

УДК 681.5

DOI: 10.31471/1993-9981-2023-1(50)-60-71

## УДОСКОНАЛЕННЯ МОДЕЛІ ПРОЦЕСУ ГІДРАТАЦІЇ ЕТИЛЕНУ З УРАХУВАННЯМ ЙОГО НЕСТАЦІОНАРНОСТІ

**В. С. Борин, Л. І. Фешанич, В. В. Мельничук**

*Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу, вул. Карпатська,  
15, м. Івано-Франківськ, Україна, 76019; тел. (03422)4-60-67, e-mail: [kafatp@ukr.net](mailto:kafatp@ukr.net)*

Проведено детальний аналіз способу отримання етилену, який відіграє важливу роль у розвитку нафтової та газової промисловості. Наведено характеристики етилену та його властивості. Досконало розглянуто вплив температури, тиску та циркуляції етилену на процес. Отримано залежності ступеня перетворення етилену на спирт від кількості кислоти в реакторі, показників процесу гідратації етилену від концентрації етилену в циркулюючому газі, показників процесу гідратації етилену від мольного співвідношення вода-циркулюючий газ. Вибрано найбільш оптимальний варіант та обґрунтовано вибраний спосіб гідратації етилену при різних каталізаторах. Проаналізовано методи, які використовуються в промисловості для отримання етилового спирту та виходячи із порівняння переваг і недоліків існуючих каталізаторів обрано найбільш, економічно вигідний і активний. Обґрунтовано, техніко-економічними розрахунками, спосіб отримання етанолу прямої гідратації етилену. Вибрано оптимальний технологічний режим процесу гідратації, а отже, реакції сприятимуть підвищенню тиску та зниженню температури. Вибраний спосіб періодичного підживлення каталізатора необхідною кількістю фосфорної кислоти значно скорочує витрати на процес. Проведено розрахунок процесу прямої гідратації етилену, що протікає в нестационарних умовах, викликаних винесенням фосфорної кислоти з поверхні носія і які ведуть до зниження продуктивності етилового спирту. Для підтримки стабільної роботи каталізатора запропоновано функцію управління, облік якої в кінетичній моделі процесу дозволяє підтримувати продуктивність етилового спирту на постійному рівні. Розроблено математичну модель процесу гідратації етилену, що дозволило підтримувати продуктивність етилового спирту на потрібному (стационарному) рівні з найменшими затратами на витрати фосфорної кислоти.

**Ключові слова:** гідратація, етилен, етиловий спирт, етанол, каталізатор, реакція, етиловий спирт, параметри, температура, тиск, циркуляція, газ, етилен, фосфорна кислота, управління.

A detailed analysis of the method of obtaining ethylene, which plays an important role in the development of the oil and gas industry, was carried out. The characteristics of ethylene and its properties were given. The influence of temperature, pressure and ethylene circulation on the process is thoroughly considered. The dependence of the degree of conversion of ethylene to alcohol on the amount of acid in the reactor, the indicators of the ethylene hydration process on the concentration of ethylene in the circulating gas, and the indicators of the ethylene hydration process on the water-circulating gas molar ratio were obtained. The most optimal option was chosen and the chosen method of ethylene hydration with different catalysts was justified. The methods used in the industry to obtain ethyl alcohol were analyzed and, based on a comparison of the advantages and disadvantages of existing catalysts, the most economical, profitable and active one was chosen. The method of obtaining ethanol by direct hydration of ethylene is substantiated by technical and economic calculations. The optimal technological mode of the hydration process was chosen, and therefore, the reactions will contribute to an increase in pressure and a decrease in temperature. The selected method of periodic feeding of the catalyst with the required amount of phosphoric acid significantly reduces process costs. The calculation of the process of direct hydration of ethylene, which takes place in non-stationary conditions caused by the removal of phosphoric acid from the surface of the carrier and which leads to a decrease in the productivity of ethyl alcohol, is carried out. To maintain the stable operation of the catalyst, a control function is proposed, the accounting of which in the kinetic model of the process allows maintaining the productivity of ethyl alcohol at a constant level. A mathematical model of the ethylene hydration process was developed, which made it possible to maintain the productivity of ethyl alcohol at the required (stationary) level with the least expenditure on the consumption of phosphoric acid.

**Key words:** hydration, ethylene, ethyl alcohol, ethanol, catalyst, reaction, ethyl alcohol, parameters, temperature, pressure, circulation, gas, ethylene, phosphoric acid, control.

**Вступ.** У зв'язку з тим [1], що сировиною для одержання етилового спирту є газ етилен, тому він відіграє важливу роль у розвитку нафтової та газової промисловості України. Етилен отримують при переробці попутного газу або природного газу, одержаного на нафтових родовищах. Етилен є важливим джерелом сировини у багатьох галузях промисловості, оскільки сфера його застосування велика. Широко використовується у виробництві стиrolу, оцтової кислоти, синтетичних тканин та етиламіну, каучуку. Найважливішою сферою застосування є одержання етилового спирту з прямою гідроочисткою етилену. Етиловий спирт є одним з головних сировинних матеріалів у народному господарстві, фармацевтиці, виробництві оцтової кислоти. До цього застосовувалися методи спиртового бродіння, одержання сірчаної кислоти [2]. Найбільш ефективним та раціональним методом отримання етилового спирту є отримання етилену шляхом прямої гідратації у присутності каталізатора. Етанол належить до багатотонних і широко застосовуваних продуктів органічного синтезу. Він є добрим, хоч і вогнебезпечним розчинником; у великих кількостях використовується в харчовій та медичній галузях промисловості, у парфумерії; служить паливом у рідинних ракетних двигунах, антифризом і т. д. Як проміжний продукт органічного синтезу, етанол має важливе значення для отримання складних ефірів, хлороформу, діетилового ефіру, ацетальдегіду. З нього отримують синтетичний каучук, оцтову кислоту, барвники, есенції, фотоплівку, порох, пластмаси. В даний час у країні розпочато розробку стратегій розвитку нафтохімічної галузі. Адже необхідно ефективно використовувати національний ресурс, готувати освічених, які дбають про своє майбутнє, фахівців, які відстоюватимуть національні інтереси. Тому **метою даної роботи** є дослідження технологічного

процесу та удосконалення математичної моделі процесу гідратації етилену, а також підтримування стабільної роботи каталізатора.

