

УДК 661.722.224

РАСЧЕТ МАТЕРИАЛЬНОГО БАЛАНСА ПРОЦЕССА ПРЯМОЙ ГИДРАТАЦИИ ЭТИЛЕНА И КОНСТРУКЦИОННЫХ РАЗМЕРОВ ГИДРАТАТОРА

А.Р.Сафаров

*Институт Катализа и Неорганической Химии им. акад. М.Нагиева
Национальной АН Азербайджана
AZ 1143 Баку, пр.Г.Джавида, 113; e-mail: itpcht@lan.ab.az*

Рассмотрена кинетическая модель процесса прямой гидратации этилена. Исходя из кинетики процесса, произведен расчет материального баланса данного процесса и конструкционных размеров гидрататора.

Ключевые слова: этиловый спирт, прямая гидратация этилена, кинетика, гидрататор, конструкционные размеры.

Ранее в работе [1] был представлен разработанный нами химико-технологический комплекс (ХТК) по совместной переработке газов крекинга и пиролиза с целью получения важных органических соединений. Одним из процессов, входящих в данный ХТК, является процесс получения этилового спирта методом прямой гидратации этилена.

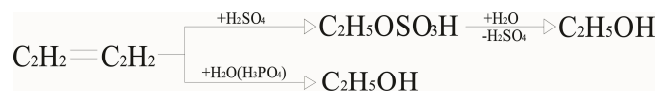
В настоящее время этиловый спирт по объему производства занимает одно из первых мест среди продуктов органического синтеза. В 2013 г. мировое производство этанола достигло 103.3 млн. м³. Он широко применяется в пищевой, медицинской и парфюмерной промышленности. Используется как растворитель, антифриз, компонент горючего жидкостных ракетных двигателей и в качестве полупродукта ряда производств основного

органического синтеза (ацетальдегид, хлороформ, уксусная кислота, диэтиловый эфир, синтетический каучук и т.п.).

Этиловый спирт получают из пищевого сырья (ферментативный метод), из продуктов гидролиза древесины, из сульфитных щелоков и из этилена [2].

Трудовые и сырьевые затраты при производстве этилового спирта из пищевых продуктов или древесных опилок очень велики, поэтому значительно выгоднее исходить из дешевого углеводородного сырья и получать спирт гидратацией этилена.

При получении синтетического этанола сырьем служит этилен, который подвергают сернокислотной гидратации или гидратации на твердых фосфорнокислотных катализаторах (прямая гидратация) [2]:



В начале 30-х годов в Советском Союзе М.А.Далиным с сотр. были проведены исследования сернокислотной гидратации олефинов, и в 1936 г. в Баку была создана первая в СССР промышленная установка по получению этилового спирта из нефтяных газов [2]. На этом же заводе был разработан также метод прямой гидратации этилена в присутствии катализаторов.

В отличие от процесса сернокислотной гидратации, состоящей из четырех стадий, производство этилового спирта методом прямой гидратации этилена протекает в одну стадию без промежуточного выделения каких-либо соединений, и может быть реализован в двух вариантах: парофазном и жидкофазном. В промышленности преимущественно используют

парофазный процесс, осуществляемый по циркуляционной схеме. Этот способ в отличие от сернокислотной гидратации (отсутствие серной кислоты и, следовательно, необходимости ее регенерации, более высокий выход спирта ≈ 95%) является более экономичным.

Метод прямой гидратации этилена был впервые реализован в промышленности в 1947 г. в США [3].

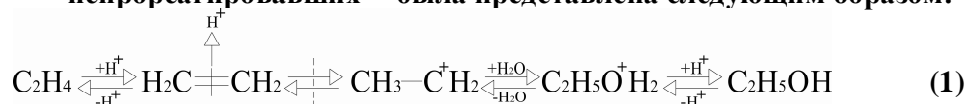
В реакциях гидратации алкенов наиболее активными катализаторами оказываются кислоты, в первую очередь фосфорная. В качестве носителя для фосфорной кислоты применяют силикагель или алюмосиликат.

