

УДК 661.731.2

СИНТЕЗ СХЕМЫ РЕКТИФИКАЦИИ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ С ПОНИЖЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ МИКРОПРИМЕСЕЙ ЙОДИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ

М. Е. Шепелев

Аспирант*

E-mail: shoroh-77@mail.ru

С. А. Кондратов

Доктор химических наук,

профессор, заведующий кафедрой

Кафедра высшей математики

и компьютерной технологии*

E-mail: kondratovsa@gmail.com

*Институт химических технологий

Восточноукраинского национального университета

им. Владимира Даля (г.Рубежное)

ул. Ленина, 31, г. Рубежное, Луганская область,

Украина, 93010

Наведені результати досліджень з пошуку шляхів зниження вмісту йодистих сполук у товарній оцтовій кислоті, що одержують карбонилуванням метанолу у присутності каталітичної системи RhJ_3-HJ . Показано, що зниження вмісту домішок можна добитися удосконаленням схеми розділення та виділення товарної оцтової кислоти шляхом ректифікації. Запропоновано технологічну схему виділення товарної оцтової кислоти із зниженим вмістом йодистих сполук

Ключові слова: оцтова кислота, карбонилування, виробництво, ректифікація, йодиди, домішки, вдосконалена схема, моделювання

Приведены результаты исследований поиска путей снижения содержания йодистых соединений в товарной уксусной кислоте, получаемой карбонилированием метанола в присутствии каталитической системы RhJ_3-HJ . Показано, что снижения содержания этих примесей можно добиться усовершенствованием схемы разделения и выделения товарной уксусной кислоты путем ректификации. Предложена технологическая схема выделения товарной уксусной кислоты с пониженным содержанием йодистых соединений

Ключевые слова: уксусная кислота, карбонилирование, производство, ректификация, йодиды, примеси, усовершенствованная схема, моделирование

1. Введение

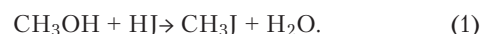
В настоящее время большая часть мирового производства уксусной кислоты производится [1] по технологии компании «Monsanto» жидкофазным гомогенно-каталитическим карбонилированием метанола монооксидом углерода. В состав композиции катализаторов, наряду с комплексами металлов VIII группы, входят йодистые соединения: йодистый водород, метилйодид, соли йодистоводородной кислоты, которые способны взаимодействовать с компонентами среды. Вследствие этого в смесях, образующихся в большинстве стадий технологического процесса, в том или ином количестве содержатся соединения йода. На сегодняшний день потребители уксусной кислоты для органического синтеза выдвигают требование по снижению содержания йода в товарном продукте до уровня не более 10 р.р.б. (10^{-9} %). Настоящая работа посвящена разработке технологии получения уксусной кислоты с пониженным содержанием йода.

2. Анализ литературных данных и постановка проблемы

Технология получения уксусной кислоты по способу фирмы «Monsanto» заключается в каталитическом

карбонилировании метанола с последующим выделением уксусной кислоты путем многоступенчатой ректификации.

Каталитическая система содержит соединения металлов VIII группы: родия [2, 3], иридия [4, 5] или их смесей [6] и промотор – йодистоводородную кислоту. Последняя, реагируя с метанолом, образует метилйодид:



Метилйодид является промежуточным соединением, которое непосредственно участвует в каталитическом цикле карбонилирования с образованием уксусной кислоты и регенерации йодистого водорода [7]:



Кроме основной реакции, йодистый водород и метилйодид вступают в побочные реакции с образованием значительного числа неидентифицированных йодсодержащих продуктов, которые в виде микропримесей находятся в реакционной смеси. Также, в качестве побочного продукта образуется пропионовая кислота (0,3 % масс от вырабатываемой уксусной кислоты), которая в смеси с остаточной уксусной кислотой и высококипящими примесями идет на сжигание.

В производстве очистка от йодсодержащих примесей производится на всех стадиях процессов ректификации [8 – 13] (рис. 1).

