

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»

Институт химии и энергетики

(наименование института полностью)

Кафедра «Химическая технология и ресурсосбережение»

(наименование)

18.03.01 Химическая технология

(код и наименование направления подготовки, специальности)

Химическая технология органических и неорганических веществ

(направленность (профиль) / специализация)

**ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА
(БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА)**

На тему: «Оптимизация парофазного процесса получения винилацетата на бифункциональных катализаторах»

Студент

Е.Э. Семагин

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

к.х.н., доцент, И.В. Цветкова

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

Консультант

И.Ю. Усатова

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

Тольятти 2020

Аннотация

Название бакалаврской работы: «Оптимизация парофазного процесса получения винилацетата на бифункциональных катализаторах».

Бакалаврская работа состоит из пояснительной записки на 47 страницах, включающая 3 рисунка, 11 таблиц, списка из 30 источников, включающего 9 иностранных источников, и графической части на 6 листах формата А1.

Цель работы - дать некоторую информацию о методах получения винилацетата, физико-химических свойствах процесса, используемом сырье и катализаторах, безопасности производства и хранения продукта, технологической схеме и методах оптимизации процесса.

Работу можно разделить на несколько логически связанных частей, которые являются теоретической частью, технологической частью и расчетной частью. Большое внимание уделяется патентному поиску, сравнению и выбору лучшего катализатора, технологии приготовления катализатора и способу его замены. В специальной части проекта подробно рассказывается о приготовлении нового катализатора. Для выбора лучшего бифункционального катализатора изучаются патенты, составляется сравнительная таблица найденных катализаторов и анализируются полученные данные. На основании анализа выбран новый катализатор. После этого предлагается способ его замены.

Можно сделать вывод, что процесс оптимизации может осуществляться без значительных потерь.

Annotation

The title of the graduation work is «Optimization of the process of vapor-phase production of vinyl acetate on bifunctional catalysts».

The graduation project consists of an explanatory note on 47 pages, introduction, including 3 figures, 11 tables, the list of 30 references including 9 foreign sources and the graphic part on 6 A1 sheets.

The aim of the work is to give some information about methods of producing vinyl acetate, physicochemical properties of the process, raw materials and catalysts used, production safety and product storage, process chart and methods for optimizing the process.

The senior thesis may be divided into several logically connected parts, which are theoretical part, technological part and calculation part. Much attention is given to the patent search, comparison and selection of the best catalyst, the catalyst preparation technology and a method of its replacement. The special part of the project gives details about preparing a new catalyst. To select the best bifunctional catalyst, patents are studied, a comparative table of the found catalysts is compiled, and the obtained data are analyzed. Based on the analysis, a new catalyst is selected. After that, a method for replacing it is proposed.

It can be concluded that the process of optimization can be carried out without significant losses.

Содержание

Введение.....	5
1 Теоретическая часть.....	7
1.1 Способы получения винилацетата.....	7
1.1.1 Уксусная кислота и ацетилен.....	7
1.1.2 Метод синтез-газа	8
1.1.3 Уксусная кислота, этилен и кислород.....	9
1.2 Физико-химические основы процесса получения винилацетата из этилена и уксусной кислоты	10
1.2.1 Катализаторы процесса	11
1.2.2 Характеристика сырья	14
1.3 Особенность бифункциональных катализаторов	17
1.4 Патентный поиск по катализаторам процесса и технологии ее осуществления	19
2 Технологическая часть	24
2.1 Предлагаемое техническое решение по оптимизации процесса получения винилацетата.....	24
2.2 Описание принципиальной схемы для парофазного получения винилацетата.....	28
2.3 Аналитический контроль производства	30
2.4 Безопасность и экологичность производства винилацетата.....	30
3 Расчетная часть.....	35
3.1 Расчет материального баланса реактора.....	35
3.2 Расчет теплового баланса реактора.....	37
3.3 Расчет сепаратора.....	40
Заключение	43
Список используемой литературы и используемых источников.....	45

Введение

Винилацетат представляет собой бесцветную легко воспламеняющуюся жидкость, которая также имеет характерный запах, который может быстро стать раздражающим. Поливинилацетат является предшественником поливинилового спирта и поливинилацетатных смол. Винилацетат также сополимеризуется в качестве второстепенного сырья для винилхлорида и этилена с образованием коммерческих полимеров и акриловых волокон.

Винилацетат является предшественником для производства поливинилацетатных гомополимеров и сополимеров для широкого спектра промышленных и потребительских товаров. С точки зрения применения винилацетат подразделяется на поливинилацетат / поливинилацеталь, поливиниловый спирт, этилен-виниловый спирт, этилен-винилацетат и другие.

По оценкам, около 80 % произведенного винилацетата используется для производства поливинилацетата и поливинилового спирта. Обладая хорошими адгезионными свойствами к различным подложкам, таким как дерево, бумага, металлы и пластиковые пленки, поливинилацетат широко используется в клеевой промышленности. Точно так же он имеет применение в красках и покрытиях.

Поливиниловый спирт, второй по величине потребитель винилацетата после поливинилацетата, используется для производства красок, покрытий и водорастворимой упаковки.

Поливинилацеталь, полученный непосредственно из поливинилацетата, играет важную роль в производстве промежуточного слоя безопасного стекла, моющих грунтовок, покрытий и изоляции магнитных проводов.

Этилен-виниловый спирт считается наиболее быстро растущим применением винилацетата благодаря использованию его в качестве барьерной смолы для пластиковых бутылок, упаковки для пищевых продуктов, цистерн для бензина и технических полимеров.

Этилен-винилацетат, который обещает неуклонно расти на рынке благодаря упаковочной промышленности, также находит применение в производстве штор для душа и обуви. Кроме того, поливинилбутираль и винилацетат этилена также производятся из винилацетатного мономера. Поливинилбутираль помогает производить безопасное стекло, используемое в строительстве и автомобилестроении, в то время как винилацетат этилена широко используется для нанесения архитектурных покрытий, поскольку оказывает низкое воздействие на окружающую среду.

Задачами работы являются следующие:

- изучение способов получения винилацетата
- изучение физико-химических основ получения винилацетата из этилена и уксусной кислоты парофазным методом
- рассмотрение основных характеристик сырья процесса, а также требований к продуктам
- особенности бифункциональных катализаторов
- патентный поиск по катализаторам и технологии и ее осуществления
- оптимизация процесса получения винилацетата
- описание технологической схемы процесса
- расчет материального и теплового балансов реактора; расчет сепаратора.

1 Теоретическая часть

В этом разделе рассмотрены три основных варианта производства винилацетата. Они разные с точки зрения условий эксплуатации, реагентов, используемых катализаторов. В некоторых способах количество реакций не одно, поэтому образуется больше побочных продуктов. Каждый метод имеет свои преимущества и недостатки. Это: реакция уксусной кислоты и ацетилена; метод синтез-газа; реакция уксусной кислоты, этилена и кислорода [30].

1.1 Способы получения винилацетата

1.1.1 Уксусная кислота и ацетилен

Первый способ получения, реакция уксусной кислоты и ацетилена, проходит в газовой фазе при температуре 170-250 °С. В этом методе конверсия ацетилена варьируется от 60 % до 70 %, а степень селективности ацетилена и уксусной кислоты составляет более 93 % каждая.

Реакция этого метода:



В таблице 1 показаны физические свойства каждого компонента.

Таблица 1 - Физические свойства

Компонент	Молекулярная формула	Состояние	Температура кипения	Температура плавления
Уксусная кислота	CH ₃ COOH	Бесцветная жидкость	117 °С	16,6 °С
Ацетилен	HC ≡ CH	Бесцветный газ	-	80,8 °С

Ацетат цинка является предпочтительным катализатором реакции, однако широко используются два вспомогательных материала: уголь и

пористые углеродные сферы. Ацетат цинка доминирует, потому что он менее токсичен, дешев и легко доступен. Древесный уголь является современным поддерживающим материалом, однако предложили лучший поддерживающий материал с точки зрения механической прочности, распределения пор по размерам, площади поверхности. Это пористая углеродная сфера. Однако в мире этот процесс используется в меньшей степени по экономическим причинам. Стоимость ацетиленов как сырья значительно выше. Как правило, это экономически менее выгодно, чем в случае этилена вместо ацетиленов [30].

1.1.2 Метод синтез-газа

Синтез-газ - это смесь, состоящая из окиси углерода, двуокиси углерода и водорода. Он производится, когда углеродсодержащее топливо превращается в газообразный продукт. Этот продукт имеет некоторую теплотворную способность. В качестве примера получения синтез-газа можно привести газификацию выбросов угля, паровой риформинг кокса. В этом отчете этерификация кетеном будет рассматриваться как пример метода синтез-газа. Реагентами являются ацетальдегид и уксусный ангидрид. Эта реакция протекает с образованием промежуточного продукта ЭДА (этилендиамин), который термодинамически менее предпочтителен. Есть 2 реакции, которые являются обратимыми. Реакции проводятся в присутствии кислотного катализатора Бренстеда при температуре 800 °С, в этом случае ацетальдегид является синтез-газом. Физические характеристики компонентов для метода синтез-газа представлены в таблице 2.