**Аналіз сучасних закордонних і вітчизняних досліджень та публікацій.**

Проведено аналіз сучасних закордонних та вітчизняних публікацій, зокрема у [3] наведено детальний огляд виробництва етанолу шляхом прямої гідратації етилену з метою поглиблення розуміння складності динаміки процесу та можливих майбутніх стратегій для подолання проблем. У [4] охарактеризовано процеси, що використовуються в промисловості для виробництва етанолу, а також наведено детальний опис використовуваних каталізаторів та сировини. У [5] проведено моделювання процесів гідратації і структурування етанолу. Розглянуто механізм змішування води та спирту при отриманні водно-спиртових сумішей в умовах обробки дискретно імпульсного введення енергії. Визначені оптимальні умови утворення водневих зв'язків у водно-спиртових сумішах. У [6] розглянуті реактори з масляним охолодженням, які створюють ширші робочі вікна щодо температур теплоносія, ніж реактори з водяним охолодженням. Показано, що визначення експлуатаційних характеристик гідратування етиленкарбонату в промислових умовах важливо для подальшого вдосконалення конструкції реактора та оптимізації процесу. У [7] проведено моделювання фазової рівноваги в багатокомпонентній реакційній системі процесу дегідратування етанолу. Знайдено структуру дистильційної діаграми цієї системи та вивчено її еволюцію при зміні тиску. Аналіз властивостей діаграми дав змогу визначити діапазон значень робочих параметрів, що дозволяють розділити реакційну суміш, щоб запропонувати структуру технологічної системи розділення та провести її параметричну оптимізацію. У [8] проведено кінетичне дослідження

дегідрування етанолу до етилацетату на мідно-хромітовому каталізаторі. Даний аналіз показав, що актуальним залишається проведення математичного моделювання процесу гідратації етилену із урахуванням нестационарності процесу.

**Висвітлення невирішених раніше частин загальної проблематики.** Для досягнення поставленої мети, потрібно провести детальний аналіз характеристик та властивостей етилену, показати вплив температури, тиску та циркуляції етилену на процес. Обґрунтувати оптимальний спосіб гідратації етилену при різних каталізаторах. Провести розрахунок процесу прямої гідратації етилену, що протікає в нестационарних умовах.

**Формулювання цілей статті.** Дослідити залежність показників процесу гідратації етилену від концентрації етилену в циркулюючому газі. Проаналізувати різновид каталізаторів, що використовуються при проведенні технологічного процесу, визначити причини зниження їх активності та вибрати найбільш оптимальний варіант для гідратації етилену.

**Висвітлення основного матеріалу дослідження.** Для початку, зробимо невелике пояснення щодо самої речовини етиловий спирт. Етанол - це рідка, летюча речовина, що не має кольору, із специфічним запахом. Він горить бездимним синім полум'ям, яке не завжди видно при нормальному освітленні. Має безліч застосувань у промисловому та фармацевтичному секторах як розчинник речовин, призначених для контактного споживання людиною, включаючи ароматизатори, барвники та лікарські засоби. Етанол також використовують як паливо зі змішаним бензином у транспортних засобах, які працюють 100% на етанолі. Виробництво етанолу було вкрай затребуване у всьому світі, після того, як була винайдена присадка до палива. Більшість виробленого етанолу використовується як моторне паливо або

добавка в бензин для підвищення його октанового числа. Як рідке паливо етанол має довгострокові переваги. Етанол має хороші властивості для іскрового запалювання з октановим числом двигуна 95 відповідно, що набагато більше, ніж звичайний бензин, що становить 92. Збільшення світового виробництва етанолу в основному обумовлено загальносвітовими економічними та екологічними міркуваннями безпеки. У більшості країнах Європи, а також Індії, Китаю та Бразилії, виробництво етанолу націлене на скорочення імпорту нафти, збільшення виробництва та споживання відновлюваного палива [1,2]. Існуючі способи одержання промислового етанолу представлені на рис. 1.

Основними параметрами, що впливають на реакцію процесу, є: температура, тиск та співвідношення вихідних компонентів. Якщо говорити про температуру, то зі збільшенням її вище 300 °C йдуть негативні процеси, що призводять до полімеризації етилену, утворенню ефіру і т.п., що сприяють зниженню селективності, а нижче 280°C характеризується малою активністю каталізатора. Тому робочою температурою є 280-300°C. Оскільки основна реакція – екзотермічна, підвищення тиску та зниження температури сприяє гідратації, тобто сприяє збільшенню виходу етилового спирту. Однак вибір високого тиску не бажано використовувати при вибраній нами температурі через те, що можлива конденсація водяної пари в реакторі, що призводить до зниження активності каталізатора. Оптимальний тиск становить 6,7 – 8 МПа. Від співвідношення вихідних компонентів залежить не лише конверсія етилену, а також активність каталізатора. При співвідношенні  $H_2O:C_2H_4 = 0,5-0,75:1$  спостерігається підвищення конверсії олефіну та постійність концентрації каталізатора, якщо підвищити співвідношення  $H_2O:C_2H_4$  вище 0,75:1 ступінь конверсії олефіну починає

знижуватися. Таким чином, оптимальним співвідношенням  $H_2O:C_2H_4 = 0,6-0,7: 1$  [1].