Из исходного потока 1 в колонне выделения легколетучих 2 на тарелках 3-5 улавливают и выводят из куба колонны в узел синтеза уносимый катализатор с частью йодсодержащих примесей. Из верхней части колонны 2 потоками 3, 4 в зону синтеза выводят смесь метилйодида с водой и метилацетатом. Из колонны обезвреживания 5 потоком 6 выводится остаточный метилйодид с водой. В исчерпывающую часть колонны 5 в зону накопления йодистоводородной кислоты вводят метанол для перевода йодистоводородной кислоты в метилйодид по реакции (1) и удаления последнего через верх колонны. Кубовый продукт 7 колонны 5 обрабатывают раствором КОН для связывания остаточной йодистоводородной кислоты. В колонне готового продукта 8 из входного потока 7 с предгоном 9 выделяют остаточный метилйодид, а примеси высококипящих йодсодержащих соединений отводят с пропионовой фракцией 10 из куба колонны 11. Для снижения содержания легколетучих йодсодержащих соединений в товарной уксусной кислоте 12, последняя отбирается в виде верхнего бокового отбора на 3-4 тарелки ниже точки ввода флегмы. Таким путем достигается снижение концентрации йода в товарном продукте до уровня 20 р.р.в.

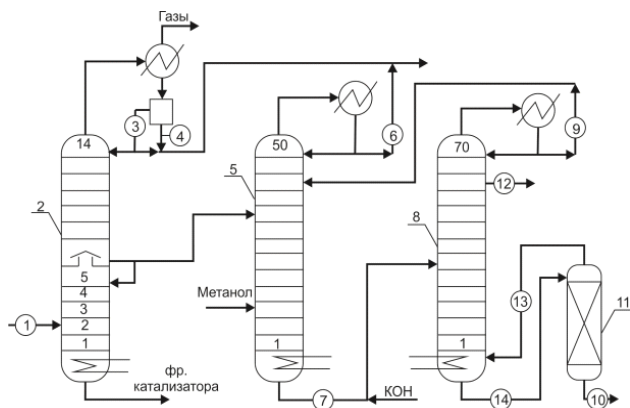


Рис. 1. Схема стадии ректификации уксусной кислоты: 2 – колонна выделения легколетучих; 5 – колонна обезвреживания; 8 – колонна готового продукта; 11 – колонна пропионовой фракции; 1, 3, 4, 6, 7, 9, 10, 12, 13, 14 – номера потоков. На колоннах указаны номера тарелок

Для более глубокой очистки уксусной кислоты применяется метод предварительной обработки кислоты ионообменными смолами, содержащими ионы серебра, ртути, палладия или родия [14] с последующей ректификацией. Однако он требует значительных затрат и введения дополнительных стадий, что усложняет технологический процесс. Поэтому представляет интерес выяснить, можно ли добиться глубокой очистки на существующей технологической схеме, за счет ее оптимизации.

Цель настоящей работы - поиск вариантов организации технологии выделения уксусной кислоты, которая бы обеспечивала снижение содержания йода в конечном продукте до этого уровня.

3. Результаты исследований составов потоков

На первом этапе исследований было проведено обследование действующего производства и рассчитан материальный баланс по йоду по всем агрегатам. Было установлено, что количество йодистого метила, вводимое в колонну 8 (рис. 1), меньше его количества, выводимого из колонны с фракции легколетучих продуктов 9. Это может свидетельствовать, что в агрегате происходят реакции, сопровождающиеся образованием сравнительно летучих низкомолекулярных йодистых соединений из высокомолекулярных, поступающих из узла синтеза на стадию ректификации. Наиболее вероятное место протекания таких реакция - кубы колонн 8 и 11 (рис. 1), где скапливаются соли K, Fe, Ni, Сг уксусной, пропионовой, йодистоводородной кислот.

В табл. 1 приведены определяющие параметры технологического процесса в кубах 8 и 11. Из их сопоставления можно предположить, что из-за более высоких рабочей температуры в кубе колонны 11 и концентрации солей тяжелых металлов, в нем процессы образования йодистых примесей будут протекать более интенсивно, чем в кубе колонны 8.

