения синтез - газа паровой конверсией углеводородов / С. В. Афанасьев, С. В. Махлай, О. С. Рощенко; заявитель и патентообладатель ОАО «Тольяттиазот». – № 2007893893/14 ; заявл. 09.11.2007 ; опубл. 10.07.2008.

50. Пат. 2240288 Российская Федерация, МПК⁷ C01G55/00. Способ получения йодида родия / В. Д. Ильяшевич, Е. И. Павлова; заявитель и патентообладатель ОАО «Красцветмет». – № 2003103905/15 ; заявл. 10.02.2003 ; опубл. 20.11.2004. Бюл. № 32.

51. Пат. 2331625 Российская Федерация, МПК⁷ C07C31/04. Способ получения метанола / В. Н. Махлай, С. В. Афанасьев, В. А. Семенова, А. В. Макаров; заявитель и патентообладатель ОАО «Тольяттиазот». – № 2006113892/13 ; заявл. 28.02.2006 ; опубл. 02.08.2008.

52. Пат. 2331626 Российская Федерация, МПК⁷ C07C31/04. Способ получения метанола / С. В. Афанасьев, В. Н. Махлай, В. А. Семенова; заявитель и патентообладатель ОАО «Тольяттиазот». – № 2007113463/09 ; заявл. 11.04.2007 ; опубл. 20.08.2008.

53. Пат. 44066 Российская Федерация, МПК⁷ C07C31/04. Реактор синтеза метанола / В.Н. Махлай, С. В. Афанасьев, В. А. Семенова, А. В. Макаров; заявитель и патентообладатель ОАО «Тольяттиазот». – № 2006111003/07 ; заявл. 12.11.2006 ; опубл. 21.08.2009.

54. Паушкин, Я. Н. Технология нефтехимического синтеза / Я. Н. Паушкин, С.В. Адельсон. – М. : Наука, 2004. – 352 с.

55. Проблемы и перспективы использования нефтяного попутного газа в России [Электронный ресурс]. – 2009. – URL: <https://ru.book.org/book/3118907/0726d7> (дата обращения 30.01.2019).

56. Реутов, О. А. Органическая химия. Учебник для студ. вузов, обуч. по напр. и спец. "Химия". – М. : Наука, 1999. – 560 с.

57. Рыбаков, А. А. Теоретические исследования карбонилирования метанола на медьсодержащих формах цеолитов / А.А. Рыбаков, И.В. Ларин // Тез.докл. «Цеолиты и мезопористые материалы: достижения и перспективы». Звенигород, 16-18 июня 2015 г. – С. 37–38.

58. Сергеев, С. П., Афанасьев, С. В., Рощенко, О. С. Теплообмен и гидравлика для течения газа в подъемной трубе трубчатой печи первичного риформинга / С. П. Сергеев, С. В. Афанасьев, О. С. Рощенко // Химическая промышленность сегодня. – 2014. – №4. – С. 35-41.

59. Федоров, И. А. Родий / И. А. Федоров – М. : Наука, 2002. – 216 с.

60. Эммануэль, Н. М. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе / Н. М. Эммануэль, Е. Т. Денисов – М. : Наука, 1999. – 373 с.

61. Aleksandrov, Yu. A. Carbonylation of Methanol with Carbon Monoxide in the Presence of Sulfur-containing Catalysts / Yu. A. Aleksandrov, V. M. Shekunova, A. O. Kolmakov, E. H. Tarasov // *J. of Applied Chemistry* – 2002. – P. 68–70.
62. Bódis, J. Carbonylation of Methanol over Supported Rhodium Catalysts / J. Bódis // *In Situ Spectroscopy of Monomer and Polymer Synthesis* - 2005. – P. 187–205.
63. Brem, N. Carbonylation of Glycerol and Other Polyols: A High Throughput Study of Feasibility / N. Brem, F. Lutz, A. Sundermann // *Topics in Catalysis* – 2010. – P. 34.
64. Chakir, M. Ethanol and acetic-acid tolerances in *Drosophila melanogaster*: similar maternal effects in a cross between 2 geographic races / M. Chakir, P. Capy, E. Pla, J. Vouidibio, J.R. David // *Genetics Selection Evolution* – 1994. – P. 26.
65. Cheryan, M. Acetic Acid Production / M. Cheryan // *Applied microbiology: Industrial* – 2009. – P. 145.
66. Choudhary, V. R, Mondal K. C. // *Appl. Energy* – 2006. – Vol. 83. – P. 1024.
67. Curnutt, G. Copper Catalyzed Oxidative Carbonylation of Methanol to Dimethyl Carbonate / G. Curnutt // *Oxygen Complexes and Oxygen Activation by Transition Metals* – 2016. – Pp. 215-232.
68. Demidov, D. V., Mishin I. V., Mikhailov M. N. // *International Journal of Hydrogen Energy* – 2011. – Pp. 5941-5950.
69. Denley, D. R. Zeolite-Supported Rh Catalysts for Methanol Carbonylation: X-Ray Absorption Measurements / D. R. Denley, R.H. Raymond, S. C. Tang // *EXAFS and Near Edge Structure* – 2003. – P. 325.
70. Ernstsén, A. Identification of oxindole-3-acetic acid, and metabolic conversion of indole-3-acetic acid to oxindole-3-acetic acid in *Pinus sylvestris* seeds / A. Ernstsén, G. Sandberg, K. Lundström // *Planta* – 1999. – Pp. 42–57.