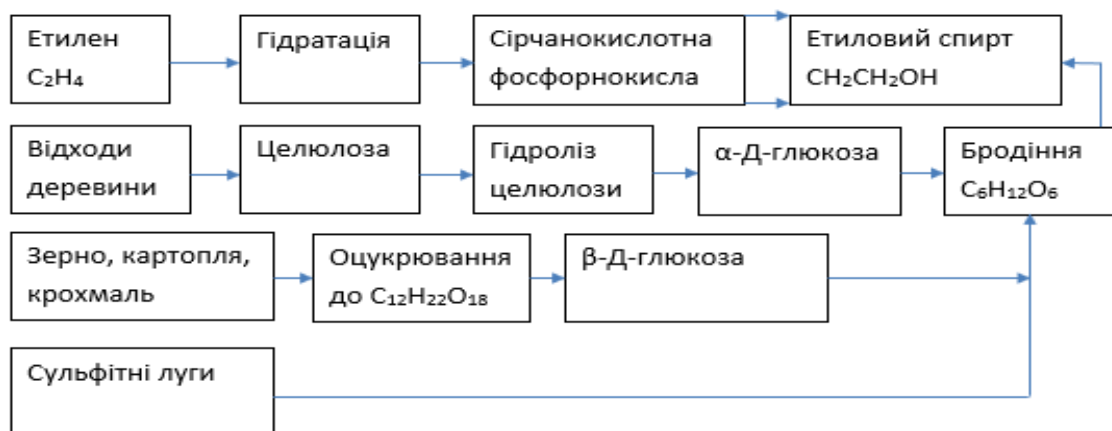


Рисунок 1 - Існуючі способи одержання промислового етанолу

Вже як 70 років у хімічній промисловості процес гідратації олефінів здійснюється за рахунок каталізатора, що складається з силікагелю з високим навантаженням фосфорної кислоти. Каталізатор характеризується як рідка фаза, що підтримується, а каталітичний актив, пов'язаний на носії, як концентрована рідка кислота. Фосфорна кислота на силікагелі більш стійка до вилуговування, ніж кислота на фосфаті металу. На основі силікагелю каталізатор фосфорної кислоти ( $H_3PO_4/SiO_2$ ) часто використовується в промисловості, так як він має більш високу селективність за етиленом. Швидкість виробництва етилового спирту помітно зростає із підвищенням навантаження фосфорною кислотою. Фосфорна кислота, присутня в рідкій формі на силікагелі, має чисту кислотну природу. Вищі конденсовані фосфати вимагають більш тривалого гідролізу. Значними вадами фосфорно-кислотного каталізатора можна назвати поступове винесення його з поверхні носія та здатність викликати корозію. Дані недоліки можна усунути, застосовуючи нейтральні каталізатори – кремневольфрамові та вольфрамові [9,10].

#### Тепловий баланс

Реагенти потрапляють у реактор при температурі синтезу. Температура подачі

сировини - 280 °C (553 K); Адіабатичний режим. Втрати тепла приймаємо 1% від приходу [1]. У табл. 1 представлений тепловий баланс стадії гідратації етилену.

Таблиця 1 - Тепловий баланс стадії гідратації етилену

Прихід			Розхід		
Тепловий потік	Вт	%, мас	Тепловий потік	Вт	%, мас
$Q_{\text{поч}}$	20423768	94,9	$Q_{\text{кінцеве}}$	20463905,8	95,00
$Q$	1099200	5,1	$Q_{\text{нагріте}}$	0,00	0,00
$Q$	0,00	0,00	$Q_{\text{витрати}}$	215229,68	1,00
			$\Delta Q$	843832,52	4,00
<b>Всього</b>	<b>21522968</b>	<b>100</b>	<b>Всього</b>	<b>21522968</b>	<b>100</b>

При гідратації етилену існує ефективний об'єм кислоти в реакторі. Це такий обсяг кислоти, вище якого швидкість процесу (вилучення спирту з реактора) не залежить від винесення кислоти з каталізатора. Ефективний об'єм характеризує ту мінімальну товщину рідкої кислотної плівки на поверхні носія, при якій вся кислота бере участь у процесі каталізу; подальше зменшення її товщини знижує швидкість каталізу. На рис. 2 графічно представлена залежність ступеня перетворення етилену на спирт від маси кислоти в реакторі при такому середньому технологічному режимі.

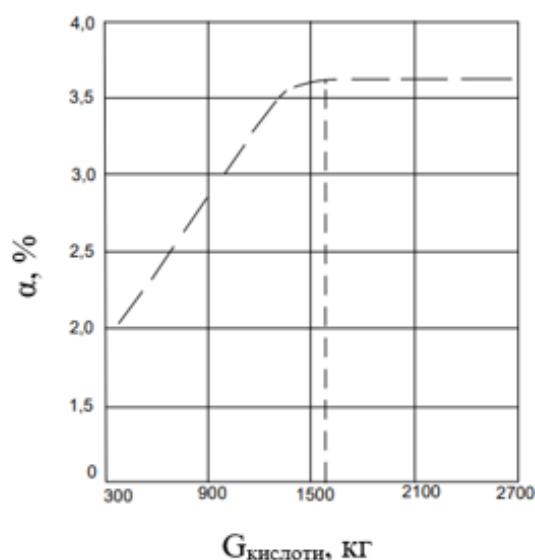


Рисунок 2 - Залежність ступеня перетворення етилену на спирт від кількості кислоти в реакторі

Таблиця 2 - Параметри технологічного режиму у реакторі

Температура в реакторі, °C	290
Циркуляція етилену, т/год.	30,6
Тиск у реакторі, кгс/см <sup>2</sup>	70
Мольне співвідношення пар: етилен	0,67:1
Концентрація етилену в циркулюючому газі %	92,7

Як видно з рис. 2, зниження вмісту кислоти від максимального до 1530 кг не впливає на ступінь конверсії етилену; подальше ж зменшення вмісту кислоти супроводжується пропорційним зниженням ступеня конверсії. Іншими словами, ефективна кількість кислоти в реакторі дорівнює 1530 кг.