Реакции этого метода:

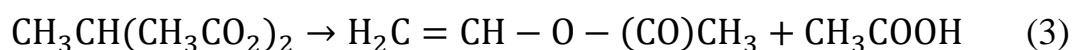
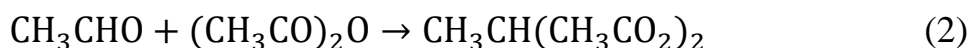


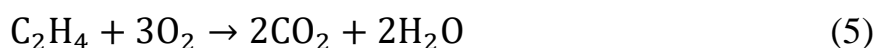
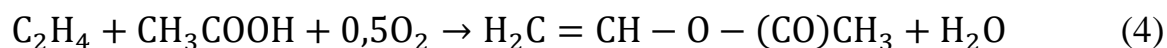
Таблица 2 - Физические характеристики продуктов реакции

Компонент	Молекулярная формула	Состояние	Температура кипения	Температура плавления
Ацетальдегид	CH ₃ CHO	Бесцветная жидкость	20,2 °С	-123,37 °С
Уксусный ангидрид	(CH ₃ CO) ₂ O	Бесцветная жидкость	139,8 °С	-73,1 °С
Этилидендиацетат	CH ₃ CH(CH ₃ CO ₂) ₂	Бесцветная жидкость	167 °С	18,9 °С
Уксусная кислота	CH ₃ COOH	Бесцветная жидкость	118 °С	16 °С

В обеих реакциях участвует этилидендиацетат. Поскольку этилидендиацетат является менее летучим, чем ацетальдегид, уксусная кислота, уксусный ангидрид и винилацетат, нагревание этилидендиацетата приводит к разделению ацетальдегида, уксусной кислоты, уксусного ангидрида и винилацетата вследствие испарения. Чтобы предотвратить потерю компонентов из-за улетучивания, давление повышается при высокой температуре. Это привело к другим реакциям, таким как альдольная конденсация и олигомеризация, которая приводит к образованию нежелательных смолоподобных материалов. Кроме того, было подсчитано, что капитальные и коммунальные расходы выше, чем предлагаемый третий метод, несмотря на то, что стоимость сырья является выгодной [30].

1.1.3 Уксусная кислота, этилен и кислород

Выбор для производства винилацетата - это реакция уксусной кислоты, этилена и кислорода. Это экономически наиболее выгодный способ производства винилацетата. Сегодня этот процесс занимает доминирующее положение в производстве ВА. Этот процесс содержит две реакции, и эти реакции происходят в газовой фазе:



Этилен (C₂H₄) представляет собой бесцветный горючий газ, простейшая алкеновая группа с температурой кипения минус 103,70 °С и температурой плавления минус 169,20 °С.

Для этого процесса используются бифункциональные катализаторы на основе палладия. Однако существуют и другие альтернативные катализаторы для производства. Celanese использовала первую альтернативу, смесь металлического палладия, золота и ацетата меди. Второй вариант, катализатор палладий-золото производится в Lyundell Basell. Третий вариант, катализатор Pd / KOCH₃O₂ широко используется в DuPont [4]. Способы получения и параметры получения представлены в таблице 3.

Таблица 3 - Способы получения винилацетата

Процесс получения	Уксусная кислота и ацетилен	Ацетальдегид и уксусный ангидрид	Уксусная кислота, этилен и кислород	
			Жидкая фаза	Газовая фаза
Давление	15-18 атмосфер	20-40 атмосфер	30-40 атмосфер	9-12 атмосфер
Температура	170-250 °С	120-140 °С	110-130 °С	150-160 °С
Катализатор	Zn(OAc) ₂ , пропитанный древесным углем	FeCl ₃	PdCl ₂ /CuCl ₂ (коррозионный)	Соли палладия на носителе
Экономика	Дорогой	Относительно дорогой	Дорогой	Дешевле остальных

1.2 Физико-химические основы процесса получения винилацетата из этилена и уксусной кислоты

В основном, процесс синтеза винилацетата, описанный в этой работе, осуществляется по реакции между уксусной кислотой, этиленом и кислородом. Во-первых, этилен подвергается реакции оксиацетилирования с образованием винилацетата. Стандартная теплота этой реакции минус 176,2 кДж / моль. Предыдущие технологии синтеза основывались на жидкофазной

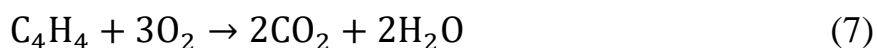
реакции при температуре 110-130 °С и диапазонах давления 30-40 атмосфер. Однако в этом проекте планируется оптимизировать процесс, включающий реакцию в газовой фазе, поскольку это может поддерживать более эффективный выход и уменьшать коррозионное воздействие окислительно-восстановительного катализатора.

Основная реакция:



Затем происходит вторичная реакция сгорания полиэтилена, приводящая к выбросам CO_2 , что является крайне нежелательным результатом процесса. Такой результат влияет на выход, который будет ниже, и вызывает трудности при отводе тепла. Стандартная теплота реакции составляет минус 1322,8 кДж / моль.

Вторичная реакция:



В результате, если обеим реакциям позволяют происходить, процесс синтеза винилацетата становится экзотермическим с приблизительным тепловым эффектом минус 250 кДж / моль [4].

1.2.1 Катализаторы процесса

Катализатор играет решающую роль в технологии. Ранее катализаторы основывались на палладии в количестве от 1 до 5 массовых %, импрегнированном на диоксиде кремния с ацетатами щелочных металлов в качестве активаторов. Современные катализаторы используют в качестве усилителей благородные металлы, в основном золото. Типичный катализатор типа Байера состоит из 0,15-1,5 массовых % Pd, 0,2-1,5 массовых % Au, 4-10 массовых % KOAc на сферических частицах кремнезема диаметром 5 мм.

Реакция очень быстрая и происходит в основном внутри тонкого слоя на поверхности частиц [11].

Типичный срок службы катализатора составляет 1 - 2 года. Предпочтительными условиями работы являются температуры около 150-160 °С и давление от 8 до 10 атмосфер. Горячие точки выше 200 °С приводят к постоянной дезактивации катализатора. Соотношение реагентов должно обеспечивать избыток этилена к уксусной кислоте от 2:1 до 3:1. Из-за опасности взрыва концентрация кислорода в реакционной смеси должна поддерживаться на уровне ниже 8% в расчете на смесь, не содержащую уксусную кислоту. Вышеуказанные фигуры формулируют конструктивные ограничения. Кроме того, для активации катализатора может потребоваться небольшое количество воды в исходной смеси [11].

Из-за сильно экзотермического эффекта необходимы меры по сдерживанию повышения температуры, такие как разбавление реакционной смеси некоторым инертным газом. Из-за ограничений по селективности и отводу тепла реактор спроектирован с низкой конверсией за проход, обычно 15-35 % для уксусной кислоты и 8-10 % для этилена.

Анализ механизма каталитической химической реакции позволяет определить основные факторы, которые могут повлиять на конструкцию реактора. В начале 1970 года продемонстрировали, что механизм реакции в газовой фазе показывает большое сходство с жидкофазной реакцией. Эта точка зрения была принята более общей концепцией поддерживаемого жидкофазного катализа, в которой один и тот же механизм реакции может использоваться для объяснения как гомогенных, так и гетерогенных процессов. Ярким примером является класс селективных реакций окисления, включая существующее ацетоэтилирование [14].

В типичных условиях установки адсорбция уксусной кислоты и воды на катализаторе может быть значительной, причем уксусная кислота образует около трех монослоев. Промотор, как правило, ацетат щелочного металла,

также играет важную роль. Например, ацетат калия дает соль с водой с температурой плавления при 148 °С.

В результате с точки зрения конструкции реактора кинетика реакции не чувствительна к концентрации уксусной кислоты, но присутствие некоторого количества воды необходимо для активации катализатора. Напротив, этилен и кислород участвуют в кинетике посредством сложного механизма адсорбции/поверхностной реакции. Такое поведение было подтверждено как академическими, так и промышленными исследованиями.

В парофазном методе окисление этилена с целью получения винилацетата осуществляется на твердом катализаторе (соли палладия на носителе). В этом процессе функцию катализаторов и промоторов выполняет инертный пористый носитель. Вместе с тем обязательна добавка катиона щелочного металла. Катализатором процесса служит ацетат палладия, образующийся в результате взаимодействия палладия с уксусной кислотой. Схема механизма реакции представлена на рисунке 1.

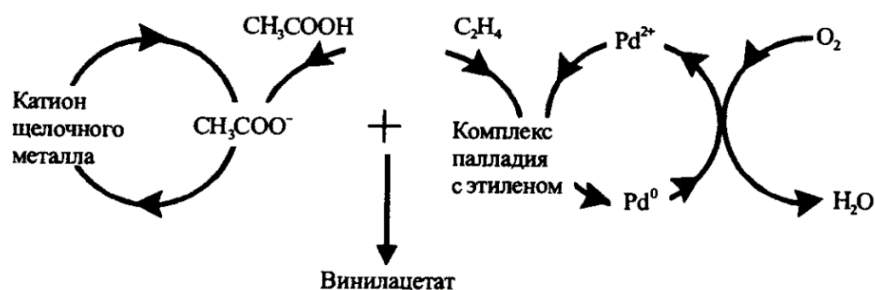
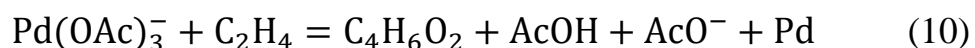


Рисунок 1 - Механизм реакции

Благодаря диспергированию палладия на поверхности носителя возникает непосредственный контакт кислорода с атомами палладия.





1.2.2 Характеристика сырья

Этилен (C_2H_4) - чрезвычайно легковоспламеняющийся бесцветный органический газ со слегка сладковатым запахом. Этилен имеет тенденцию вызывать опасные реакции, такие как спонтанная полимеризация и даже взрыв при контакте с определенными химическими веществами, а именно с фтором, ацетиленом, водородом и оксидами. Кроме того, он может проявлять опасные свойства при образовании взрывоопасных смесей при контакте с воздухом. Кроме того, существует несколько токсических эффектов, которые могут быть вызваны контактом с этиленом, такие как местный обморожение и повреждение тканей; вдыхание газа может повредить центральную нервную систему. С точки зрения химической структуры этилен является самым простым алкеном, так как он имеет два атома углерода, связанных двойной связью, и четыре атома водорода, связанных с ними. Это жесткая молекула, и для разрыва π -связи требуется высокая энергия. Эта область двойной связи очень электронная плотность и склонна присоединять электрофильные молекулы. Результаты УФ-видимой спектроскопии этилена просты и могут быть использованы для проверки теоретических данных и справок. Этилен можно хранить в контейнерах при температуре ниже 50°C и в хорошо проветриваемом помещении, чтобы избежать несчастных случаев из-за горючих свойств материала. Для промышленных целей и в нефтехимии этилен может быть получен паровым крекингом, что подразумевает получение более мелких углеводородов из более крупных и отделение компонента посредством процедуры многократного сжатия, и дистилляции. Мировой спрос на этилен быстро растет из года в год и составляет около 149 миллионов тонн в год [29].