Таблица 1

Технологические показатели в кубах 8 и 11 (рис. 1)

Наименование	Ед. изм.	куб 8	куб 11
Температура	°С	148	167
Концентрация тяжелых металлов*	р.р.м.	133	1202
Концентрация высококипящих примесей**	% масс	0,55	4,98
Концентрация калия	% масс	0,0465	0,42

Примечание:

* продукты коррозии технологического оборудования,

** величина, полученная отдувкой летучих кислот азотом из пробы в вакууме и температуре 70 °С.

Для подтверждения наличия процесса разложения и оценки характера образующихся примесей из действующей колонны 11 отобрали 500 мл кубовой жидкости 10, отогнали из нее ~380 мл дистиллята и проанализировали состав отгона методом ГЖХ (хроматограф Цвет-5, детектор пламенно-ионизационный, стеклянная колонка длиной 1 м, 15 % поливиниладипата на динохроме, газ-носитель водород).

Хроматограмма дистиллята содержала сигналы 30 соединений. Среди них были идентифицированы уксусная и пропионовая кислота, остальные продукты не идентифицировали. Для расчета ориентировочного состава смеси по полученной хроматограмме калибровочные коэффициенты принимали равными единице. Полученный псевдосостав дистиллята x_i приведен в графе 2 табл. 2 (первые четыре компонента не приведены из-за их малой величины и высокой летучести).

Для получения первичной характеристики этих примесей, определяющей их поведение в колонне 8, методом однократного испарения [15 – 17] определяли псевдосостав y_i паровой фазы, равновесной отогнанному дистилляту. Для этого от 380 мм дистиллята повторно отгоняли 5 мл дистиллята, определяли его состав. Затем рассчитывали коэффициент фазового равновесия $K_i = y_i/x_i$.

Допуская, что компоненты смеси не образуют между собой азеотропов, рассчитывали коэффициент относительной летучести (коэффициент ректификации [17]) примесей относительно уксусной кислоты (основного компонента по высоте колонны 8). Полученные величины $\alpha_{i,c}$ показывают, что примеси компонентов 1 – 16 (табл. 2) являются легколетучими и, попадая из колонны 11 в колонну 8 (рис. 1), концентрируются в ее верхней части. Примеси компонентов 17 – 30 являются менее летучими по сравнению с уксусной кислотой и накапливаются в кубе колонны 11. Это подтверждается сравнительно высокой концентрацией примесей компонентов с номерами 17 и выше в дистиллате, полученном перегонкой жидкости куба колонны 11.

Таблица 2

Результаты расчета относительной летучести (к уксусной кислоте) компонентов дистиллята перегонки кубовой жидкости колонны пропионовой фракции

№ КОМП.	Состав, % масс				№ КОМП.	Состав, % масс			
	x_i	y_i	K_i	$a_{i,ук}$		x_i	y_i	K_i	$a_{i,ук}$
5	0,008	0,3	36	24	18	0,39	0,38	0,97	0,64
6	0,007	0,03	4,1	2,7	19	0,25	0,22	0,87	0,57
7	0,017	0,05	3,6	2	20	0,88	0,74	0,85	0,56
8	0,02	0,04	2,1	1,4	21	сл.	сл.	-	-
9	0,01	0,06	5,7	3,8	22	0,77	0,5	0,65	0,43
10	0,003	0,05	16	10	23	0,064	0,02	0,31	0,21
11	0,006	0,02	4	2,7	24	0,058	0,007	0,11	0,07
12	0,004	0,04	11	7,4	25	0,12	0,04	0,33	0,22
13	0,001	0,04	36	24	26 ^{а)}	18,3	27,8	1,52	1
14	0,004	0,008	2,3	1,5	27 ^{б)}	75,6	67,5	0,89	0,59
15	0,004	0,008	1,9	1,2	28	0,75	0,27	0,36	0,24
16	0,036	0,06	1,7	1,1	29	0,92	0,51	0,56	0,37
17	0,39	0,43	1,1	0,73	30	1,35	0,83	0,61	0,41

Примечания: ^{а)} уксусная кислота;
^{б)} пропионовая кислота

Можно допустить, что содержание микропримесей в кубе колонны 11 (рис. 1) в процессе ее работы ($t=167^\circ\text{C}$), в среднем, будет примерно таким же, как и при дистилляции пробы ($t=135 - 185^\circ\text{C}$).