Інші причини зниження активності каталізатора (науглецювання, зниження механічної міцності, зниження концентрації кислоти в порах) за дотримання всіх технологічних норм ведення режиму мають менший вплив на винесення фосфорної кислоти. Вказані причини можуть проявити себе тільки при помітних порушеннях режиму, наприклад на науглецювання – при підвищенні температури в реакторі та зменшення подачі пари (що особливо можливо в період пуску системи), зниження механічної міцності – при недотриманні

технологічного регламенту у каталізаторному відділенні; зниження концентрації кислоти в порах – зі збільшенням мольного відношення пари і циркулюючого газу. Тому основними регульованими параметрами, що визначають ефективність роботи установки гідратації етилену, є: температура і тиск в реакторі, величина циркуляції етилену, мольне співвідношення води та циркулюючого газу, тривалість пробігу реактора.

З підвищенням температури до 290 °C швидкість гідратації етилену зростає. Подальше підвищення температури до 320 °C супроводжується незначним зниженням ступеня конверсії етилену в етиловий спирт; при цьому різко зростає вихід побічних продуктів. Залежність поточної продуктивності реактора по спирту ( $G_{ch}$ ) від температури ( $T, K$ ) у верхній частині апарату описується емпіричним рівнянням:

$$G_{ch} = a + bT + cT^2 \quad (1)$$

де  $a, b, c$  – коефіцієнти, що залежать від активності каталізатора та від технічних параметрів процесу.

Кожному моменту часу відповідає оптимальна температура, що забезпечує максимальні поточну та сумарну продуктивності апарату за мінімальної собівартості спирту. Відхилення температури від оптимального на 5 °C призводить до зниження продуктивності реактора на 5% при цьому, відповідно, зростає витрата пари, електроенергії та каталізатора на 1 тону спирту. Оптимальна температура ( $T, K$ ) верху реактора, відповідно до літературних даних [2], визначається за формулою:

$$T_{opt} = \frac{4552}{9,75 - \lg \frac{P_{H_2O}^{4/3}}{t_{Eф}}} \quad (2)$$

де:  $P_{H_2O}$  – парціальний тиск пари води в реакторі,  $кгс/см^2$ ;  $t_{ef}$  - ефективний час реакції,  $с$ .

Використання цього рівняння для регулювання температури верху апарата ускладнюється труднощами визначення ефективної температури кожного моменту роботи реактора.

Для розрахунку продуктивності реактора при різному тиску можна використовувати ряд рівнянь, відомих з літературних джерел, проте через складність вони тут не наводяться. Результати розрахунків з використання цих рівнянь зведено до табл.3.

**Таблиця 3 - Залежність продуктивності та собівартості продукції (%) від тиску в реакторі**

Тиск, Па	Продуктивність реактора, %	Собівартість спирту, %
60	100	100
65	107	98.0
70	113	95.5
75	119	93.5

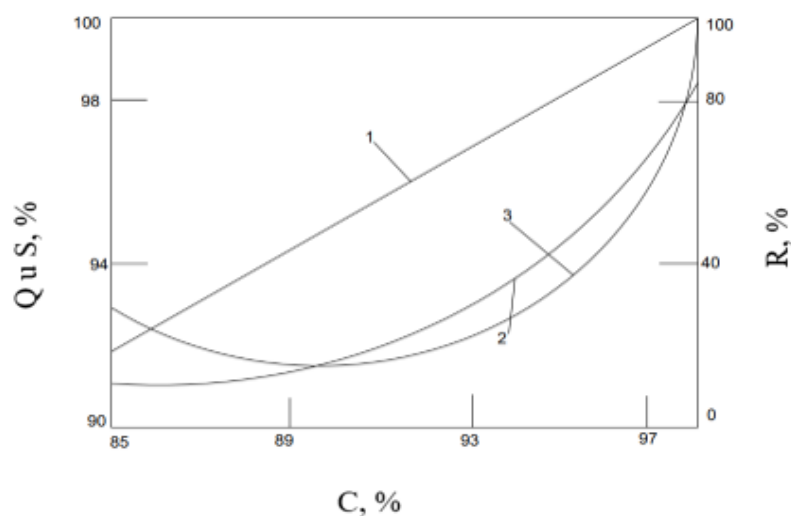
З таблиці видно, що підвищення тиску в межах величини допустимої за міцністю обладнання ( $80 кгс/см^2$ ), економічно доцільно. Згідно з літературними даними, при збільшенні циркуляції етилену від 20 до 40 т/год. сумарна продуктивність реактора зростає. Одночасно збільшується витрата пари високого тиску та каталізатора на 1 тону спирту, але знижуються витрати електроенергії і так звані умовно-постійні витрати (амортизаційні відрахування, заробітна плата та інші), що ілюструється у

табл. 4. Як видно з таблиці, при підвищенні циркуляції етилену суттєво зростає продуктивність апарату, але збільшуються витратні коефіцієнти; собівартість спирту змінюється дуже незначно. Отже, оптимальної циркуляції у вивченому інтервалі немає; циркуляцію необхідно вибрати залежно від поточних завдань виробництва.