Активность катализатора в процессе работы снижается вследствие уноса кислоты и зауглероживания. Срок службы катализатора составляет 400-500 ч. Затем катализатор регенируют путем выжигания кокса и нанесения фосфорной кислоты. Срок службы катализатора можно увеличить до 900-1000 ч, добавляя фосфорную кислоту в парогазовую смесь на входе в реактор [4].

При производстве этилового спирта методом прямой гидратации степень превращения этилена за один проход составляет 4-5%. Низкая степень превращения делает необходимой многократную циркуляцию этилена через зону катализатора. Благодаря рециркуляции непрореагировавших

продуктов выход этанола достигает 95%. Реакцию проводят в аппарате непрерывного действия, который называют гидрататором. Он представляет собой полую стальную колонну диаметром 1.5 м. и высотой 10 м. Катализатор насыпают в реактор слоем на высоту 8.5 м. Смесь этилена и паров воды проходит сверху через слой катализатора и выходит из нижней части гидрататора. Ввиду малой степени превращения и небольшой теплоты реакции гидрататор не нуждается в охлаждении. По режиму работы гидрататор приближается к адиабатическому реактору вытеснения [5].

Механизм прямой гидратации олефинов в присутствии фосфорной кислоты был предложен Н.М.Чирковым [6]. Первая стадия заключается в физическом растворении этилена в пленке фосфорной кислоты на поверхности носителя. Затем происходит отщепление протона (H⁺) от молекулы кислоты. Этилен образует с протоном π-комплекс, который переходит в более стабильный ион карбония. Далее ион карбония взаимодействует с водой за счет неподеленной электронной пары атома кислорода; в данном случае проявляется нуклеофильность воды, обладающей амфотерными свойствами. В результате образуется ион алкоксона, который отщепляет протон с образованием спирта. Схема механизма была представлена следующим образом:



Сотрудниками Физико-химического института им. Л.Я.Карпова была исследована кинетика процесса прямой гидратации этилена на фосфорнокислотном катализаторе [7]. Кинетика реакции изучалась в проточной системе при условиях, близких к промышленным (60-80 атм, 280-300⁰C), с катализатором фосфорная кислота на силикагеле в виде зерен размером 2.5 мм.

Опыты по варьированию размера зерен и содержания H₃PO₄ в катализаторе показали, что реакция протекала в кинетической области. Согласно вышеприведенной схеме механизма образования этанола, стадией, лимитирующей скорость, было принято

превращение π-комплекса $H_2C \overset{H^+}{\underset{|}{\text{C}}} CH_2$ в карбониевый ион $CH_3-C^+H_2$.

Из общей схемы механизма (1) щую в гидрататоре - образование выделим основную реакцию, протекающую этилового спирта:



Соответствующее этой стехиометрической схеме кинетическое уравнение имеет вид [7]:

$$\frac{dP_{C_2H_5OH}}{dt} = \frac{k'}{P_{H_2O}^2} \left(P_{C_2H_4} - K_p^{-1} \frac{P_{C_2H_5OH}}{P_{H_2O}} \right), \quad (3)$$

где $P_{C_2H_5OH}$, $P_{C_2H_4}$, P_{H_2O} - парциальное отношение объема активной фосфорной кислоты в катализаторе к объемному давлению соответственно этилового спирта, этилена и воды, ат; t - условное расходу паро-газовой смеси, с; k' - время реакции, определяемое как константа скорости реакции, равная:

$$k' = k P_{H_2O}^2$$

и определяемая из выражения:

$$\log k' = 5.39 - \frac{14860}{4.57T};$$

k - константа наблюдаемой скорости реакции, равная [7]:

$$k = -\frac{1}{t} K_p P_{H_2O} \ln \left(1 - \frac{P_{C_2H_5OH}}{K_p P_{C_2H_4} P_{H_2O}} \right);$$

K_p - константа равновесия реакции, ат⁻¹, определяемая из выражения [8]:

$$K_p = \frac{2093}{T} - 6.304 + \left(\frac{10.47}{T} - \frac{6.37 \cdot 10^3}{T^2} \right) P,$$

где P - общее давление системы.