Тогда с паровом потоком 13 (рис. 1), который возвращается в колонну 8 в количестве 500-600 кг/ч, будет поступать примерно 0,5 кг/ч компонентов 1-17 (табл. 2). Эти примеси будут загрязнять паровой поток в колонне 8, который на тарелке отбора жидкого товарного продукта находится в равновесии с товарной кислотой. В результате происходит попадание йодсодержащих микропримесей, образующихся в кубе колонны 11, в готовый продукт.

Исходя из этого, во избежание загрязнения товарного продукта, целесообразно паровой поток не возвращать в куб колонны 8. Однако возвращать этот поток на предыдущие стадии нецелесообразно: в нем содержится много пропионовой кислоты, которая

увеличит ее концентрацию в питании 7 колонны 8. Компьютерное моделирование показывает, что при среднем содержании пропионовой кислоты в кубе колонны 8 на уровне 15 % масс увеличение содержания этого продукта в питании с 0,11 % масс. до 0,22 % масс. увеличивает расход паровой фазы в колонне 8 на 10 %, до 0,44 % масс. – на 16 % при получении одного и того же содержания микропримеси пропионовой кислоты в товарной уксусной кислоте.

Исходя из этого, предложено снижать концентрацию пропионовой кислоты в потоке возврата на предыдущие стадии 16 путем дополнительной ректификации (рис. 2) до уровня, который имеет место в потоке 7.

В действующей схеме этого можно добиться путем установки дополнительной тарги 15 – укрепляющей части колонны 11 (рис. 2, а). При проектировании устанавливается полная колонна 17 (рис. 2, б). Из-за ликвидации рецикла пропионовой кислоты в куб колонны 8 с потоком 13 концентрация пропионовой кислоты в кубе колонны 8 снижается до уровня 8 % масс.

Расчеты и моделирование показали, что дополнительный расход тепла на процесс в колонне 17 соизмерим со снижением расхода тепла в колонне 8 за счет снижения концентрации пропионовой кислоты в кубе колонны 8 и оптимизации точки ввода питания в колонну 8.

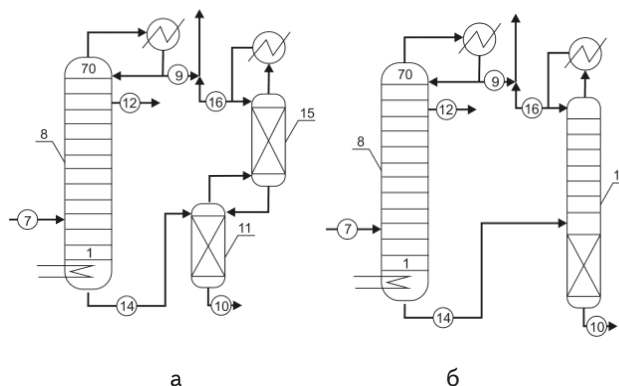


Рис. 2. Варианты изменения схемы: а – вариант изменения существующей схемы. 8 – колонна готового продукта; 11 – колонна пропионовой фракции; 15 – дополнительная колонна; б – вариант, предлагаемый для вновь проектируемых производств. 8 – колонна готового продукта; 17 – новая колонна пропионовой фракции

4. Выводы

1. Образование примесей из-за разложения высокомолекулярных соединений в кубе неполной дополнительной колонны выделения уксусной кислоты из пропионовой фракции и возврат этой кислоты в колонну продукта приводит к повышению содержания микропримесей (в том числе и йодсодержащих) в товарной уксусной кислоте.

2. Для повышения чистоты товарной уксусной кислоты утилизированную уксусную кислоту следует очищать от пропионовой кислоты и вместе с образовавшимися микропримесями возвращать на предыдущие стадии для отделения этих микропримесей.