Уксусная кислота ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$), или этановая кислота, представляет собой бесцветную жидкость, представляющую собой простое карбоновое органическое соединение. Его можно отличить по острому запаху и кислому

вкусу. Путем объединения воды с уксусной кислотой в объемной доле приблизительно 3-9% можно получить уксус. Кроме того, он обладает свойствами, необходимыми для производства целлюлозы и поливинилацетатов. Уксусная кислота широко применяется в таких процессах химической промышленности, как производство диметилтерефталата. Кроме того, он широко используется в пищевой промышленности в качестве добавки, регулятора приправы или кислотности. Несмотря на то, что с точки зрения химии уксусная кислота считается слабой кислотой, при высоких концентрациях она может вызывать коррозионный эффект и даже повреждение кожи человека. Аналогично воде или этанолу, молекула жидкой уксусной кислоты является гидрофильным протонным растворителем. Смешиваемые свойства компонента уменьшаются с увеличением длины алканов, поэтому он больше не смешивается с октаном и высшими алканами. Кроме того, уксусная кислота легко смешивается с растворителями независимо от полярности, а именно с полярными неорганическими солями и неполярными маслами, йодом или серой. Как правило, существует два способа получения уксусной кислоты: промышленный синтез, в частности карбонилирование метанола, и бактериальная ферментация. Потребность в уксусной кислоте в глобальном масштабе приблизительно равна 6,5 млн. Тонн в год, большая часть этого количества производится из нефтехимического сырья [29].

Кислород (O_2) является одним из наиболее важных химических соединений. Газообразный кислород не имеет запаха, цвета и вкуса и составляет 21% от массы атмосферного слоя Земли. Кроме того, кислород может быть найден в различных минеральных средах, скалах, воде и органических соединениях. Это одно из важнейших соединений для дыхания и выработки энергии живыми организмами. Элементарный кислород может быть произведен водорослями, растениями и микроорганизмами, такими как цианобактерии, в процессе фотосинтеза. С точки зрения химических свойств, двухатомный кислород имеет два атома, связанных двойной связью. С точки зрения химической реактивности, кислород может взаимодействовать почти

со всеми типами атомов, кроме благородных газов. Как правило, окисление органических молекул происходит медленно с точки зрения кинетики, но предпочтительно с точки зрения термодинамики. Наличие чистого кислорода вредно для организмов и биологических клеток. Обработка старением и болезнями являются вторичным действием окислительного воздействия на живые организмы. Несмотря на то, что кислород может поддерживать горение, он не горит сам по себе. В жидкой и твердой форме кислород остается прозрачным веществом голубого цвета. Чистый кислород широко используется в промышленности для производства этиленоксида, винилацетатного мономера, пропиленоксида, диоксида титана, этилендихлорида, сульфата железа в реакции химического окисления и для получения синтез-газа. Кроме того, его можно применять для плавки стекла, первичной цветной металлургии и вторичной выплавки чугуна и стали [29].

В таблице 4 представлены числовые данные для характеристики физических свойств сырья и продукции.

Таблица 4 - Физические свойства компонентов сырья и продуктов

Компонент	Этилен	Уксусная кислота	Кислород	Вода	Углекислый газ	Винилацетат
1	2	3	4	5	6	7
Молекулярная формула	C_2H_4	$C_2H_4O_2$	O_2	H_2O	CO_2	$C_4H_6O_2$
Внешний вид	Бесцветный газ	Бесцветная жидкость	Бесцветный газ	Чистая жидкость	Бесцветный газ	Бесцветная жидкость
Молекулярная масса, кг/кмоль	28,05	60,05	31,99	18,02	44,01	86,09
Плотность при н.у., кг/м ³	1,18	1049,0	4,47	999,97	1562,0	933,8
Нормальная точка кипения, °C	-103,7	118,5	-182,9	100	-78,5	72,9

Продолжение таблицы 4

Температура заморозки, °С	-169,2	16,5	-218,8	0	-56,6	-92,8
Удельный вес	0,975	1,055	1,105	1	1,530	0,934
Температура кипения, °С	9,2	320	-118,6	373,9	30,98	246,0
Критическое давление, атм	50,42	57,8	50,43	220,64	73,77	39,52
Теплота испарения	13,553	23,7	-	40,66	63,9	31,49

Основное решение по сырью зависит от стоимости в зависимости от чистоты композиций с учетом добавок, которые крайне нежелательны. Таким образом, уксусная кислота и этилен в качестве исходного сырья должны иметь высокую чистоту. Как только сложно получить 100 % чистое сырье, уксусная кислота может содержать ацетальдегид и муравьиную кислоту в количестве менее 0,1 %. Допускается, чтобы этилен содержал менее 1 % этана, однако для защиты катализатора требуются ограничения по СО и сере [8]. Таблица 5 иллюстрирует требования к сырью, которые обсуждались ранее.

Таблица 5 - Требования к сырью

	Этилен	Уксусная кислота
Чистота	99,9 %	99,9 %
Примеси	Этан < 1 % СО и сера - незначительное количество (в миллионных долях)	Муравьиная кислота и ацетальдегид - незначительное количество (в миллионных долях)

1.3 Особенность бифункциональных катализаторов

Катализаторы имеют решающее значение не только для производства многих тысяч материалов и продуктов, включая топливо, необходимое

современному обществу, но также для уменьшения загрязнения воды и воздуха, а также для минимизации потерь природных ресурсов и энергии. Последние достижения в области экологически чистой и устойчивой науки и техники требуют более мощных и сложных катализаторов, которые выполняют настраиваемую функцию. Много усилий было уделено разработке четко определенных бифункциональных молекулярных катализаторов, основанных на комбинации кислоты Льюиса и основных центров, работающих совместно для достижения высокоэффективного молекулярного превращения для органического синтеза. Бифункциональные катализаторы содержат два или более места для активации электрофилов и нуклеофилов, и, следовательно, эти катализаторы могут эффективно стимулировать широкий диапазон молекулярного превращения путем эффективного накопления и совместной активации реагирующих субстратов на соседних активных центрах в одних и тех же молекулах. Тщательная и точная настройка структуры молекулярных катализаторов, а также пространственная организация функциональности, необходимая для достижения наилучших характеристик катализа.

Металло-лигандные взаимодействующие бифункциональные молекулярные катализаторы также признаны в качестве альтернативной и необходимой стратегии для реализации высокоэффективной молекулярной трансформации. В нем невинный лиганд непосредственно участвует в активации субстрата и последующих реакциях посредством различных вторичных взаимодействий, включая водородные связи. Следовательно, дезактивация катализатора из-за кислотно-основной нейтрализации или деструктивной агрегации может быть сведена к минимуму. Действительно, ряд биологических катализаторов в природе был выполнен сложным образом для таких бифункциональных и даже многофункциональных систем с лигированными пептидными остатками и протезными группами.

Эта уникальная концепция недавно разработанных бифункциональных молекулярных катализаторов на основе металлов приводит к высоким

скоростям реакции и превосходному стереохимическому результату, поскольку реакции протекают через замкнутую сборку реагентов и катализаторов, обеспечивая широкую область применения и применимость в органической синтетической химии. Этот объем предназначен для освещения последних впечатляющих достижений в области бифункционального катализа с использованием хорошо спроектированных мультиметаллических систем, двухъядерных, одноядерных молекулярных катализаторов на основе переходных металлов и кислотных катализаторов Льюиса [9].

Винилацетатная каталитическая технология, которая была широко запатентована, представляет собой катализатор на основе биметаллического диоксида кремния на палладии-золоте (Pd-Au), пропитанный ацетатом калия (КОАс). Заявки на патент и журнальная литература показали, что добавление Au к катализатору Pd улучшает внутреннюю селективность катализатора по отношению к винилацетату наряду с повышением скорости его производства. Было показано, что КОАс повышает производительность катализатора в винилацетате и способствуют сжиганию уксусной кислоты [5].

1.4 Патентный поиск по катализаторам процесса и технологии ее осуществления

Процесс проводится в неподвижном слое катализатора. Гетерогенный катализатор для процесса получения винилацетата парофазным способом включает в себя каталитический активный металл; активизирующее вещество; дополнительное активизирующее; твердый пористый носитель. В таблице 6 представлены подходящие патенты.

Таблица 6 - Таблица патентов

Страна публикации, регистрационный номер, вид документа; Номер публикации	Классификационный индекс	Заявитель (патентообладатель); Дата публикации патента; Изобретатели	Название изобретения; Цель и сущность изобретения
1	2	3	4
RU 2 149 055 C1	B01J 21/08 B01J 23/44 B01J 23/52 B01J 23/56 B01J 23/58 B01J 23/60 B01J 23/62 B01J 23/63 C07B 61/00 C07C 67/04 C07C 67/055 C07C 69/15	Дзе Стэндрд Оил Компани (US); 2000.05.20; Блюм Патриция Рай (US), Сирджак Лэрри Майкл (US), Лемански Майкл Френсис (US), Папаризос Кростос (US), Пепера Марк Энтони (US), Суреш Девасирватан Дханарах (US)	КАТАЛИЗАТОР ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВИНИЛАЦЕТАТА, СПОСОБ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ, СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ВИНИЛАЦЕТАТА И СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ НОСИТЕЛЯ ДЛЯ КАТАЛИЗАТОРА СИНТЕЗА ВИНИЛАЦЕТАТА; Катализатор, предназначенный для получения винилацетата в псевдооживленном слое, отличающийся тем, что представляет собой катализатор, отвечающий формуле Pd/M/A, где M обозначает барий, золото, лантан, ниобий, церий, цинк, свинец, кальций, стронций, сурьму или их смеси; A обозначает по меньшей мере один щелочной металл, содержащийся в материале пропитки в предварительно приготовленном практически инертном носителе в форме микросферических частиц.