Збільшення концентрації етилену в циркулюючому газі при постійній циркуляції сприяє підвищенню продуктивності реактора та зниження витрати пари, електроенергії та каталізатора на 1 тону спирту. У той же час для підтримки більш високої концентрації етилену в газі необхідно збільшувати частку газу, що виводиться із системи для видалення інертних домішок, а це негативно впливає на собівартість цільового товару. Залежність основних показників процесу від концентрації етилену в циркулюючому газі показано на рис. 3 (температура  $285 ^\circ C$ , тиск  $70 кгс/см^2$ , циркуляція етилену 26 т/год, молярне співвідношення вода-циркулюючий газ дорівнює 0,6: 1). З рисунку видно, що крива 2 (собівартість) має досить помітний мінімум, що відповідає 90% концентрації етилену. З наведених даних також випливає, що підвищення концентрації етилену понад 93% нецільно, оскільки це призводить до значного збільшення собівартості спирту.

**Таблиця 4 - Залежність основних показників процесу від циркуляції етилену**

Циркуляція етилену, т/год	Продуктивність реактора, %	Витрата на 1 т спирту, %			Умовно постійні витрати, %	Собівартість спирту, %
		Пар	Каталізатор	Електроенергія		
20	100	100	100	100	100	100
25	112	110	103	93	87,0	99,96
30	118	118	106	87	78,0	100,08
35	136	124	108	82,5	70,5	100,09
40	148	129	110	79	64,5	100,33

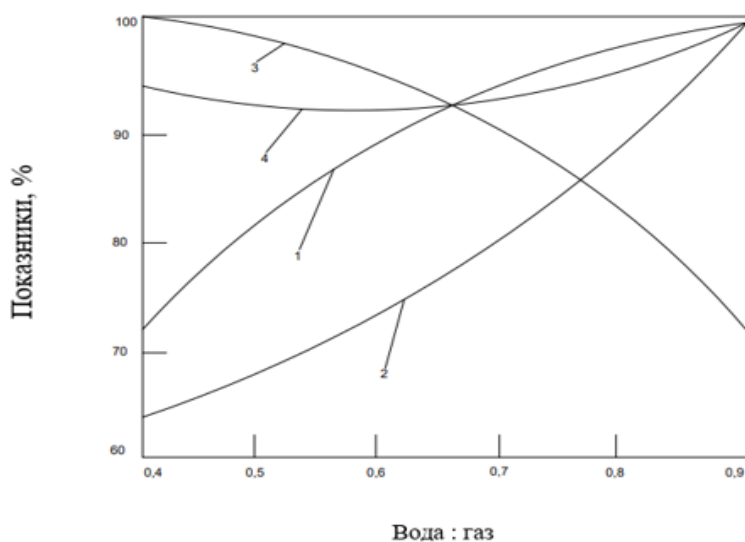


1 – продуктивність реактора; 2 – собівартість спирту; 3 – віддувка на тону спирту

**Рисунок 3 - Залежність показників процесу гідратації етилену від концентрації етилену в циркулюючому газі**

Залежність основних показників процесу від цього співвідношення визначається за допомогою досить складних рівнянь, які тут не наводяться. На рис. 4 наведено графічну залежність показників процесу гідратації етилену від мольного співвідношення вода-циркулюючий газ. З графіка видно, що зі збільшенням мольного співвідношення підвищуються продуктивність реактора та витрата пари на

1 тону спирту; при цьому витрата електроенергії та каталізатора зменшуються. Крім того, при збільшенні мольного співвідношення концентрація спирту в водно-спиртовому конденсаті знижується, і, отже, збільшуються витрати електроенергії на стадії ректифікації. Оптимальним з точки зору собівартості є мольне співвідношення вода-газ рівне (0,6 - 0,7): 1.



1 – продуктивність реактора; 2 – витрата пари; 3 – витрата каталізатора та електроенергії; 4 – собівартість спирту

**Рисунок 4 - Залежність показників процесу гідратації етилену від мольного співвідношення вода-циркулюючий газ**

Синтетичний етанол в даний час отримують методом прямої гідратації етилену. Каталізатором процесу прямої гідратації є фосфорна кислота, яка нанесена на твердий носій – силікагель. У промислових умовах процес ведуть при 275–3000 °С та тиску (7–8) МПа. Мольне співвідношення: водяна пара - етилен – 0.7:1; селективність етилового спирту 95.5% [1,2]. Термін служби каталізатора становить (400–500) год. Активність каталізатора в процесі роботи знижується внаслідок виносу кислоти. У роботі [9] пропонується для відшкодування кількості  $H_3PO_4$  безперервно додавати її в парогазову суміш на вході в реактор, що в результаті призводить до великої її витрати. Запропоновано більш доцільний варіант – спосіб періодичної подачі фосфорної кислоти, завдяки чому витрата її значно скорочується. Для спостереження за ходом процесу вводимо функцію управління  $\theta$ , рівну відношенню поточного та вихідного значень кількостей фосфорної кислоти:  $\theta = G_{nom}/G_{вих}$ , що визначає частку її активних центрів, що змінюється в процесі роботи каталізатора через частковий виніс кислоти. Введення функції управління в математичну модель процесу, що протікає в стаціонарних умовах, збереже продуктивність етилового спирту на потрібному для промисловості стаціонарному рівні та, крім того, значно скоротить витрати процес.

У пусковий період процесу гідратації (50 год) спостерігається максимальна швидкість виносу кислоти. Однак, незважаючи на це, кількість кислоти залишається ще достатньо великою, тому ступінь перетворення етилену залишається рівною максимально можливою – 4–5% з урахуванням термодинамічних обмежень. У цей період відбувається розробка каталізатора, при якому досягається його стабільна активність, що відповідає зазначеному ступеню перетворення. Значення  $\theta$  у пусковому періоді близькі до одиниці. З плином часу він зменшуються.

Тому для збереження стабільності роботи каталізатора за критеріальне значення функції управління приймаємо  $\theta = 0.98$ , при якому різниця між поточним і вихідним значеннями кількості фосфорної кислоти ще мала. Прийняте значення  $\theta$  будемо дотримуватись протягом усього терміну роботи каталізатора.