Преобразуем уравнение (3). Согласно закону Дальтона-Авогадро, парциальное давление газа можно выразить посредством молекулярной концентрации этого газа и общего давления системы [9]:

$$P_i = \frac{n_i}{\sum n_i} P,$$

где P_i - парциальное давление i -го компонента; n_i - число молей i -го компонента.

Обозначим текущее мольное количество этилового спирта через n . Тогда, согласно стехиометрии, текущие количества молей этилена и воды будут:

$$\begin{aligned} n_{C_2H_4} &= n_{C_2H_4}^0 - n \\ n_{H_2O} &= n_{H_2O}^0 - n \end{aligned}$$

Общее количество молей составит:

$$\sum n_i = n_{C_2H_4}^0 - n + n_{H_2O}^0 - n + n_{C_2H_5OH}^0 + n_{H_2O}^0 - n$$

Тогда выражения для парциальных давлений компонентов будут:

$$P_{C_2H_4} = \frac{n_{C_2H_4}^0 - n}{n_{C_2H_4}^0 + n_{H_2O}^0 - n} P$$

$$P_{H_2O} = \frac{n_{H_2O}^0 - n}{n_{C_2H_4}^0 + n_{H_2O}^0 - n} P$$

$$P_{C_2H_5OH} = \frac{n}{n_{C_2H_4}^0 + n_{H_2O}^0 - n} P$$

Подставив полученные выражения в (3), получим:

$$\frac{d\left(\frac{n}{n_{C_2H_4}^0 + n_{H_2O}^0 - n} P\right)}{dt} = \frac{k'}{\left(\frac{n_{H_2O}^0 - n}{n_{C_2H_4}^0 + n_{H_2O}^0 - n} P\right)^{\frac{1}{2}}} \left(\frac{n_{C_2H_4}^0 - n}{n_{C_2H_4}^0 + n_{H_2O}^0 - n} P - K_p^{-1} \frac{\frac{n}{n_{C_2H_4}^0 + n_{H_2O}^0 - n} P}{\frac{n_{H_2O}^0 - n}{n_{C_2H_4}^0 + n_{H_2O}^0 - n} P} \right)$$

Представим данное уравнение в виде $\frac{dn}{dt}$. Так как степень превращения C_2H_4 и H_2O невелики, можно пренебречь

изменением объема при реакции и принять общее давление системы за постоянную величину. Таким образом, при $P = const$, $n_{C_2H_4}^0 = const$, $n_{H_2O}^0 = const$, получим:

$$\frac{d\left(\frac{n}{n_{C_2H_4}^0 + n_{H_2O}^0 - n} P\right)}{dt} = \frac{Pd\left(\frac{n}{n_{C_2H_4}^0 + n_{H_2O}^0 - n}\right)}{dt} = P \frac{(n_{C_2H_4}^0 + n_{H_2O}^0 - n) \cdot dn - n \cdot d(n_{C_2H_4}^0 + n_{H_2O}^0 - n)}{(n_{C_2H_4}^0 + n_{H_2O}^0 - n)^2 dt} =$$

$$P \frac{(n_{C_2H_4}^0 + n_{H_2O}^0 - n) \cdot dn + n \cdot dn}{(n_{C_2H_4}^0 + n_{H_2O}^0 - n)^2 dt} = \frac{dn}{dt} \cdot \frac{P(n_{C_2H_4}^0 + n_{H_2O}^0)}{(n_{C_2H_4}^0 + n_{H_2O}^0 - n)^2}$$

В итоге выражение (3) будет иметь следующий вид:

$$\frac{dn}{dt} = \frac{k'}{\left(\frac{n_{H_2O}^0 - n}{n_{C_2H_4}^0 + n_{H_2O}^0 - n} P\right)^{\frac{1}{2}}} \cdot \left(\frac{n_{C_2H_4}^0 - n}{n_{C_2H_4}^0 + n_{H_2O}^0 - n} P - K_p^{-1} \frac{n}{n_{H_2O}^0 - n} \right) \cdot \frac{(n_{C_2H_4}^0 + n_{H_2O}^0 - n)^2}{P(n_{C_2H_4}^0 + n_{H_2O}^0)} \quad (4)$$

Исходя из кинетики процесса прямой гидратации этилена, произведем расчет материального баланса данного процесса и конструкционных размеров гидрататора с производительностью по этиловому спирту 12000 кг/ч (260.8 кмоль/ч), взятой из соображений потребности нашей республики в данном продукте.