Литература

1. Agreda, V. H. Acetic Acid and Its Derivatives [Текст] / V. H. Agreda // Chemical Industries. – 1993. - 49.
2. Паулик, Е. Ф. Способ получения алифатических или ароматических карбоновых кислот и/или сложных эфиров [Текст] / Е. Ф. Паулик; заявитель и патентообладатель Monsanto Company // Патент СССР. – 1974. – №453824.
3. Paulik, E. F. Production of carboxylic acids and esters [Текст] / E. F. Paulik // assignee Monsanto Company, St. Louis, Mo // United States Patent. – 30.10.1973. - №3769329.
4. Ло, Д. Д. Способ получения уксусной кислоты [Текст] / Д. Д. Ло и др.; заявитель и патентообладатель БП Кэмикэлз Лимитед // Патент РФ. – 2005. – №2336263.
5. Тьебо, Д. М. Способ непрерывного производства уксусной кислоты и/или метилацетата [Текст] / Д. М. Тьебо, Д. А. Маршан, Ф. Д. Кальк та ін.; заявитель и патентообладатель Адетикс Шимми // Патент Україна. – 2007. – №79086.
6. Nobel, D. Process for the preparation of carboxylic acids or corresponding esters in presence of a catalyst based on rhodium and iridium [Текст] / D. Nobel; заявитель и патентообладатель Rhone poulenc chimie // Patent EP. – 15.10.1994. - №0618184.
7. Ming, L. Ab initio study on the mechanism of rhodium-complex-catalyzed carbonylation of methanol to acetic acid [Текст] / L. Ming, F. Wenlin, H. Maorong [et al.] // Science in china. Ser. B. – 2001. – № 5. – P. 465-472.
8. Eubanks, L. S. Purification of carboxylic acids by plural stage distillation with side stream draw-offs [Текст] / L. S. Eubanks; assignee Monsanto Company, St. Louis, Mo // United States Patent. – 30.10.1973. - №3769177
9. Eby, Roy T. Purification of acetic acid [Текст] / Roy T. Eby; assignee Monsanto Company, St. Louis, Mo // United States Patent. – 02.08.77. - №4039395
10. William, R. Purification of acetic acid streams by distillation [Текст] / R. William; assignee Monsanto Company, St. Louis, Mo // United States Patent. – 13.11.1973. - №3772156
11. Prise, Jerry L. Purification of carbonylation products [Текст] / Jerry L. Prise; assignee Monsanto Company, St. Louis, Mo // United States Patent. – 25.07.1978. - №4102922
12. Prise, Jerry L. Purification of acetic acid streams by distillation [Текст] / Price, et al.; assignee Monsanto Company, St. Louis, Mo // United States Patent. – 14.06.1977. - №4029553
13. Шатохін, В. Ф. Спосіб виділення оцтової кислоти із продуктів карбонілювання [Текст] / В. Ф. Шатохін, А. Л. Вакулєнко, М. І. Рязанцев та ін.; заявитель и патентообладатель ЗАТ «Северодонецьке об'єднання Азот» // Патент Україна. – 15.06.2004. - №36929
14. Джонес, М. Д. Способ удаления примесей алкилоксидов из жирных карбоновых кислот и/или соответствующих ангидридов кислот, содержащих также примеси ионов металлов [Текст] / М. Д. Джонес, Д. Д. Ватсон, Б. Л. Вильямс; заявитель и патентообладатель БП Кемикэлс Лтд // Патент РФ. – 27.09.1997. - №2091365
15. Коган, В. Б. Равновесие между жидкостью и паром: справочник пособие в 2 т. [Текст] / В. Б. Коган, В. М. Фридман, В. В. Кафаров // М-Л.: Наука. – Т.1. – 1966. – С. 642.
16. Зельвенский, Я. Д. Ректификация разбавленных растворов [Текст] / Я. Д. Зельвенский, А. А. Титов, В. А. Шалыгин // Л.: Химия. – 1974. – С. 216
17. Стабников, В. Н. Перегонка и ректификация этилового спирта [Текст] / В. Н. Стабников // М.: Пищевая промышленность. – 1969. – С. 456.