

С. Левуш, Ю. Кіт, О. Нагурський (Львів, УКРАЇНА)

ПІДВИЩЕННЯ РІВНЯ ЕКОЛОГІЧНОЇ БЕЗПЕКИ ПРОЦЕСУ ОДЕРЖАННЯ ОЦТОВОГО АНГІДРИДУ ОКИСНЕННЯМ АЦЕТАЛЬДЕГІДУ

Інститут сталого розвитку ім. В. Чорновола, Національний університет «Львівська політехніка», 79013, Львів, вул. С. Бандери, 12, електронна пошта: kityv@ukr.net

У хімічних виробництвах, які були побудовані на основі наукових розробок 50-60 років минулого століття, недостатньо приділялось уваги питанням екологічної безпеки, оскільки рівень забруднення довкілля на той час ще не був загрозливим. На жаль, ці виробництва не рідко, із різних причин, і сьогодні ще продовжують працювати, особливо на теренах пострадянських республік, в тому числі і в Україні. Одним із таких виробництв є процес одержання оцтового ангідриду (ОА) сумісно з оцтовою кислотою (ОК) окисненням ацетальдегіду (АА) на мідно-кобальтовому каталізаторі.

В якості окиснювача АА в даному процесі використовується кисень повітря. Особливість процесу заключається в тому, що паро-газова азотно-киснева суміш, яка рециркулює у великій кількості в реакційному вузлі, одночасно є засобом для відводу продуктів з реактора – ОА і ОК. Паро-газова суміш газів рециркулює на вході в реактор має склад, мас. %: азот – 63,5; АА – 26; кисень – 8,2; інші компоненти – 2,2; на виході із реактора, мас. %: азот – 54,5; АА – 21; ОА – 11,9; ОК – 5,2; кисень – 5,6; інші компоненти 1,8.

Як на вході, так і на виході із реактора концентрація горючих компонентів знаходиться в межах вибуховості. Вибухобезпека процесу забезпечується низькою концентрацією кисню в системі, яка є нижчою мінімальної вибухонебезпечної його концентрації (12 об. %).

Після абсорбції водою цільових продуктів (ОК і ОА і частково АА) ~15% реакційних газів виводиться із реакційної системи. Перед викидом в атмосферу ці гази з метою більш повного уловлення АА проходять очистку в двох водяних абсорберах. Регламентний вміст АА в абгазах складає $1,7 \text{ г/м}^3$, що більше, ніж на 3 порядки перевищує ГДК. В розрахунку на річну продуктивність це складає ~60 т. Санітарна обстановка в районі дії виробництва в основному погіршується значними викидами АА.

Виключення стадії промивки абгазів із технологічної схеми виробництва можна досягти введенням в рециркуляційний газ замість повітря кисню. Технічний кисень (концентрація O_2 не нижче 98 мас. %), як правило, є в наявності на діючих хімічних комбінатах, який застосовується для інших технологічних процесів (в Сіверськодонецьку, наприклад, в процесі виробництва ацетилену окислювальним піролізом метану, аналогічно, в Невиномиську, Росія).

Метою цієї роботи є дослідження процесу окиснення АА киснем в лабораторних умовах і на модельних установках для виявлення переваг „кисневого” варіанту окислення в порівнянні з „повітряним” варіантом, рішення питань забезпечення вибухо-, пожежобезпеки процесу згідно діючих стандартів [1,2]. Для попередження вибуху і пожежі необхідно мінімізувати ризик утворення вибухових сумішей та появи джерел запалювання.

Область вибуховості горючих речовин з окисником визначається, в основному, екзотермікою реакцій окиснення. Нижня концентраційна межа вибуховості має тільки

теплову природу, верхня – теплову і радикально-ланцюгову. У зв'язку з цим, важливим є аналіз реальної реакційної системи з точки зору можливості протікання і інших екзотермічних реакцій, які можуть реалізуватись, крім реакції окиснення АА. Реакційноздатним компонентом, який може перетворюватись в інші продукти з виділенням тепла в розглянутій системі, є пероцтова кислота: реакції її розпаду і взаємодії з АА. В зв'язку з цим представляло практичний інтерес оцінити вплив пероцтової кислоти на концентраційні межі вибуховості суміші АА - O₂, а також визначити мінімально-вибухонебезпечні концентрації O₂. В попередніх дослідах нами встановлено, що пероцтова кислота утворюється в газовій фазі реакційної системи, зокрема в реакторі, де концентраційні і температурні фактори найбільш сприятливі для окиснення АА до пероцтової кислоти, а також виноситься газовим потоком із рідкої фази реактора. Сумарна кількість пероцтової кислоти в рециркулюючій паро-газовій суміші рівна 0,18-0,20 об. %.