Максимальна швидкість виносу фосфорної кислоти в пусковий період для використовуваної в процесі її кількості 6534 кг становить 2 кг/год. Далі вона поступово знижується до середньої – 0.5 кг/год [9]. Розподілене значення швидкості виносу по часових інтервалах (по 50 год при терміні роботи каталізатора, що дорівнює 500 год), вважаючи, що в межах кожних 50 год швидкість виносу та відповідне їй значення  $\theta$  залишаються майже незмінними. Як тільки наприкінці кожного інтервалу значення  $\theta$  почне відрізнятися від величини 0.98 приблизно на 1–2%, що відразу позначиться на активності каталізатора і відповідно – на виході етилового спирту, для підтримки процесу із значенням  $\theta$  на рівні 0.98 слід негайно добавляти, відповідно цьому тимчасовому інтервалу, кількість фосфорної кислоти, що дорівнює різниці між винесеною її кількістю у пусковому періоді та на кожному наступному інтервалі.

Хід розрахунку процесу по запропонованому способі наведений в табл. 5. Використовуючи дані з даної таблиці, методом найменших квадратів [2], визначили регресійну залежність для контролю за процесом гідратації ( $y = G_{nom} = f(\tau)$ ), за якою можна у будь-який момент часу визначити поточне значення фосфорної кислоти ( $G_{nom}$ ) і відповідне значення  $\theta$  (рис. 6).

Динаміка зміни функції управління з часом ясно простежується на рис. 6, де відрізки нижче кривої  $\theta(\tau)$  означають виніс на відповідному етапі кількості фосфорної кислоти, а відрізки вище кривої – ту кількість фосфорної кислоти, яку необхідно



добавити в реактор для підтримки прийнятого значення  $\theta = 0.98$ . Заштрихована область – область стабільної активності каталізатора для  $0.98 < \theta < 1$ .

Таблиця 5 - Результати розрахунку процесу гідратації при періодичному підживленні каталізатора фосфорною кислотою

t, год	Швидкість вносу фосфорної кислоти, кг/год	Кількість віднесеної фосфорної кислоти за період, кг	Початкова кількість фосфорної кислоти, кг	Функція керування $\theta = S_{пот}/S_{вих}$	Добавка фосфорної кислоти, кг
0	0	0	6534	1	-
50	2.01	100	6434	0.9847	-
100	1.95	97.5	6336.5	0.9698	2.5
150	1.9	95.0	6241.5	0.9552	5.0
200	1.8	90	6151.5	0.9415	10.0
250	1.7	85	6066.5	0.9285	15.0
300	1.4	70	5996.5	0.9177	30.0
350	1.2	60	5936.5	0.9086	40.0
400	1.0	50	5886.5	0.9009	50.0
450	0.8	40	5486.5	0.8947	60.0
500	0.5	25	5821.5	0.8910	75.0
					287.5

Як бачимо із табл. 5, загальна кількість періодичних добавок фосфорної кислоти, з метою підтримки стабільної активності каталізатора, складає за весь термін його роботи (500 год) 287.5 кг, що в 2.6 рази менше, ніж при неперервній її подачі (750 кг) у промисловості [9]. Таким чином, спосіб періодичного підживлення каталізатора необхідною кількістю

фосфорної кислоти значно скорочує витрати на процес.

Етанол належить до багатотонажних і широко застосовуваних продуктів органічного синтезу. Він є добрим, хоч і вогнебезпечним, розчинником; у великих кількостях використовується в харчовій та медичній галузях промисловості, у парфумерії та служить паливом у рідинних ракетних двигунах, антифризом і т. д.

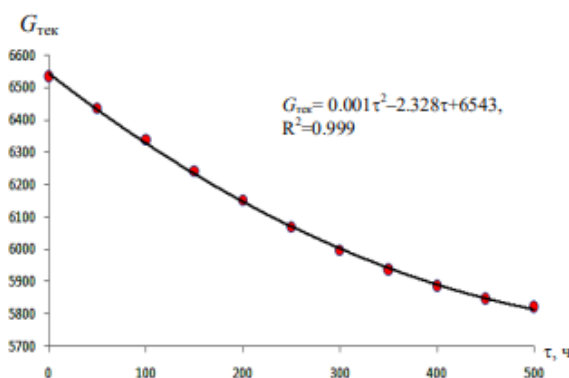


Рисунок 5 - Зміна кількості фосфорної кислоти в часі

Основна реакція, що протікає в гідратації, - утворення етилового спирту [1]:



Відповідно стехіометричній схемі кінетичне рівняння має вигляд [11-13]:

$$\frac{dP_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}}{dt} = \frac{k}{P_{\text{H}_2\text{O}}^{\frac{1}{2}}} (P_{\text{C}_2\text{H}_4} - K^{-1} \frac{P_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}}{P_{\text{H}_2\text{O}}}),$$

де  $P_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$ ,  $P_{\text{C}_2\text{H}_4}$ ,  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  - парціальні тиски відповідно етилового спирту, етилену та води, атм.;  $t$  - умовний час реакції, що визначається як відношення обсягу активної фосфорної кислоти в каталізаторі до об'ємної витрати парогазової суміші, с;  $k$  - константа швидкості реакції, що дорівнює  $k = k' P_{\text{H}_2\text{O}}^{\frac{1}{2}}$  і визначається з виразу  $\log k' = 5.39 - \frac{14860}{4.57T}$ ; константа швидкості реакції, що спостерігається, рівна

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

рівноваги реакції, ат<sup>-1</sup>, визначається з виразу

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

де  $P$  – загальний тиск системи.