Продолжение таблицы 6

1	2	3	4
<p>SU 403158 A1</p>	<p>C07C 69/15 C07C 67/05</p>	<p>Байер Акциенгезельшафт и Фарбверке Хёхст Акциенгезельшафт формальс Майстер Луциус и Брюнинг (DE); 1973.10.19; Вальтер Крениг (DE), Вульф Швердтель (DE), Гювтер Рошер (DE), Курт Зенневальд (DE)</p>	<p>СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ВИНИЛАЦЕТАТА; Способ получения винилацетата путем взаимодействия этилена с уксусной кислотой и кислородом в газовой фазе при 50-350 °С в присутствии содержащего палладий и соли щелочных металлов катализатора с последующей отгонкой образующихся продуктов, их конденсацией и фракционированием, отличающийся тем, что, с целью поддержания высокой активности катализатора и его селективности, процесс ведут с добавлением солей щелочных металлов совместно с одним или несколькими исходными реагентами со скоростью, равной их уносу с образующимися продуктами.</p>
<p>RU 2 261 142 C2</p>	<p>B01J 23/52 B01J 23/58 B01J 23/66 B01J 37/02 B01J 37/18 C07B 61/00 C07C 67/05 C07C 67/055 C07C 69/15</p>	<p>Целанезе Кемикальз Юроп Гмбх (DE); 2005.09.27; Хагемейер Альфред (US), Вернер Харальд (DE), Дингердиссен Уве (DE), Кюхляйн Клаус (DE), Дамбек Гюнтер (DE), Гайсс Герхард (DE), Рутш Андрэа (DE), Вайдлих Штефан (DE)</p>	<p>КАТАЛИЗАТОР И СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ВИНИЛАЦЕТАТА; Катализатор для получения винилацетата, содержащий палладий, по крайней мере, одно соединение щелочного металла и, в случае необходимости, один или несколько промоторов, на пористом носителе, получаемый нанесением на пористый носитель, по крайней мере, одного соединения палладия и последующим восстановлением, причем до или после восстановления наносят, по крайней мере, одно соединение щелочного металла, и, в случае необходимости, один или несколько промоторов, отличающийся тем, что пористый носитель представляет собой двуокись титана и восстановление осуществляют при температуре 300-500 °С.</p>

Продолжение таблицы 6

1	2	3	4
<p>RU 2 061 544 C1</p>	<p>B01J 23/44 B01J 23/52 C07C 67/05 C07C 69/15</p>	<p>БП Кемикалз Лимитед (GB); 1996.06.10; Вилльям Дж.Бартли (US), Гордон Джин Харкридер (US), Саймон Джобсон (GB), Мелани Китсон (GB), Майкл Францис Лемански (US).</p>	<p>КАТАЛИЗАТОР ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВИНИЛАЦЕТАТА; Катализатор для получения винилацетата из этилена, уксусной кислоты и кислородсодержащего газа, содержащий носитель диоксид кремния с диаметром частиц от 3 до 7 мм и объемом пор от 0,2 до 1,5 мл/г, имеющий оболочку толщиной 1 мм с распределенными в ней золотом, палладием и ацетатом калия, отличающийся тем, что катализатор содержит указанные компоненты в следующих количествах.</p>

В таблице 7 представлено сравнение предлагаемых патентами катализаторов.

Таблица 7 - Сравнительная таблица катализаторов

№	Наименование катализатора	Химический состав	Рабочие параметры Р,Т	Селективность по ВА	Пробег
1	Палладий, золото, барий, калий на кремниевом носителе	Pd/Au/Ba/K	8-10 атм, 135-190 °С	87,2 %	5 месяцев
2	Палладий, ацетат натрия на литиевой шпинели	Pd/C ₂ H ₃ NaO ₂	Давление до 20 атм, 140 °С	83%	4 месяца
3	Палладий, золото, калий, хлор на титановом носителе	Pd/Au/K/Cl	9 атм, 170 °С	96%	6 месяцев
4	Палладий, золото, ацетат калия на кремниевом носителе	Pd/Au/CH ₃ CO ₂ K	7-8 атм, 160 °С	92%	6 месяцев

Исходя из таблицы 7 видно, что катализатор №3 имеет наибольшую селективность по сравнению со всеми, а также хороший срок службы. Катализатор №4 имеет такой же срок, как и №3, но чуть ниже селективность, при этом требует незначительно меньшее давление и температуру, поддерживаемую в реакторе. Катализаторы №1 и №2 отстают по всем параметрам имея более низкий срок службы, требуя большее давление и температуру.

Выводы по 1 разделу

Показано, что наиболее перспективным методом является получение винилацетата из этилена и уксусной кислоты в присутствии кислорода. Рассмотрен механизм реакции на бифункциональных катализаторах, предложен для процесса наиболее оптимальный.

2 Технологическая часть

2.1 Предлагаемое техническое решение по оптимизации процесса получения винилацетата

В настоящее время используется катализатор, который включается в себя алюмосиликатный носитель, на который в мелкодисперсном состоянии наносится Pd, Au и активированный КоАС. На фирму поставляют катализатор в виде шариков алюмосиликатного носителя диаметром 5-6 мм. с осажденными на них металлическим Pd - 3,3 г. на 1 л, Au - 1,5 г. на 1 л. и КоАС - 30 г. на 1 л. катализатора. Активность этого катализатора по лицензии фирмы должна составлять не менее 300 г. ВА на 1 л. катализатора за 1 час, а селективность образования винилацетата - не менее 92%.

Для оптимизации процесса предлагается заменить текущий катализатор на катализатор №3 (палладий, золото, калий, хлор на титановом носителе) из таблицы 7.

Поставленная задача решается получением катализатора Pd/Au/K/Cl на титановом носителе для получения винилацетата, содержащим палладий, по крайней мере, одно соединение щелочного металла и, в случае необходимости, один или несколько промоторов, на пористом носителе, получаемым нанесением на пористый носитель, и последующим восстановлением, причем до или после восстановления наносят, по крайней мере, одно соединение щелочного металла и, в случае необходимости, один или несколько промоторов, за счет того, что пористый носитель представляет собой двуокись титана и восстановление осуществляют при температуре 300-500 °С.

Пористый носитель называют в дальнейшем восстанавливаемым носителем.

Восстанавливаемый носитель может быть использован как в виде порошка, так и в виде формованных изделий. Предпочтительно носитель используют в виде формованных изделий, например, таких как, гранулы,

шарики, таблетки, кольца, жгуты, ребристые жгуты, звездообразные жгуты, звездообразные изделия, полые экструдаты и другие технические формованные изделия. Диаметр или длина и толщина частиц носителя обычно составляет от 3 до 9 мм. Площадь поверхности носителя, определенная БЭТ методом, обычно составляет 10-500 м²/г, предпочтительно 15-250 м²/г. Объем пор обычно составляет 0,2-1,2 мл/г. Определение объема пор проводят ртутной порометрией. Восстанавливаемый носитель может быть получен способом, известным специалисту в данной области, но обычно является коммерчески доступным продуктом.

Восстановление при температуре 300-500 °С в дальнейшем называют высокотемпературным восстановлением, для которого используют условное сокращение ВТВ.

Вид соединения палладия не является критическим фактором при условии обеспечения высокой дисперсии металла. При этом подходящими являются растворимые соединения палладия, особенно водорастворимые соли. Предпочтительными являются соединения палладия из группы, включающей палладий(II)-ацетат, палладий(II)-хлорид, натриевую соль тетрахлорпалладиевой(II) кислоты [Na₂PdCl₄] и палладий(II)-нитрат. Наряду с палладий(II)-ацетатом могут быть использованы другие карбоксилаты палладия, предпочтительно соли алифатических монокарбоновых кислот с 3-5 атомами углерода, например, пропионат или бутират. Однако в случае использования хлоридов должно быть обеспечено условие, чтобы перед применением катализатора ионы хлоридов были удалены до допустимого остаточного содержания. Для этого восстанавливаемый носитель катализатора после нанесения соединения палладия и промоторов и после ВТВ промывают водой. Промывание восстанавливаемого носителя, например, водой, проводят после того, как палладий и, в случае необходимости, золото восстановлением до металлов закрепляются на носителе.

Промоторы предпочтительно используют в виде растворимых солей Au. Подходящими соединениями золота являются, например,

тетрахлорзолотая(III) кислота $[\text{HAuCl}_4]$, ацетат золота(III) $[\text{Au}(\text{OAc})_3]$, аурат калия $[\text{KAuO}_2]$. Рекомендуется использовать свежеприготовленный ацетат золота или аурат калия, полученный осаждением оксида/гидроксида из раствора соли золота, промыванием и выделением осадка с последующим поглощением в уксусной кислоте или КОН. Соединения золота наносят на носитель предпочтительно перед ВТВ.

Подходящими соединениями калия являются, например, ацетат калия (КОАс), карбонат калия (K_2CO_3), гидрокарбонат калия (KHCO_3) и гидроксид калия (КОН), а также все соединения калия, которые в реакционных условиях превращаются в ацетат. Соединения калия могут быть нанесены на носитель как до, так и после ВТВ.