У лабораторних дослідах, нами було вивчено вплив парів пероцтової кислоти на область вибуховості парів АА з повітрям і O₂ та мінімальну вибухонебезпечну концентрацію O₂ для бідних та багатих сумішей.

Дослідження проводили за стандартною методикою [3].

Реактор представляв собою кварцеву трубку діаметром 55 мм і довжиною 1500 мм. Нижня частина трубки закривалась скляною пришлифованою пластинкою. Тут же розміщувались молібденові електроди, з'єднані з високовольтним індуктором для створення іскрового розряду. В верхній частині трубки розміщувалась термопара.

Приготування сумішей АА з повітрям і O₂ наперед було практично неможливе, внаслідок високої реакційної здатності реагентів і швидкої зміни їх концентрацій. Тому для приготування вихідних сумішей використовували динамічну методику. Дозування компонентів було менш точним, але це виключило зміну їх концентрацій в результаті протікання реакції.

Повітря (азот) подавалось через ротаметр на дозатор АА. Барботуючи через киплячий АА, газ насичувався парами рідини і поступав в дефлегматор, термостатований з точністю $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$. Концентрацію АА розраховували за пружністю насичених парів при температурі дефлегматора. Контрольні досліди з виморожуванням АА, а також визначення його концентрації хроматографічно показали, що помилка в розрахунку концентрації становить $\pm 0,5\%$ відн.

Після дефлегматора бінарна суміш поступала в змішувач, куди подавалась потрібна суміш АА - пероцтова кислота - O₂.

Пероцтову кислоту отримували окисненням в багатих сумішах АА в газовій фазі O₂ при температурах 160-170 $^{\circ}\text{C}$. Концентрацію перкислоти в сумішах змінювали в межах 0,1...1,5 об. %.

При стаціонарному режимі суміш АА - O₂ – пероцтова кислота – азот подавалась в реактор для вивчення концентраційних меж вибуховості.

Перед підпалюванням суміші реактор від'єднувався від основного потоку суміші, знімалась пришлифована пластинка і на електроди подавалась висока напруга. Суміш рахувалась горючою, коли полум'я розповсюджувалось до верху реакційної трубки, що фіксувалось термопарою і візуально.

Отримані результати, свідчать:

1. Нижня концентраційна межа вибуховості АА в суміші з повітрям і O₂ практично не міняється при добавленні низьких (до 0,1 об. %) концентрацій пероцтової кислоти. При більш високих концентраціях надкислоти нижня концентраційна межа вибуховості знижується у відповідності з правилом Ле-Шательє [4];

2. При добавці парів пероцтової кислоти верхня концентраційна межа вибуховості АА в суміші з повітрям і O_2 зростає, причому спостерігається максимум в залежності від вмісту парів перекислоти в суміші;

3. Присутність в суміші парів пероцтової кислоти понижує мінімальний вибухонебезпечний вміст O_2 в системі: для бідних сумішей один моль перекислоти еквівалентний $\sim 0,5$ моля O_2 , для багатих сумішей $\sim 0,7$ моля.

Таким чином, порівняно невеликі кількості пероцтової кислоти, які наявні в газовій фазі реакційної системи з точки зору безпеки виробництва не створюють додаткових труднощів при використанні для окиснення повітря. З врахуванням можливої максимальної концентрації перекислоти в паро - газовій суміші $\sim 0,2$ об. %, що еквівалентно $\sim 0,14$ об. % O_2 , збільшення вмісту O_2 на ~ 3 відн. % знаходиться в межах допустимих змін цього параметра. Заміна повітря на O_2 не приведе до зміни концентрації O_2 і перекислоти в системі. Підвищення концентрації CO_2 (замість N_2) в цьому випадку вплине тільки позитивно на вибухобезпечність процесу, оскільки питома теплоємність системи зростає.

В діючій схемі промислового виробництва ОА і ОК як окислювач застосовується кисень повітря. В рециркулюючу паро-газову суміш свіже повітря вводиться в газохід безпосередньо перед газодувкою. Кількість повітря збалансовано по кисню, який розходується на окиснення АА і частково відводиться на стадію промивання абгазів. В розрахунку на одну тону виробленого ОА і ОК у співвідношенні 60:40 % мас. кількість кисню складає ~ 460 кг. Із них на окиснення витрачається 310 кг і скидується на стадію промивки абгазів 150 кг. Матеріальні баланси потоків газів рециркулю і свіжого повітря такі, що концентрація кисню в системі стабільно підтримується нижче вибухонебезпечної його концентрації в суміші.