На основе кинетического уравнения (4) и заданной производительности по этиловому спирту определим необходимые количества входных реагентов, обеспечивающих эту производительность. Согласно литературным данным [2,10], оптимальная температура ведения процесса составляет 290°C, общее давление 80 атм, молярное соотношение водяной

пар:этилен=0.7:1. Оптимальное время контакта 17-19 с, что соответствует объемной скорости 1800-2000 ч⁻¹.

Используя имеющиеся данные и решив дифференциальное уравнение (4) при $T = const$ и $P = const$, получили:

- количество этилена на входе в реактор - 6070 кмоль/ч (169967 кг/ч);
- количество водяного пара на входе в реактор - 4249 кмоль/ч (76482 кг/ч);

Тогда, согласно стехиометрии основной реакции (2), в реакцию вступает 260.8 кмоль/ч (7308.58 кг/ч) этилена, что составляет 4.3 % от этилена, поступающего на вход в реактор:

$$\frac{260.8}{6070} \approx 4.3\%$$

При решении уравнения (4) использовался численный метод интегрирования Рунге-Кутты посредством программного пакета Matlab.

Результат интегрирования приведен на рисунке 1, на котором показано образование этилового спирта и его переход в равновесное состояние.

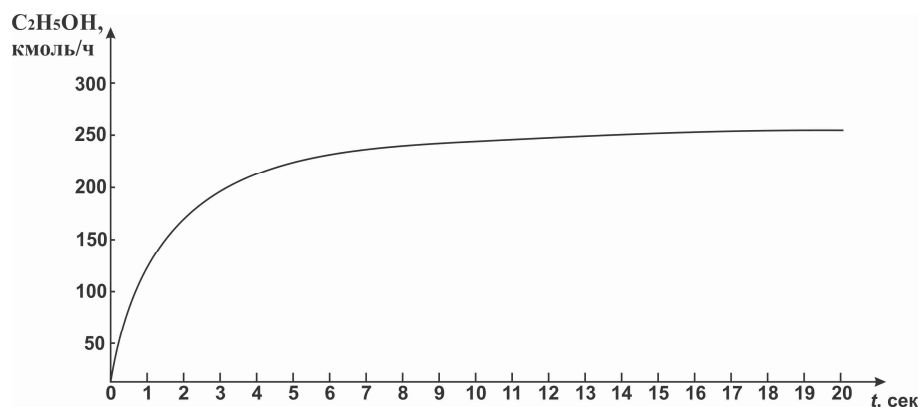
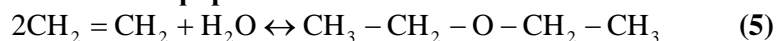


Рис. 2. Зависимость выхода этилового спирта от времени контакта.

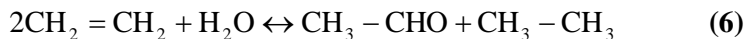
Уравнение (4) описывает изменение скорости основной реакции. При прямой гидратации этилена на

фосфорнокислотном катализаторе, помимо основной, протекают побочные реакции:

- образование диэтилового эфира



- образование ацетальдегида и этана



- образование полимеров (олигомеров)



Определим количества побочных продуктов. Из литературных данных известно, что расход этилена на побочные продукты составляет 0.2% от общего количества этилена [5], что дает:

$$169967 \times 0.002 \approx 339.93 \text{ кг/ч}$$

Таким образом, общее количество этилена, потраченное на образование всех продуктов реакции, составит

$$7308.58 + 339.93 = 7648.51 \text{ кг/ч}$$

Т.е. общая степень превращения этилена составит $7648.51/169967 \approx 4.5\%$.