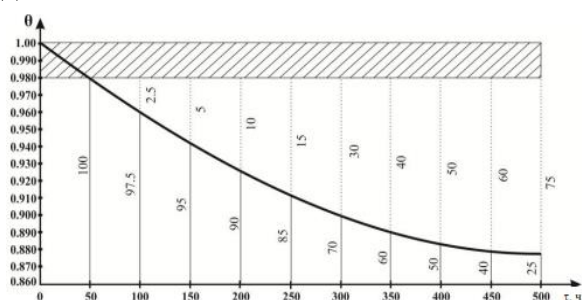


Рисунок 6 - Динаміка зміни функції управління від часу  $\tau$  при періодичній підживленні фосфорною кислотою.

Перетворимо рівняння (4) використовуючи закон Дальтона-Авогадро

$$p_i = \frac{n_i}{\sum n_i} P, \quad P_i - \text{парціальний тиск } i\text{-го}$$

компонента,  $an_i$  – число молей  $i$ -го компонента, після деяких перетворень отримано кінетичне рівняння процесу прямої гідратації етилену:

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

де  $n, n_{C_2H_4}, n_{H_2O}$  – поточні значення етилового спирту, етилену та води. Дана модель розроблена для стаціонарних умов протікання процесу без урахування втрати активності каталізатора з часом.

Ввівши обрану нами функцію управління процесом  $\theta$  в кінетичну модель процесу, що протікає в стаціонарних

умовах, отримано нестационарну кінетичну модель:

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

Виводячи рівняння теплового балансу враховано теплоту хімічної реакції одержання етилового спирту та теплоту, що йде на нагрівання олефіну:

$$\frac{4}{p_{кат} \pi D^2} \frac{dT}{dl} = - \frac{\sum r \Delta H_R}{\sum_{i=1}^3 n_i C_{pi} (1.3)} - Q_{наг} \quad (5)$$

Для обліку перепаду тиску довжині реактора використано рівняння Ергуна

$$\frac{dP}{dl} = - \left(\frac{150}{Re} + 1.75\right) * \frac{p_{газ} u_0^2 (1-\epsilon)}{d_p g \epsilon^3} * 0.987 * 10^{-5}$$

(6)

де  $T$  – температура реакції,  $K$ ;  $p_{кат}$  – щільність каталізатора, кг/м<sup>3</sup>;  $r$  – швидкість реакції, моль кг<sub>кат</sub><sup>-1</sup> ч<sup>-1</sup>;  $C_{pi}$  – теплоємність  $i$ -го компонента, кал моль<sup>-1</sup> град<sup>-1</sup>;  $\Delta H_R$  – теплота реакції кал/моль;  $Q_{наг}$  – теплота, що йде на нагрівання етилену, кал/моль;  $n_i$  – поточне число молей  $i$ -го компонента, моль/год;  $Re$  – критерій Рейнольдса, рівний  $\frac{d_p p_{газ} u_0}{\mu(1-\epsilon)}$ ,  $D$  – діаметр реактора, м;  $p_{газ}$  – щільність газу кг/м<sup>3</sup>;  $u_0$  – лінійна швидкість, м/с;  $d_p$  – еквівалентний діаметр частинок, м;  $\epsilon$  – порізність, б/р;  $\mu$  – в'язкість газу, кг м<sup>-1</sup>с<sup>-1</sup>;  $l$  – довжина реактора, м.

Рівняння кінетичної моделі спільно з рівняннями теплового балансу (5) та втрати напору (6) становлять повну математичну модель процесу прямої гідратації етилену з

урахуванням нестационарності його протікання [13].

**Висновок.** Проведено розрахунок процесу прямої гідратації етилену, що протікає в нестационарних умовах, викликаних винесенням фосфорної кислоти з поверхні носія і які ведуть до зниження продуктивності етилового спирту. Для підтримки стабільної роботи каталізатора запропоновано функцію управління, облік якої в кінетичній моделі процесу дозволяє підтримувати продуктивність етилового спирту на постійному рівні. Удосконалено математичну модель процесу гідратації етилену, що дозволило підтримувати продуктивність етилового спирту на потрібному (стационарному) рівні з найменшими затратами на витрати фосфорної кислоти.

#### Список використаних джерел

1. Борин В.С., Фешанич Л.І., Мельничук В.В. Аналіз методів для отримання прямої гідратації етилену. *Європейський науковий конгрес* : матеріали III Міжнар. наук.-практ конф., Мадрид, 17-19 квіт. 2023р. Мадрид, 2023. С. 112-119.
2. Борин В.С., Фешанич Л.І., Мельничук В.В. Управління процесом прямої гідратації етилену. *Інновації та перспективи сучасної науки* : матеріали IV Міжнар. наук.-практ конф., Стокгольм, 10-12 квіт. 2023р. Стокгольм, 2023. С. 120-124.
3. Hidzir N. S., Som A. S., Abdullah Z. Ethanol production via direct hydration of ethylene: A review. *International conference on global sustainability and chemical engineering*, August, 2014. 7p. URL: [https://www.researchgate.net/publication/277957681\\_Ethanol\\_Production\\_via\\_Direct\\_Hydrat ion\\_of\\_Ethylene\\_A\\_review](https://www.researchgate.net/publication/277957681_Ethanol_Production_via_Direct_Hydrat ion_of_Ethylene_A_review).
4. Daryl A.B., Julien L.T. Ethanol Production by catalytic hydration of ethylene. *Integrated Project*. 2020. P.21
5. Дубовкіна І. О. Моделювання процесів гідратації та структурування етанолу в умовах обробки ДІБЕ. *Східно-Європейський журнал передових технологій*. 2012. Вип. 6. №. 6. С.50-52.
6. Huang H., Cao C., Wang Y., Yang Y, Lv J., Xu J. Model-Based Analysis for Ethylene Carbonate Hydrogenation Operation in Industrial-Type Tubular Reactors. *Processes*. 2022. Vol. 10. P. 25.
7. Semenov I. P., Pisarenko Y. A., Frolova A.K. Separation of a reaction mixture of ethyl acetate production via ethanol dehydrogenation. *Theor Found Chem Eng*. 2017. Vol. 51. P. 418–431
8. Carotenuto G., M. di Serio Tesser, Santacesaria E. Kinetic study of ethanol dehydrogenation to ethyl acetate promoted by a copper/copper-chromite based catalyst. *Catal. Today*. 2013. Vol. 203. P. 202.
9. Борин В.С., Фешанич Л.І., Мельничук В.В. Аналіз технологічного процесу прямої гідратації етилену як об'єкта автоматизації. *Інновації та перспективи сучасної науки* : матеріали VIII Міжнар. наук.-практ конф., Лондон, 20-22 квіт. 2023р. Лондон, 2023. С. 143-152.
10. Основи автоматики і автоматизація технологічних процесів: навчальний посібник / Г.Н. Семенов та ін. Івано-Франківськ: ІФНТУНГ, 2000.348 с.
11. Горбійчук М.І. Моделювання об'єктів і систем керування в нафтовій і газовій промисловості : навчальний посібник. Частина 1. Івано-Франківськ: ІФНТУНГ, 1999.199 с.
12. Горбійчук М.І. Моделювання об'єктів і систем керування в нафтовій і газовій промисловості : навчальний посібник. Частина 2. Івано-Франківськ: ІФНТУНГ, 1999. 226 с.
13. Борин В.С. Фешанич Л.І., Мельничук В.В. Математична модель процесу гідратації етилену з урахуванням його нестационарності. *Автоматизація та комп'ютерно-інтегровані технології* : матеріали IX Міжнар. наук.-практ. конф. молодих учених, аспірантів і студентів, Київ, 19 квітня 2023 р. Київ, 2023. С. 61-62.