В зоні подачі повітря в потік рециркулюючого газу утворюються локальні об'єми суміші, в котрих концентрація компонентів знаходиться в межах вибуховості. Проникнення газів рециркулю, де концентрація АА становить 20-26 об. %, в потік повітря обумовлює утворення вибухової суміші при вмісту АА 4 об. % і більше. В свою чергу, повітря, проникаючи в паро газовий рециркулюючий потік, обумовлює досягнення концентрації кисню в ньому, вищої 12 об. %. Таким чином, при існуючому повітряному варіанті окиснення локально утворюються дві принципово різні вибухонебезпечні суміші: бідна суміш АА-повітря, багата суміш АА (і інші горючі компоненти) – повітря.

При подачі кисню замість повітря в потік рециркулюючого газу в струменях кисню і основного потоку, очевидно, також будуть утворюватися локальні зони, в яких концентрація горючого компонента і окисника будуть знаходитись в межах вибуховості. Їх природа буде ідентична.

Проникнення горючих компонентів в потік кисню обумовить утворення - бідної вибухонебезпечної суміші, лімітованої за горючим компонентом. Оскільки нижня концентраційна межа вибуховості для повітря і кисню практично співпадають (для АА вона рівна $\sim 4,0$ об. %), то сумарний об'єм локальних зон вибуховості не буде, мінятися при заміні повітря на кисень.

Утворення локальних зон, де можливе горіння, за рахунок проникнення кисню в основний потік газів рециркулю при кисневому варіанті по їх сумарному об'єму також не буде суттєво мінятися, оскільки значно вища верхня концентраційна межа вибуховості для суміші АА – кисень (95 об. % для кисню проти 55 об. % для повітря) практичного значення не має. Концентрація АА в газах рециркулю, як вище вказувалось, складає 20-26 об. %, і вибуховість цієї суміші обумовлюється вмістом O_2 в ній.

Таким чином, можна стверджувати, що при адекватних газодинамічних умовах, заміна повітря на кисень не приведе до суттєвих змін в загальній картині утворення вибухонебезпечних сумішей в зоні змішування як за рахунок проникнення горючих компонентів газів рециклу в струмені кисню, так і проникнення кисню в паро-газову суміш основного потоку.

Факт існування локальних об'ємів вибухонебезпечних сумішей в зоні змішування в існуючому варіанті окиснення АА киснем повітря в технологічному регламенті виробництва ігнорується, тобто не приймаються додаткові заходи по забезпеченню безпеки виробництва. Це пояснюється тим, що існування стабільного полум'я в високо турбулентному потоці газів рециклу ($Re \sim 10^6$) практично виключається.

В існуючій схемі подача повітря в потік паро газовой суміші газів рециклу здійснюється єдиним потоком в газохід безпосередньо перед газодувкою і умови для ефективного перемішування в такій схемі є далекі від оптимальних. Час перемішування і відповідно загальний об'єм вибухонебезпечної суміші не є мінімальним. При заміні повітря на кисень турбулентність системи в зоні змішування суттєво знизиться і, як наслідок, зросте сумарний об'єм локальних зон, де можливий процес горіння. Це може привести до зниження рівня вибухобезпеки процесу. В зв'язку з цим нами проведені дослідження різних схем перемішування, описаних в літературі [4-6] і запропонований варіант струминного змішувача, де ефективність перемішування, значно вища, ніж при перемішуванні супутніх потоків, що реалізовано в існуючому варіанті.

Сутність запропонованого варіанту перемішування полягає в тому, що в основний циліндричний потік газів рециклу через отвори по січенню газохода подається кисень.

Для забезпечення найбільш ефективного режиму перемішування глибина проникнення струменів кисню в основний потік газів рециклу (глибина пробою) , h , повинна бути не менша ніж половина радіуса потоку, тобто

$$h \leq \frac{R}{2}$$

Глибина пробою, згідно [3], визначається за формулою:

$$h = k * d * \frac{w_c * \sqrt{\rho_c}}{w_n * \sqrt{\rho_n}} \quad (1)$$

де : k – безрозмірний коефіцієнт, $k=1,6 - 2,2$; d – діаметр струменів, м; w_c , w_n – відповідно швидкість струменів на виході з отворів і швидкості потоку, м/с; ρ_c , ρ_n – відповідно густина струменів основного потоку та кисню, кг/м³.

В [5] встановлено, що для діаметра струменів менше, ніж 3 мм $k=1,88$.