Исходя из распределения этилена на образование продуктов, % масс.: этилового спирта C_1 - 95.5%; диэтилового эфира C_2 - 2%; ацетальдегида и этана C_3 - 1.5%; полимеров C_4 - 1% [10], найдем его расход:

- на образование этилового спирта, $A_1 = 7308.58 \text{ кг/ч}$ (рассчитано по модели (4));

- на образование диэтилового эфира:

$$A_2 = \frac{7648.51 \cdot 2}{100} = 152.97 \text{ кг/ч}$$

- на образование ацетальдегида и этана:

$$A_3 = \frac{7648.51 \cdot 1.5}{100} = 114.72 \text{ кг/ч}$$

- на образование полимеров:

$$A_4 = \frac{7648.51 \cdot 1}{100} = 76.48 \text{ кг/ч}$$

Количество непревращенного этилена, посылаемого обратно в реактор: $169967 - 7648.51 = 162318.49 \text{ кг/ч}$

Количество побочных продуктов рассчитываем по уравнениям реакций (5) и (6)

$$G_{пол.} = 76.48 \text{ кг/ч}$$

$$G_{э.} = \frac{74 \cdot 152.97}{2 \cdot 28} = 202.13 \text{ кг/ч}$$

$$G_{ац.} = \frac{44 \cdot 114.72}{2 \cdot 28} = 90.13 \text{ кг/ч}$$

$$G_{этан.} = \frac{30 \cdot 114}{2 \cdot 28} = 61.07 \text{ кг/ч}$$

Так как, согласно уравнениям (5) и (6), вода расходуется на образование побочных продуктов в расчете 1 моль на 1 моль продукта, то суммарный расход воды на реакцию составит:

$$G_{H_2O}^P = \left(\frac{G_{спирт}}{M_{спирт}} + \frac{G_{э.}}{M_{э.}} + \frac{G_{ац.}}{M_{ац.}} \right) \cdot M_{H_2O} = \left(\frac{12000}{46} + \frac{202.13}{74} + \frac{90.13}{44} \right) \cdot 18 = 4781.65 \text{ кг/ч}$$

Количество неиспользованного водяного пара:

$$G_{H_2O}^{непр.} = 76482 - 4781.65 = 71700.34 \text{ кг/ч}$$

Табл. 1. Материальный баланс процесса получения этилового спирта.

Вход в реактор, кг/час		Выход из реактора, кг/час	
Этилен	169967	Этиловый спирт	12000
Водяной пар	76482	Водяной пар	71700.34
		Этилен	162318.49
		Диэтиловый эфир	202.13
		Ацетальдегид	90.13
		Этан	61.07
		Полимеры	76.48
Итого	246449		246448.6

Как видим из таблицы 1, баланс практически сходится. Основной особенностью процесса прямой гидратации этилена является малая степень конверсии этилена за один проход — не выше 4.5%. Этим

обусловлена необходимость рециркуляции значительных его количеств. Схематически распределение материальных потоков процесса получения этилового спирта можно представить в виде:



Рис.2. Схема материальных потоков процесса получения этилового спирта.

Определим конструкционные размеры гидрататора.

1. Этилен на входе в реактор - 6070 кмоль/ч (169967 кг/ч);
2. Водяной пар на входе в реактор - 4249 кмоль/ч (76482 кг/ч);

3. Объем газообразного сырья V_1 :

$$\frac{P_0 V_0}{T_0} = \frac{P_1 V_1}{T_1} \Rightarrow V_1 = \frac{V_0 P_0 T_1}{P_1 T_0} = \frac{\left(6070 \frac{\text{кмоль}}{\text{ч}} + 4249 \frac{\text{кмоль}}{\text{ч}}\right) \cdot 22.4 \frac{\text{м}^3}{\text{кмоль}} \cdot 0.101 \text{МПа} \cdot 563 \text{К}}{7 \text{МПа} \cdot 273 \text{К}} = 6879 \frac{\text{м}^3}{\text{ч}}$$

4. Объем реактора V_R :