Предложенные в соответствии с данным решением катализаторы нечувствительны к точечным перегревам («местным перегревам»), а также колебаниям концентрации кислорода во время проведения синтеза винилацетата, причем благодаря чрезвычайно высокой селективности катализаторов сильно уменьшаются местные перегревы (характерное уменьшение сильно экзотермического полного окисления до СО или CO_2), вследствие чего значительно упрощается регулирование и технологический контроль процесса.

Каждый из элементов, наносимых на частицы восстанавливаемого носителя, например, такого как Pd/K/Au/Cl, можно наносить в виде соединения, например, такого как соль. Возможно также нанесение нескольких солей элементов или использование смешанных соединений различных металлов. Обычно из трех элементов один используют в виде соли. Соли могут быть нанесены на восстанавливаемый носитель известными методами, например, такими как смачивание, пропитка, напыление, нанесение испарением, окунание или осаждение.

При использовании «оболочковых» катализаторов в большинстве случаев возможно более селективное проведение способа, чем с

катализаторами, в которых частицы носителя пропитаны до ядра («полная пропитка»).

В соответствии с данным решением восстанавливаются до соответствующих металлов в первую очередь соединения благородных металлов, а именно Pd и Au, причем носитель частично восстанавливается, например, с образованием центров Ti^{3+} в решетке TiO_2 . В противоположность этому остальные присутствующие соединения металлов, то есть соединения щелочных металлов и остальные промоторы, за исключением золота, обычно не восстанавливаются. Поэтому соединения щелочных металлов и не восстанавливаемые промоторы могут быть нанесены на носитель как до, так и после ВТВ.

Получение винилацетата проводят пропуском уксусной кислоты, этилена и кислорода или газов, содержащих кислород, при температуре 100-220 °С, предпочтительно 120-200 °С, и при давлении от 1 до 25 бар, предпочтительно от 1 до 20 бар, над катализатором, причем не вступившие во взаимодействие компоненты могут быть рециркулированы. Целесообразно поддерживать концентрацию кислорода ниже 10% объемн. (относительно газовой смеси, не содержащей уксусную кислоту). При этом является предпочтительным также разбавление инертными газами, такими как азот или диоксид углерода. Диоксид углерода является наиболее подходящим для разбавления, так как он образуется в небольших количествах во время реакции.

Приготовление катализатора на примере. 2,11 г ацетата палладия (224,49 г/моль) и 1,32 г ацетата золота (374,10 г/моль) растворяют в 30 мл ледяной уксусной кислоты. Получение ацетата золота описано, например, в патенте США 4933204. К полученному раствору добавляют 100 мл носителя TiO_2 (P25 гранулы, от DEGUSSA). Затем на роторном испарителе отгоняют большую часть ледяной уксусной кислоты при температуре 70 °С, затем остаток растворителя удаляют с помощью масляного насоса при температуре 60 °С и

затем в вакуумном сушильном шкафу также при температуре 60°C в течение 14 часов.

Восстановление проводят с использованием газовой смеси, содержащей 10% объемн. H_2 в N_2 . Причем газ пропускают через гранулы при температуре около 500 °С в течение 1 часа. Восстановление проводят при нормальном давлении при пропускании потока 40 л/ч газовой смеси 10% объемн. H_2 в азоте. Для нанесения ионов калия гранулы смешивают с раствором 4 г ацетата калия в 30 мл воды. Данной смесью гранулы обрабатывают в смесителе при комнатной температуре в течение 15 минут. Затем растворитель удаляют на роторном испарителе. Гранулы сушат в сушильном шкафу при температуре 110°C в течение 14 часов [26].

Катализатор содержит: 10 г/л Pd; 7 г/л Au; 16 г/л K; <1 г/л Cl на титановом носителе. Активность 320 г. ВА на 1 л. катализатора за 1 час. Селективность по ВА составляет: 96 %.

2.2 Описание принципиальной схемы для парофазного получения винилацетата

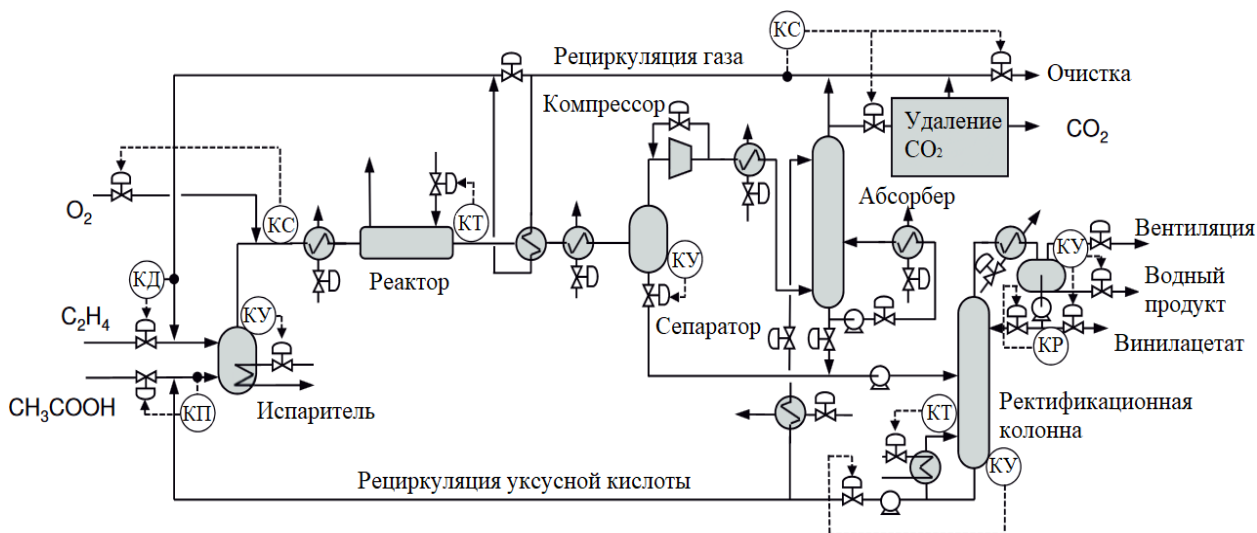
Три компонента участвуют в основной реакции. Уксусная кислота подается в виде жидкости и испаряется испарителем, в то время как этилен и кислород являются газообразным сырьем. Исходные материалы смешивают вместе и направляют в каталитический реактор с неподвижным слоем для получения ВА. Двуокись углерода и вода также образуются как побочные продукты. Выходящий из реактора поток направляется в сепаратор газа/жидкости, где отделенный газ сжимается компрессором и возвращается обратно. Побочный продукт CO_2 удаляется из потока рециркуляционного газа посредством удаления CO_2 . Поток продувки должен использоваться для предотвращения накопления инертного этана, который содержится в подаче этилена. Отделенная жидкость направляется в дистилляционную колонну, где продукт винилацетат извлекается в виде органического продукта из декантера,

а вода побочного продукта отводится в виде водного продукта. Непрореагировавшая уксусная кислота концентрируется в нижней части колонны и возвращается в испаритель. Внизу колонны находится вода, которая также возвращается обратно. Часть рециркулированной уксусной кислоты направляется в абсорбер, где продукт винилацетат в потоке газа из сепаратора газ/жидкость извлекается и направляется обратно в ректификационную колонну.

Для запуска используются свежая подача ВА и подача воды, которые соединены с графином в верхней части дистилляционной колонны. Кроме того, используется сырьевая смесь, содержащая уксусную кислоту, воду и винилацетат, которая, как предполагается, хранится в промежуточном резервуаре, выполненном на выходе из сепаратора газожидкостной жидкости. в качестве потока подачи ректификационной колонны.

Типичная операция запуска установки ВА происходит следующим образом. Во-первых, полный рабочий процесс с обратным холодильником в дистилляционной колонне устанавливается путем введения свежего винилацетата и воды вместе с подаваемой смесью из промежуточного буферного резервуара, и в то же время в газовом контуре создается давление со свежим этиленовым газообразным сырьем для настройки газа рециркулировать. Затем свежую жидкую уксусную кислоту подают в испаритель и направляют в ректификационную колонну через реактор и сепаратор. Рециркуляцию жидкости осуществляют путем возврата уксусной кислоты обратно из нижней части колонны в испаритель. Наконец, реакция инициируется введением кислорода для начала производства ВА. Операция запуска считается завершенной, когда удовлетворяются предписанные условия, такие как скорость потока продукта, чистота потока продукта и поток рециркуляции [15].

На рисунке 2 показана принципиальная технологическая схема процесса производства винилацетата, где также описаны некоторые из основных регулирующих контуров регулирования.



КС – контроль состава; КП – контроль потока; КУ – контроль уровня; КД – контроль давления; КР – контроль разделения; КТ – контроль температуры.

Рисунок 2 – Принципиальная схема получения винилацетата из этилена

2.3 Аналитический контроль производства

Товарный винилацетат содержит примеси: 0,005 - 0,03 % воды; 0,0025 - 0,005 % уксусной кислоты; 0,0025 - 0,0075 % ацетальдегида; 0,01 % метилацетата; 0,0025 % этилацетата. Содержание основного продукта 99,9 масс. %.

2.4 Безопасность и экологичность производства винилацетата

Каждый работник на заводе должен быть полностью информирован об опасностях винилацетата и процедурах его безопасного обращения и реагирования на чрезвычайные ситуации. Перед началом работы с ВА каждый должен пройти полное обучение у лиц с достаточными знаниями и опытом. В этом разделе будут описаны характеристики ВА, хранение и первая помощь в чрезвычайных ситуациях.