71. Falbe, J. Metal Carbonyl Catalyzed Carbonylation Reppe Reactions / J. Falbe // Carbon Monoxide in Organic Synthesis – 2010. – P. 78.
72. Fan, Y. Acetic Acid from the Carbonylation of Chloride Methane Over Rhodium Based Catalysts / Y. Fan, D. Ma, X. Bao // Catalysis Letters – 2009. – Pp. 286-290.
73. Hallinan, N. Carbonylation of Methanol and Methyl Acetate / N. Hallinan // Homogeneous Catalysis - 2008. – Pp. 109–124.
74. Hao, M. IRC analysis of methanol carbonylation reaction catalyzed by rhodium complex / Maorong H., W. Feng, Y. Ji, M. Lei // Science in China Series B: Chemistry – 2004. – Pp. 41–49.
75. Haynes, A. Acetic Acid Synthesis by Catalytic Carbonylation of Methanol / A. Haynes // Catalytic Carbonylation Reactions – 2006. – Pp. 179–205.
76. Hori, H. Kinetic study of methanol synthesis from carbon dioxide and hydrogen / H. Hori, C. Six, W. Leitner // Applied Organometallic Chemistry – 2001. – Vol. 15. Pp. 121–126.
77. Iwase, Y. Reaction Kinetics of Methanol Carbonylation to Methyl Formate Catalyzed by CH_3O – Exchange Resin / Y. Iwase, T. Kobayashi, K. Inazu, A. Miyaji // Catalysis Letters – 2007. – Pp. 47–50.
78. James, F. Rhodium catalyzed carbonylation of methanol / F. James, Co. Monsanto, St. Louis // Platinum Metals Rev – 2005. – Pp. 12–14.
79. Jeong, J. H., Lee, D. K. et al. // Appl. Catal A – 2006. – Vol. 32. – Pp. 151.
80. Jiang, H. Improvement on stability of square planar rhodium (I) complexes for carbonylation of methanol to acetic acid / H. Jiang, P. Pan, G. Yuan, X. Chen // Science in China Series B: Chemistry – 1999. – Pp. 311–315.
81. Li, D., Atake, I., Shishido, T., Oumi, Y., Sano, T., Takehira, K. // J. Catal – 2007. – Vol. 250. – 299 p.
82. Li, D., Shishido, T., Oumi, Y., Sano, T., Takehira, K. // Appl. Catal A – 2007. – Vol. 332. – 98 p.

83. Liu, J. Dimethyl Ether Carbonylation to Methyl Acetate over HZSM-35 / J. Liu, H. Xue, X. Huang, Y. Li, W. Shen // *Catalysis Letters* – 2010. – Pp. 33–37.
84. Maksimov, A. L. Carbonylation of methanol and dimethyl ether in ionic liquids / A. L. Maksimov, D. V. Losev, Yu. S. Kardasheva, E. A. Karakhanov // *Petroleum Chemistry* – 2014. – Pp. 283–287.
85. Nefedov, B. K. Carbonylation reaction / B. K. Nefedov, N. S. Sergeeva, Ya. T. Éidus // *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of chemical science* – 2012. – Pp. 1693–1698.
86. Nefedov, B. K. Carbonylation reactions / B. K. Nefedov, N. S. Sergeeva, T. V. Zueva, E. M. Shutkina, Ya. T. Eidus // *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of chemical science* – 2011. – Pp. 565–568.
87. Paulik, F.E. Novel catalysts for the low-pressure carbonylation of methanol to acetic acid / F.E. Paulik, J. F. Roth // *Chemical Communication* – 2008. – 158 p.
88. Ping, Y.Y. Oxidative carbonylation of organic compounds by carbon monoxide and transition-metal salt catalysts / Y. Y. Ping, A. L. Lapidus // *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of chemical science* – 2005. – PP. 327–230.
89. Ren, J. Study on the formation and role of copper chloride hydroxide in the oxidative carbonylation of methanol to dimethyl carbonate / J. Ren, Z. Li, S. Liu, X. Lu, K. Xie // *Kinetics and Catalysis* – 2010. – Pp. 250–254.
90. Robinson, K.K. Kinetics of the catalytic of methanol vapor phase carbonylation / K .K. Robinson, A. Hershman. J. H. Craddock // *Journal of catalysis* – 2002. – Pp. 389–396.
91. Rybakov, A. A. Theoretical aspects of methanol carbonylation on copper-containing zeolites / A. A. Rybakov, I. A. Bryukhanov, A. V. Larin // *Petroleum Chemistry* – 2016. – Pp. 259–266.
92. Shcherbakov, V. V. Electroconductivity changing tendency of concentrated of formic and acetic acids binary aqueous solutions and water-formic

acid-acetic acid ternary solution / V.V. Shcherbakov, N. N. Barbotina, T. N. Ponamareva // *J. of Electrochemistry* – 2009. – Pp. 452–467.

93. Tagaev, O. A. Mechanism of the carbonylation of methanol to methyl formate / O. A. Tagaev, M. D. Gashchuk, Yu. A. Pazderskii, I. I. Moiseev // *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of chemical science* – 1992. – Pp. 2233–2237.

94. Tempesti, E. Thermal Stability of a Polymer-Supported Rhodium Catalyst for Methanol Carbonylation / E. Tempesti, A. Kaddouri, N. De Blasio // *J. of Thermal Analysis and Calorimetry* – 1998. – 193 p.

95. Winkelmann, J. Diffusion coefficient of acetic acid in acetic acid ethyl ester / J. Winkelmann // *Physical Chemistry* – 2016. – Pp. 621–632.

96. Yamamoto, Y. Vapor Phase Carbonylation Reactions Using Methyl Nitrite Over Pd Catalysts / Y. Yamamoto / *Catalysis Surveys from Asia* – 2010. – Pp. 103–110.