$V_R = V_G \cdot \tau$, где τ - среднее фиктивное время пребывания паров реакционной смеси в реакторе. Принимаем $\tau=19$ с, тогда

$$V_R = \frac{6879 \cdot 19}{3600} = 36.3 \text{ м}^3$$

5. Примем среднюю фиктивную скорость 0.5 м/с. Тогда

$$S = \frac{V_1}{u} = \frac{6879}{0.5 \cdot 3600} = 3.82 \text{ м}^2$$

$$D = \sqrt{\frac{4 \cdot S}{\pi}} = \sqrt{\frac{4 \cdot 3.82}{3.14}} = 2.2 \text{ м}$$

6. Длина реактора

$$L = \frac{V_R}{S} = \frac{36.3}{3.82} = 9.5 \text{ м}$$

Найденное распределение материальных потоков процесса прямой гидратации этилена в дальнейшем будет использовано при расчете оптимальных

условий работы всего химико-технологического комплекса на основе общего экономического критерия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Алиев А.М., Сафаров А.Р., Гусейнова А.М. Расчет этиленового региона химико-технологического комплекса по переработке газов крекинга и пиролиза. //Химическая промышленность. 2014, т. 91, № 4, с.192-210.
Aliiev A.M., Safarov A.R., Guseynova A.M. Raschet jetilenovogo regiona himikotekhnologicheskogo kompleksa po pererabotke gazov krekinga i piroliza. //Himicheskaja promyshlennost'. 2014, t. 91, № 4, s.192-210.
2. Паушкин Я.М., Адельсон С.В., Вишнякова Т.П. Технология нефтехимического синтеза. В двух частях, ч. II. Нефтехимические продукты и полимеры. М., "Химия", 1975, 352 с.
3. Теддер Дж., Нехватал А., Джубб А. Промышленная органическая химия. Перевод с англ. Г.Я.Легина. Под ред. О.В.Корсунского.М.: Мир, 1977. - 704 с.
4. Кренцель Б.А. Основы синтеза алифатических спиртов из нефтяных углеводородов. Издательство АН СССР, М. 1954, 183 с.
5. Сороко В.Е., Вечная С.В., Попова Н.Н. Основы химической технологии. Учебник для техникумов. — Л.: Химия, 1986. — 296 с.
6. Жермен Дж. Каталитические превращение углеводородов. М.:Мир",1972,308 с.
7. Гельбштейн А.И., Бакши Ю.М., Темкин М.И. Кинетика парофазной гидратации этилена на фосфорнокислотном катализаторе. // ДАН, 132, 384(1960).
8. Бакши Ю.М., Гельбштейн А.И., Темкин М.И. Дополнительные данные по равновесию синтеза этилового спирта. ДАН, 132, 157, (1960).

9. Баринов В.Е. Газофракционирующие установки. Москва, 1962, с.170. нефтехимического синтеза. Изд. 2-е, перераб. М., "Химия", 1975. 736 с.
10. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и

*ETİLENİN BİRBAŞA HİDRATLAŞMASI PROSESİNİN
MATERİAL BALANSININ VƏ HİDRATATORUN KONSTRUKSIYA
ÖLÇÜLƏRİNİN HESABLANMASI*

A.R.Safərov

*AMEA-nın akad. M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutu
AZ 1143, Bakı, H.Cavid pr., 113; e-mail: itpcht@lan.ab.az*

Etilenin birbaşa hidratlaşması prosesinin kinetik modelinə baxılıb. Prosesin kinetik modeli əsasında onun material balansı və hidratatorun konstruksiya ölçüləri hesablanıb. Açar sözlər: etil spirti, etilenin birbaşa hidratlaşması, kinetika, hidratator, konstruksiya ölçüləri.

*CALCULATION OF MATERIAL BALANCE OF
DIRECT HYDRATION PROCESS OF ETHYLENE AND STRUCTURAL
DIMENSIONS OF HYDRATOR*

A.R.Safarov

*Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry named after Acad.M.Nagiyev
H.Javid ave., 113, Baku AZ 1143, Azerbaijan Republic; e-mail: itpcht@lan.ab.az*

Kinetic model of direct hydration process of ethylene has been considered. Proceeding from the kinetics of the process there has been calculated its material balance and structural dimensions of hydrator. Keywords: ethanol, direct hydration of ethylene, kinetics, hydrator, structural dimensions.

Поступила в редакцию 12.07.2015.