Винилацетат - легковоспламеняющаяся реакционноспособная бесцветная жидкость, частично растворимая в воде. Винилацетат имеет сладкий запах, который может быть очень резким и раздражающим при более высоких уровнях. Поэтому его следует хранить в маркированных контейнерах для массовых грузов.

Как было указано, это легковоспламеняющаяся жидкость, поскольку ее температура вспышки составляет 37 °С, и при смешивании с воздухом при комнатной температуре образуются легковоспламеняющиеся пары.

Поскольку молекулы ВА реактивны, они могут интенсивно полимеризоваться, если не будут соблюдены меры безопасности. Однако, если он должным образом заблокирован, все рекомендуемые условия обращения и хранения выполнены, ВА считается стабильным. Надо сказать, что длительный контакт с теплом, рентгеновским излучением и солнечным светом приведет к полимеризации. Полимеризация внутри этих контейнеров может привести к разрыву недостаточно вентилируемых контейнеров, что приведет к разливу жидкости, образованию паров и в конечном итоге к пожару.

Что касается воздействия ВА на здоровье, он раздражает верхние дыхательные пути и может вызвать покраснение и опухоль на глазах. Таким образом, следует избегать контакта кожи и глаз с паром или жидкостью винилацетата. Результат воздействия на здоровье, безусловно, зависит от продолжительности воздействия. К сожалению, лабораторные эксперименты на животных показали, что вдыхание ВА оказывает эффект рака; и по этой причине Международное агентство по исследованию рака (IARC) обозначило ВА как канцероген группы 2В, что означает, что у человека есть возможность заболеть раком.

Выпуск ВА в окружающую среду, период полураспада его может быть различным. Если он попадает в воду, он подвергается гидролизу и оценивается, что при $pH = 7$ и 25 °С период полураспада ВА составляет 7 дней. Принимая во внимание, что в воздухе период полураспада будет около 15 часов. Кроме того, не ожидается, что ВА адсорбируется на почвах или

отложениях. Наконец, ВА не рассматривается как экологическая опасность или эко-токсикологический риск для окружающей среды.

Для предотвращения чрезвычайных ситуаций, таких как опасная полимеризация, бочки и контейнеры должны храниться в прохладном, хорошо проветриваемом помещении. Контейнер должен быть из нержавеющей стали или алюминия, и должны использоваться только утвержденные контейнеры. Кроме того, здесь обычно наносят тепло или светоотражающие покрытия. Рекомендуется наличие как минимум двух выходов из складского помещения. Кроме того, операции со значительным количеством ВА должны проводиться в конструкциях наружного типа; и в случае взрыва вентиляционных окон, панелей крыши и стен, световых люков, диафрагм и т.д. настоятельно рекомендуется, чтобы свести к минимуму повреждения здания.

Устройство для измерения температуры считается очень важным устройством для хранения, поскольку резкое повышение температуры будет показателем полимеризации. Для больших резервуаров эти измерительные приборы должны быть установлены на разных высотах, так как может произойти локальная полимеризация.

Устройства контроля выбросов или системы улавливания паров позволят уменьшить выбросы из точечных источников.

Безопасность всегда на первом месте на предприятии, и чтобы минимизировать риск, необходимо выполнять следующие процедуры: обязанности работников должны быть хорошо известны, аварийные процедуры должны проводиться периодически, оборудование для аварийного реагирования должно эксплуатироваться квалифицированными специалистами. Опять же, необходимо обеспечить достаточную вентиляцию для хранения, обработки и обработки судов. Проверка оборудования и хранилищ на предмет коррозии и утечек должна проводиться регулярно. Должны быть предприняты немедленные действия против чрезвычайной ситуации [3].

Таблица 8 подробно показывает воздействие воздействия на здоровье человека. В этом разделе показано, как оказать первую помощь в таких проблемных ситуациях.

Таблица 8 - Воздействие на здоровье человека

Оценка эффекта	Результат
Острая токсичность	Считается низкой токсичностью при контакте с кожей и при вдыхании. Раздражение верхних дыхательных путей может наблюдаться
Раздражение	Может вызвать раздражение кожи и глаз
Аллергены	Не считается сенсibiliзатором кожи
Канцерогенность	Лабораторные эксперименты показали, что ВА вызывает отек у крыс и мышей при высоких концентрациях воздействия. Однако в реальных условиях воздействия на человека возникновение отека вряд ли будет возможным.
Токсичность после многократного воздействия	Может наблюдаться раздражение верхних дыхательных путей, особенно тканей, выстилающих нос
Токсичность для размножения	Не выявлена

В случае вдыхания ВА человек должен выйти на свежий воздух, и ему или ей нужно дать кислород, если дыхание все еще затруднено.

В случае контакта с кожей, одежда и обувь должны быть удалены. Пораженные зоны должны быть вымыты водой с мылом в течение как минимум 15 минут. Аналогичным образом, в случае попадания в глаза, глаза должны быть промыты в течение как минимум 15 минут большим количеством воды.

В случае проглатывания следует выпить 125-250 мл воды или молока. Кроме того, запрещено вызывать рвоту, это предотвратит аспирацию в легкие.

Несомненно, медицинский персонал должен быть вызван в каждом случае.

Наконец, следует сказать, что в случае огромного выброса винилацетата все работники, находящиеся вблизи помещения, должны быть эвакуированы в безопасное место.

Выводы по 2 разделу

Представлена принципиальная схема получения винилацетата из этилена и уксусной кислоты в присутствии бифункционального катализатора - ацетата палладия. Описано как восстанавливаемый носитель может быть использован, например, в виде порошка или в виде формованных изделий. Представлен способ его приготовления. Предложен аналитический контроль качества продукта - винилацетата. Представлены мероприятия по безопасности и экологичности производства винилацетата, а также способы их реализации.

3 Расчетная часть

3.1 Расчет материального баланса реактора

Получение винилацетата из этилена и уксусной кислоты парофазным методом. Процесс ведется при температуре 175-200 °С. Давление 0,1-0,7 МПа.

Исходные данные:

Производительность по винилацетату - 50 тыс. тонн в год;

Состав тех. этилена: C_2H_4 - 96 %; C_2H_6 - 4 %;

Концентрация уксусной кислоты 97 %; потери от поданной 3 %;

Выход винилацетата по этилену 93 %; выход винилацетата по уксусной кислоте 97 %.

Реакции, протекающие в процессе:

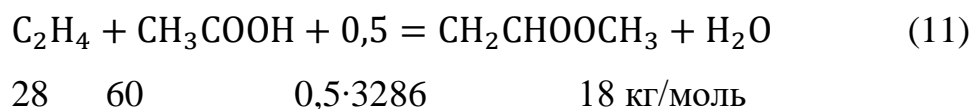


Схема потоков представлена на рисунке 3.

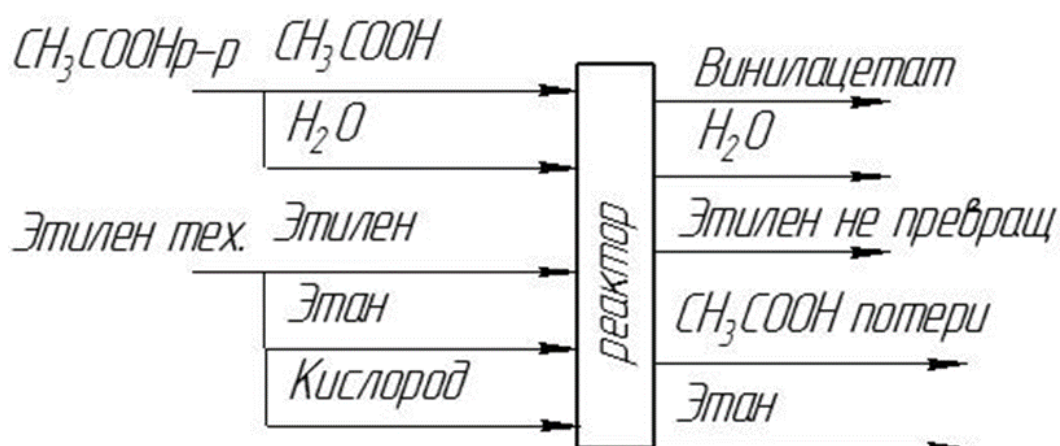


Рисунок 3 - Схема потоков

Производительность по винилацетату:

$$\frac{50000000}{340 \cdot 24} = 6127,45 \text{ кг/ч}$$

Где количество рабочих дней в году $365 - 25 = 340$ дней, 25 дней - капитальный ремонт

Определим по реакции количество превращенного этилена:

$$\frac{6127,45 \cdot 28}{86} = 1994,98 \text{ кг/ч}$$

Определим по реакции количество полученной воды:

$$\frac{6127,45 \cdot 18}{86} = 1282,49 \text{ кг/ч}$$

Выход винилацетата по этилену - 93 %.

Таким образом, практическое количество винилацетата на поданный этилен составит:

$$\frac{6127,45}{0,93} = 6588,66 \text{ кг/ч}$$

Количество поданного этилена составит:

$$\frac{6588,66 \cdot 28}{86} = 2145,15 \text{ кг/ч}$$

Количество непревращенного этилена:

$$2145,15 - 1994,98 = 150,17 \text{ кг/ч}$$

Определим состав технического этилена:

$$\frac{2145,15}{28} \cdot \frac{4}{96} \cdot 30 = 95,77 \text{ кг/ч}$$

Тогда количество технического этилена:

$$M_{\text{этилен}}^{\text{тех}} = 2145,15 + 95,77 = 2240,92 \text{ кг/ч}$$

Выход винилацетата по уксусной кислоте - 97 %.