### References

1. Boryn V.S., Feshanych L.I., Melnychuk V. V. Analiz metodiv dlia otrymannia priamoj hidratatsii etyleny. Yevropeyskyi naukovyi konhres : materialy III Mizhnar. nauk.-prakt konf., Madryd, 17-19 06. 2023r. Madryd, 2023. P. 112-119. [in Ukrainian]
2. Boryn V.S., Feshanych L.I., Melnychuk V. V. Upravlinnia protsesom priamoj hidratatsii etyleny. Innovatsii ta perspektyvy suchasnoi nauky : materialy IV Mizhnar. nauk.-prakt konf., Stokholm, 10-12 06 2023r. Stokholm, 2023. P. 120-124. [in Ukrainian]
3. Hidzir N. S., Som A. S., Abdullah Z. Ethanol production via direct hydration of ethylene: A review. *International conference on global sustainability and chemical engineering*, August, 2014. 7p. URL: [https://www.researchgate.net/publication/277957681\\_Ethanol\\_Production\\_via\\_Direct\\_Hydration\\_of\\_Ethylene\\_A\\_review](https://www.researchgate.net/publication/277957681_Ethanol_Production_via_Direct_Hydration_of_Ethylene_A_review).
4. Daryl A.B., Julien L.T. Ethanol Production by catalytic hydration of ethylene. *Integrated Project*. 2020. P.21.
5. Dubovkina I. O. Modeliuvannia protsesiv hidratatsii ta strukturuvannia etanolu v umovakh obrobky DIVE. *Skhidno-Yevropeyskyi zhurnal peredovykh tekhnolohii*. 2012. Vol. 6. №. 6. P.50-52. [in Ukrainian]
6. Huang H., Cao C., Wang Y., Yang Y, Lv J., Xu J. Model-Based Analysis for Ethylene Carbonate Hydrogenation Operation in Industrial-Type Tubular Reactors. *Processes*. 2022. Vol. 10. P. 25.
7. Semenov I. P., Pisarenko Y. A., Frolova A.K. Separation of a reaction mixture of ethyl acetate production via ethanol dehydrogenation. *Theor Found Chem Eng*. 2017. Vol. 51. P. 418–431.
8. Carotenuto G., M. di Serio Tesser, Santacesaria E. Kinetic study of ethanol dehydrogenation to ethyl acetate promoted by a copper/copper-chromite based catalyst. *Catal. Today*. 2013. Vol. 203. P. 202.
9. Boryn V.S., Feshanych L.I., Melnychuk V. V. Analiz tekhnolohichnoho protsesu priamoj hidratatsii etyleny yak obiekta avtomatyzatsii. Innovatsii ta perspektyvy suchasnoi nauk : materialy VIII Mizhnar. nauk.-prakt konf., London, 20-22 06 2023r. London, 2023. P. 143-152. [in Ukrainian]
10. Osnovy avtomatyky i avtomatyzatsiia tekhnolohichnykh protsesiv: navchalnyi posibnyk / H.N. Sementsov ta in. Ivano-Frankivsk: IFNTUNH, 2000. 348 p. [in Ukrainian]
11. Horbiichuk M.I. Modeliuvannia obektiv i system keruvannia v naftovii i hazovii promyslovosti : navchalnyi posibnyk. Chastyna 1. Ivano-Frankivsk: IFNTUNH, 1999. 199p [in Ukrainian].
12. Horbiichuk M.I. Modeliuvannia obektiv i system keruvannia v naftovii i hazovii promyslovosti : navchalnyi posibnyk. Chastyna 2. Ivano-Frankivsk: IFNTUNH, 1999.226 p. [in Ukrainian]
13. Boryn V.S. Feshanych L.I., Melnychuk V. V. Matematychna model protsesu hidratatsii etyleny z urakhuvanniam yoho nestatsionarnosti. Avtomatyzatsiia ta kompiuterno-intehrovani tekhnolohii : materialy IKh Mizhnar. nauk.-prakt. konf. molodykh uchenykh, aspirantiv i studentiv, Kyiv, 19 kvitnia 2023 r. Kyiv, 2023. P. 61-62. [in Ukrainian]