При діаметрі отворів для подачі кисню $d = 3$ мм, діаметр газоходу $D = 800$ мм, лінійна швидкість газів рециклу $w_T = 15$ м/с швидкість кисню в струмені $w_c = 500$ м/с . Для створення такої швидкості потрібне суттєве стиснення кисню в колекторі $\Delta P = 30 * 10^5$ Па. Такий варіант не завжди може бути прийнятим на виробництві через труднощі по придбанню і встановленню кисневого компресора.

Можливе збільшення діаметра струменів кисню. Безумовно, це приведе до погіршення умов перемішування. Щоб уникнути цього, нами запропоновано подачу кисню струменями здійснювати із змієвика, вмонтованого в газохід, газів рециклу по його діаметральному січенню.

Запропонована конструкція змішувача проста у виготовленні, монтажі і, головне, забезпечує високу ефективність перемішування. Співставляючи з діючою

схемою перемішування повітря з газами рециклу, можна стверджувати, що вибраний варіант струминного змішувача приведе до зменшення об'єму зон, в яких концентрація компонентів (як горючих, так і кисню) знаходиться в межах вибуховості.

Можливий варіант подачі кисню безпосередньо в рідку фазу реактора. Такі схеми реалізовані в високотонажних промислових процесах, де окисником є кисень. Найближчим аналогом такого процесу є окиснення АА до ОК в присутності ацетату марганцю.

Як свідчать літературні дані [7], максимальний вихід ОА, більш цінного продукту, ніж ОК, при окисненні аліфатичних альдегідів на Cu-Co каталізаторі досягається при низьких концентраціях O_2 , що обумовлюється кінетикою елементарних реакцій. Контакт струмин кисню безпосередньо з рідкою фазою може створити локальні зони в реакторі з підвищеною концентрацією O_2 в них, і, отже, негативно вплинути на співвідношення цільових продуктів. Однак, враховуючи велику турбулентність реакційної системи, можна прогнозувати, що це помітно не вплине на підвищення концентрації кисню в рідкій фазі, оскільки парціальний тиск O_2 залишиться без змін.

Для підтвердження цієї гіпотези ми провели ряд дослідів в лабораторних умовах і на модельних установках. Моделювались умови промислового реактора: по лінійній швидкості газів рециклу, їх компонентному складові, схемі подачі, висоті реакційної суміші, температурі, вмісту каталізатора.

Проводили два варіанти строго співставних дослідів: перший – традиційний, з використанням наперед перемішаної газової суміші N_2+O_2 , вміст O_2 -7 об. %; другий – для окиснення використовували кисень, який безпосередньо барботували в оксидат. Різниця в складі реакційного газу була в межах помилки експерименту.

Таким чином, в аспекті розглядуваної проблеми, тобто забезпечення вибухобезпеки процесу, а також селективності утворення ОА подача кисню замість повітря, не вплине негативно на процес.

Проведені техніко-економічні розрахунки показали, що при заміні повітря на кисень досягається значний економічний ефект за рахунок економії енергоресурсів: водяної пари – на 33%, холоду – на 67%, електроенергії – на 29%, води – на 22%. Очікуваний ефект в розрахунку на річний випуск продукції складає ~30 млн. грн. Крім того, і це основна перевага запропонованого варіанту процесу, досягається суттєве (на ~ 3 порядки) зменшення викидів в атмосферу органічних продуктів. Реалізація запропонованого варіанту окиснення АА киснем (замість повітря) забезпечить сучасний рівень його екологічної безпеки.

Література

1. ДСТУ ГОСТ 12.1.020-96 ССБП „Вибухобезпека. Загальні вимоги”.
2. ДСТУ ГОСТ 12.1.004-91 ССБП „Пожежна безпека. Загальні вимоги”.
3. *Пожарная безопасность. Взрывобезопасность.* А.Н.Баратов и др. – М.: Химия, 1987.
4. Л.Н. Хинтрин *Физика горения и взрыва.* – М.: Из-во Москв. Ун-та, 1957. -442с.
5. *Абрамович Г.Н. Теория турбулентных струй.* Физматгиз, 1960.
6. *Иванов Ю.В. Эффективное сжигание подслоинных горючих газов в топках,* Таллин, Эстгосиздат, 1959. 7. *Иванов Ю.В. Газогорелочные устройства,* Недра, 1972.
7. *М.Н. Манаков, А.А. Шиман, Н.Н. Лебедев. Исследование селективности каталитического окисления алифатических альдегидов.* – *Нефтехимия*, 1979, т.19, №5, с.789-794.