Таким образом, количество винилацетата на поданную уксусную кислоту составит:

$$\frac{6127,45}{0,97} = 6316,96 \text{ кг/ч}$$

Количество поданной уксусной кислоты составит:

$$\frac{6316,96 \cdot 60}{86} = 4407,18 \text{ кг/ч}$$

Количество потери уксусной кислоты:

$$4407,18 \cdot 0,03 = 132,21 \text{ кг/ч}$$

Количество непревращенной уксусной кислоты:

$$4407,18 - 4274,97 - 132,21 = 0 \text{ кг/ч}$$

Определим количество воды в составе уксусной кислоты:

$$\frac{4407,18}{97} \cdot 3 = 136,30 \text{ кг/ч}$$

Тогда количество раствора уксусной кислоты:

$$M_{\text{укс.к-та}}^{\text{р-р}} = 4407,18 + 136,30 = 4543,48 \text{ кг/ч}$$

Материальный баланс представлен в таблице 9.

Таблица 9 - Материальный баланс

Приход			Расход		
	Компоненты	кг		Компоненты	кг
1	Раствор уксусной кислоты	4543,48	1	Винилацетат	6127,45
1.1	Уксусная кислота	4407,18	2	Вода	1418,79
1.2	Вода	136,30	3	Этилен непревращенный	150,17
2	Этилен технический	2240,92	4	Этан	95,77
2.1	Этилен	2145,15	5	Уксусная кислота потери	132,21
2.2	Этан	95,77			
3	Кислород	1139,99			
	Итого	7924,39		Итого	7924,39

3.2 Расчет теплового баланса реактора

Исходные величины представлены в таблице 10.

Таблица 10 - Исходные данные

№	Вещество	$\Delta H_{f,298}^0$, кДж/моль	Теплоемкость, Дж/моль·град			
			Коэффициенты уравнения $C_p^0 = \varphi(T)$			C_p^0
			a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^{-5}$	
1	CH ₃ COOH	-434,84	14,82	196,70	-77,70	66,50
2	C ₂ H ₄	52,30	11,32	122,01	-37,90	43,56
3	C ₂ H ₆	-84,67	5,75	175,11	-57,85	52,64
4	H ₂ O	-241,8	30	10,71	0,33	37,49
5	CH ₃ CHCOOCH ₃	-479,03	-	-	-	169,87
6	O ₂	0	31,46	3,39	-3,77	29,37

Тепловой эффект реакции при 298 К:

$$\Delta H_1 = -479,03 - 241,8 - 52,30 - (-434,84) - 0,5 \cdot 0 = -145,31 \text{ кДж/моль}$$

Величина теплового эффекта для первой реакции при стандартных условиях, приходящаяся на

$$n(\text{CH}_3\text{CHCOOCH}_3) = -145310 \frac{\text{кДж}}{\text{кмоль}} \cdot 71,25 \text{ кмоль} = -10353338 \text{ кДж}$$

Процесс экзотермический, происходит с выделением теплоты.

Будем считать, что тепловой эффект реакции при 448 К равен тепловому эффекту реакции при 298 К.

$$Q = \frac{10353338}{3,6} = 2875927 \text{ кВт}$$

Температура реагентов 175 °С (448 К).

Формулы для вычисления теплоемкостей в указанном интервале температур:

$$C_p^0 = a + bT + c/T^2 \quad (12)$$

$$\begin{aligned} C_p(\text{CH}_3\text{COOH}) &= 14,82 + 196,70 \cdot 10^{-3} \cdot 448 - 77,7 \cdot \frac{10^5}{448^2} \\ &= 64,23 \text{ Дж/К} \cdot \text{моль} \end{aligned}$$

$$C_p(\text{C}_2\text{H}_4) = 11,32 + 122,01 \cdot 10^{-3} \cdot 448 - 37,9 \cdot \frac{10^5}{448^2} = 47,1 \text{ Дж/К} \cdot \text{моль}$$

$$C_p(\text{C}_2\text{H}_6) = 5,75 + 175,11 \cdot 10^{-3} \cdot 448 - 57,85 \cdot \frac{10^5}{448^2} = 55,4 \text{ Дж/К} \cdot \text{моль}$$

$$C_p(\text{H}_2\text{O}) = 30 + 10,71 \cdot 10^{-3} \cdot 448 + 0,33 \cdot \frac{10^5}{448^2} = 35,0 \text{ Дж/К} \cdot \text{моль}$$

$$C_p(\text{O}_2) = 31,46 + 3,39 \cdot 10^{-3} \cdot 448 - 3,77 \cdot \frac{10^5}{448^2} = 31,1 \text{ Дж/К} \cdot \text{моль}$$

Физическое тепло компонентов материального потока на входе в аппарат:

$$Q_{\phi} = \frac{v \cdot c \cdot t}{3,6} \quad (13)$$

$$Q_{p-p \text{ CH}_3\text{COOH}} = \left(\frac{4407,18}{60} \cdot 64,23 + \frac{136,30}{18} \cdot 35,0 \right) \cdot \frac{175}{3,6} = 242225 \text{ кВт}$$

$$Q_{\text{Этилен тех.}} = \left(\frac{2145,15}{28} \cdot 47,1 + \frac{95,77}{30} \cdot 55,4 \right) \cdot \frac{175}{3,6} = 184008 \text{ кВт}$$

$$Q_{\text{O}_2} = \left(\frac{1139,99}{32} \cdot 31,1 \right) \cdot \frac{175}{3,6} = 53585 \text{ кВт}$$

$$\sum Q_{\phi \text{ реагентов}} = 480091 \text{ кВт}$$

Общее количество физического тепла составляет: 2875927 кВт.

Температура в зоне реакции 200 К, находим соответствующие значения теплоемкостей продуктов:

$$\begin{aligned} C_p(\text{CH}_3\text{COOH}) &= 14,82 + 196,70 \cdot 10^{-3} \cdot 473 - 77,7 \cdot \frac{10^5}{473^2} \\ &= 73,1 \text{ Дж/К} \cdot \text{моль} \end{aligned}$$

$$C_p(\text{C}_2\text{H}_4) = 11,32 + 122,01 \cdot 10^{-3} \cdot 473 - 37,9 \cdot \frac{10^5}{473^2} = 52,1 \text{ Дж/К} \cdot \text{моль}$$

$$C_p(\text{C}_2\text{H}_6) = 5,75 + 175,11 \cdot 10^{-3} \cdot 473 - 57,85 \cdot \frac{10^5}{473^2} = 62,7 \text{ Дж/К} \cdot \text{моль}$$

$$C_p(\text{H}_2\text{O}) = 30 + 10,71 \cdot 10^{-3} \cdot 473 + 0,33 \cdot \frac{10^5}{473^2} = 35,2 \text{ Дж/К} \cdot \text{моль}$$

$$C_p(\text{O}_2) = 31,46 + 3,39 \cdot 10^{-3} \cdot 473 - 3,77 \cdot \frac{10^5}{473^2} = 32,9 \text{ Дж/К} \cdot \text{моль}$$

$$C_p(\text{CH}_3\text{CHCOOCH}_3) = 169,87 \text{ Дж/К} \cdot \text{моль}$$

Физическое тепло продуктов:

$$Q_{\text{CH}_3\text{CHCOOCH}_3} = \frac{6127,45}{86} \cdot 169,87 \cdot \frac{200}{3,6} = 672397 \text{ кВт}$$

$$Q_{\text{Этилен непр.}} = \frac{1418,79}{28} \cdot 52,1 \cdot \frac{200}{3,6} = 146665 \text{ кВт}$$

$$Q_{\text{Этан}} = \frac{95,77}{30} \cdot 62,7 \cdot \frac{200}{3,6} = 11120 \text{ кВт}$$

$$Q_{\text{p-p CH}_3\text{COOH}} = \frac{132,21}{60} \cdot 73,1 \cdot \frac{200}{3,6} = 8949 \text{ кВт}$$

$$\Sigma Q_{\text{ф продуктов}} = 2875927 \text{ кВт}$$

$$Q_{\text{реакции}} = 3715058 \text{ кВт}$$

Итоговая таблица теплового баланса представлена в таблице 11.

Таблица 11 - Тепловой баланс

Статьи прихода	кВт	Расход	кВт
$\Sigma Q_{\text{ф реагентов}}$	480091	$\Sigma Q_{\text{ф продуктов}}$	839131
Тепло реакции	2875927	Количество тепла, снимаемое теплоносителем	2516887
ИТОГО	3356018	ИТОГО	3356018

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

$$G_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{2516887 \cdot 3,6}{37,49 \cdot 200} \cdot 18 = 21751,70 \text{ кг/ч}$$

3.3 Расчет сепаратора

Расчет максимальной скорости:

Расход жидкости = 2,3466 кг/с

Расход паров = 3,8689 кг/с

Средняя плотность жидкой фазы = $\rho_{\text{ж}} = 2170,482 \text{ кг/м}^3$

Средняя плотность паровой фазы = $\rho_{\text{п}} = 9,957 \text{ кг/м}^3$

Время удержания $t = 300 \text{ с}$

Эмпирическая постоянная, которая зависит от свойств жидкостей, конструкции сепаратора, размера капель, скорости пара и требуемой степени разделения = $k_c = 0,061$ м/с

Максимальная скорость пара $V_{м.п.}$:

$$V_{м.п.} = k_c \cdot \left(\frac{\rho_{ж} - \rho_{п}}{\rho_{п}} \right)^{0,5} \quad (14)$$

Где k_c - эмпирическая постоянная; $\rho_{ж}$ - средняя плотность жидкой фазы; $\rho_{п}$ - средняя плотность паровой фазы

$$V_{м.п.} = 0,061 \cdot \left(\frac{2170,482 - 9,957}{9,957} \right)^{0,5} = 0,8838 \text{ м/с}$$

Объемный расход жидкости $Q_{ж}$:

$$Q_{ж} = \frac{\text{расход жидкости}}{\text{средняя плотность жидкости}} \quad (15)$$

$$Q_{ж} = \frac{2,3466}{2170,482} = 0,00108 \text{ м}^3/\text{с}$$

Объемный расход пара $Q_{п}$:

$$Q_{п} = \frac{\text{расход паров}}{\text{средняя плотность паров}} \quad (16)$$

$$Q_{п} = \frac{3,8689}{9,957} = 0,3885 \text{ м}^3/\text{с}$$

Расчет площади A :

$$A = \frac{Q_{п}}{V_{м.п.}} \quad (17)$$

Где $Q_{п}$ - объемный расход паров; $V_{м.п.}$ - максимальная скорость паров

$$A = \frac{0,3885}{0,8838} = 0,4396 \text{ м}^2$$

Расчет диаметра D :

$$A = \frac{\pi}{4 \cdot D^2} \quad (18)$$

Где A - площадь; D^2 - диаметр; π - число Пи

Откуда D^2 :

$$D^2 = \frac{4 \cdot A}{\pi} \quad (19)$$

$$D^2 = \frac{4 \cdot 0,4396}{3,14} = 0,5601 \text{ м}$$

$$D = \sqrt{0,5601} = 0,7484 \text{ м}$$

Расчет высоты пара H_{Π} :

$$H_{\Pi} = 1,5 \cdot D + 0,45 \quad (20)$$

Где D - диаметр

$$H_{\Pi} = 1,5 \cdot 0,7484 + 0,45 = 1,95 \text{ м}$$

Расчет высоты жидкости $H_{\text{ж}}$: $H_{\text{ж}} = \frac{4 \cdot V}{\pi \cdot D^2} \quad (21)$

Где V - объем жидкости; D^2 - диаметр в квадрате; π - число Пи

$$H_{\text{ж}} = \frac{4 \cdot 0,3243}{3,14 \cdot 0,5601} = 0,7375 \text{ м}$$

Расчет общей высоты H : $H = H_{\text{ж}} + H_{\Pi} \quad (22)$

Где $H_{\text{ж}}$ - высота жидкости; H_{Π} - высота пара

$$H = 1,95 + 0,7375 = 2,6875 \text{ м}$$

Расчет объема V : $V = Q_{\text{ж}} \cdot t \quad (23)$

Где $Q_{\text{ж}}$ - объемный расход жидкости; t - время удержания

$$V = 0,00108 \cdot 300 = 0,3243 \text{ м}^3$$

Соотношение высоты к диаметру $\frac{H}{D}$:

$$\frac{H}{D} = \frac{2,6875}{0,7484} = 3,59 \text{ м}$$

Где H - общая высота; D - диаметр

Поскольку для вертикального сепаратора, следующее условие должно удовлетворять $3 < H/D < 5$, следовательно сепаратор вертикальный.

Таким образом сепаратор имеет размеры: общая высота - 2,6875 м, диаметр - 0,7484 м.

Выводы по 3 разделу

Рассчитан материальный и тепловой баланс реактора на предлагаемом катализаторе при производстве 50 000 тонн винилацетата в год. Выполнен расчет размеров двухфазного сепаратора. Полученные результаты соответствуют габаритам стандартного оборудования.

Заключение

Процесс получения винилацетата содержит множество стандартных операций в схеме. И это иллюстрирует типы систем промышленного исследования интересов в областях проектирования процессов, оптимизации, моделирования и управления. Парофазные реакции превращают этилен, кислород и уксусную кислоту в винилацетат с водой и диоксидом углерода в качестве побочных продуктов. Процесс включает в себя трубчатый реактор с набивкой, теплообменник исходного сырья, абсорбер, испаритель, колонку азеотропной дистилляции с графитом, а также рециркулирующие потоки газа и жидкости. Все данные по физическим свойствам и таблицам были собраны из источников в открытой литературе.

Физико-химические свойства катализатора напрямую зависят не только от состава катализатора, но и от носителя. Процесс проводится в неподвижном слое катализатора. Катализатор для процесса получения винилацетата парофазным способом включается в себя каталитический активный металл (в основном это благородные металлы, такие как платина, палладий, золото, серебро, родий, рутений, осмий) предпочтительно палладий; активизирующее вещество (медь, серебро, цинк, кадмий, золото, олово, свинец, хром, молибден, вольфрам, железо, кобальт, никель) предпочтительно золото; дополнительное активизирующее вещество (в основном ацетаты щелочных и щелочноземельных металлов) предпочтительно ацетаты калия и натрия; твердый пористый носитель (в основном кремниевая кислота, инфузорная земля, окись, силикат или фосфат алюминия, пемза, асбест, карбид кремния или активный уголь) предпочтительно диоксид кремния, в работе предложена замена на диоксид титана.

Основными выводами и результатами выпускной квалификационной работы является:

- изучены способы получения винилацетата. Наиболее экономически выгодным и применяемым является парофазный процесс получения из

этилена и уксусной кислоты в присутствии кислорода. Технология обладает высокой эффективностью с точки зрения селективности по целевому продукту;

- рассмотрены физико-химические основы процесса синтеза винилацетата парофазным методом, а также характеристики сырья и продуктов синтеза, изучены катализаторы процесса;

- проведен патентный поиск по катализаторам процесса и проведено сравнение катализаторов, а также выбран наилучший;

- представлено технологическое решение по оптимизации процесса получения винилацетата;

- представлена принципиальная технологическая схема и описание к ней

- произведен расчет материального баланса реактора;

- рассчитан тепловой баланс реактора, определено количество теплоносителя, необходимого для снятия избыточного тепла процесса;

- рассчитаны размеры сепаратора.

Список используемой литературы и используемых источников

1. Abeles, F., Morgan, P., and Saltveit, M. Ethylene in plant biology. 2nd ed. New York: Academic Press, 2012. - 414 с.
2. Barrett J. Atomic Structure and Periodicity, Basic concepts in chemistry, vol. 9 of tutorial chemistry texts. Royal Society of Chemistry, 2002. - 170 с.
3. Cheung, H., Tanke, R. and Torrence, P. Acetic Acid. In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 1st ed. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011. - 30 с.
4. Dimian, A., Bildea, C. Vinyl Acetate Monomer Process. Chemical Process Design: Computer-Aided Case Studies, 2008. - 25 с.
5. Hanrieder E. K. Impact of alkali acetate promoters on the dynamic ordering of PdAu catalysts during vinyl acetate synthesis. Journal of Catalysis, 2016. - 333 с.
6. Harry Silla. Chemical Process Engineering: Design And Economics, CRC Press, 2003 г. - 504 с.
7. Nakamura S. and Yasui T. Mechanism of the palladium-catalyzed synthesis of vinyl acetate from ethylene in a heterogeneous gas reaction. Journal of catalysis, 1970. - 374 с.
8. National Institute of Standards and Technology (NIST). Ethylene. Material Measurement Laboratory, 2011. - 67 с.
9. Takaо Ikariya, Masakatsu Shibasaki. Bifunctional Molecular Catalysis, 2011. - 219 с.
10. Ашпина О. Винилацетат - дефицитный продукт. The Chemical Journal, 2016. - 47 с.
11. Бояджян В.К. Производство винилацетата на основе этилена. М.: НИИТЭХИМ, 1987. - 75 с.
12. Варданян Д.В. Влияние начальных условий на активность и показатели процесса получения винилацетата путем парофазного ацетоксилирования этилена. Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, 2003. - 26 с.

13. Варданян Д.В. Закономерности газофазного ацетоксилирования этилена на модифицированном палладиевом катализаторе. Дис. канд. хим. наук: 05.17.04. - РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, 2003. –134 с.
14. Грег С. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984. - 306 с.
15. Денисенко В.В. Описание промышленного процесса ацетоксилирования этилена. Аллея науки, 2018. -15 с.
16. Дытнерский Ю.И. Основные процессы и аппараты химической технологии. Пособие по проектированию, 1991. - 496 с.
17. Ерицян В.К. Дезактивация катализатора процесса ацетоксилирования этилена, Стерлитамак, 2000. - 245 с.
18. Захарова А.А. Процессы и аппараты химической технологии: учеб. пособие для вузов. - М.: Академия, 2006. - 522 с.
19. Кутепов А.М. Общая химическая технология: учеб. для вузов / А.М. Кутепов, Т.И. Бондарева, М.Г. Беренгартен. – 3-е изд., перераб. – М.: Академкнига, 2005. - 528 с.
20. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. М: Химия, 1981. - 608 с.
21. Мищенко Г.Л. Синтетические методы органической химии: Справ. / Г.Л. Мищенко, К.В. Вацуру. - М.: Химия, 1982. - 440 с.
22. Некрасова Б.В. Краткий справочник химика/ под ред. - М.-Л.: Химия, 1964. - 559 с.
23. Павлов К.Ф., Романков П.Г., Носков А.А. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии, 1987. - 576 с.
24. Катализатор для получения винилацетата. Патент RU 2 061 544 С1, МПК: В01J, опубл. 1996.06.10.
25. Катализатор для получения винилацетата, способ его получения, способ получения винилацетата и способ получения носителя для катализатора синтеза винилацетата. Патент RU 2 149 055 С1, МПК: В01J, опубл. 2000.05.20.

26. Катализатор и способ получения винилацетата Патент RU 2 261 142 С2, МПК: В01J, опубл. 2005.09.27.

27. Способ получения винилацетата. Патент SU 403158 А1, МПК: В01J, опубл. 1973.10.19.

28. Платэ Н.А., Сливинский Е.В. Основы химии и технологии мономеров: Учеб. пособие. - М.:Наука : МАИК «Наука/ интерпериодика». 2002. - 696с.

29. Розенберг, М.Э. Полимеры на основе винилацетата. -Л.: Химия, 1983. - 176 с.

30. Тимофеев В.С. Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза: Учеб. пособие для вузов/В.С. Тимофеев, Л.А. Серафимов - 2-е изд. - 536 с.