

ANALYTICKÁ KONTROLA VÝROBY ETYLÉNOXYDU PRIAMOU OXYDÁCIOU ETYLÉNU

JÁN JANDA

Výskumný ústav pre petrochémiu v Novákoch

Sledovanie činnosti katalyzátora, ako aj kontrola celého procesu oxydácie etylénu na etylénoxyd v prevádzkovom meradle (nastavovanie teploty kúpeľa reaktora, úprava kontaktného času, odpúšťanie časti recyklu na sekundárny reaktor a prívod surovín: etylénu a vzduchu) nevyhnutne vyžadujú, aby v určitých časových intervaloch boli známe: 1. zloženie východiskovej zmesi (obsah etylénu, kyslíka a CO₂), 2. zloženie zmesi pred absorpciou a po nej (etylén, etox, kyslík, CO₂), 3. hodnota konverzie a selektivity v jednotlivých reaktoroch a celkovej zmesi vstupujúcej do absorpcie.

V laboratórnom meradle sa konverzia a selektivita vyhodnocujú na podklade analyticky stanoveného množstva vzniknutého etylénoxydu a kysličníka uhličitého za predpokladu, že je známe množstvo do reakcie vniknutého etylénu. Uplatniť túto zásadu v prevádzkovom meradle robí určité ťažkosti. Aplikácia stroskotáva predovšetkým na tom, že nie je a pravdepodobne ani nebude k dispozícii pohodlný kontinuálny analyzátor pre stanovenie etylénoxydu v reakčnej zmesi, a i keď by takýto prístroj bol, musel by v dôsledku pomerne nízkej koncentrácie etylénoxydu (1—1,5 obj. %) detegovať oveľa presnejšie než napr. analyzátor etylénu alebo kyslíka, ktorých medze koncentrácie sú niekoľkonásobne vyššie (3—6 %, resp. 4—7 %). Okrem toho stanovenie CO₂ vzniknutého reakciou nie je v recyklovanom systéme už také jednoduché, pretože plyn vstupujúci na katalyzátor takisto obsahuje kysličník uhčitý.

Pre vyhodnocovanie konverzie a selektivity v prevádzke zostáva teda uplatnenie údajov analyzátorov etylénu, kyslíka a CO₂ v plynnom prúde pred reaktorom a za reaktorom. Výpočet konverzie a selektivity z týchto parametrov by nerobil ťažkosti, keby analyzátory udávali koncentráciu zložiek priamo v molárnych zlomkoch. V tom prípade sa dá totiž napr. konverzia vyjadriť jednoduchým vzťahom:

$$k = \frac{a_x - a_y}{a_x} \cdot 100 \quad (\%), \quad (1)$$

kde a_x predstavuje molárny zlomok etylénu vo východiskovej zmesi a a_y molárny zlomok etylénu v reakčnom produkte.

Riešenie úlohy nadobúda zložitejšiu formu tým, že údaj analyzátorov sa obvykle vzťahuje na obj. (mol.) % a najmä preto, že pri danej reakcii dochádza k objemovej kontrakcii. To potom znamená, že údaje analyzátorov treba prehodnotiť na „spoločného menovateľa“, a to v tom zmysle, že údaj analyzátorov

reakčnej zmesi treba násobiť faktorom objemovej kontrakcie, pričom sa objem zmesi pred reaktorom uvaží ako objem jednotkový. Vzorec pre výpočet konverzie (I) nadobúda po tejto úprave tvar

$$k = \frac{a_1 - a_2 \cdot f}{a_1} \cdot 100 \quad (\%), \quad (2)$$

kde a_1 je percentuálny zlomok koncentrácie etylénu vo východiskovej zmesi (napr. 5 % C_2H_4 ; $a_1 = 0,05$), a_2 zlomok koncentrácie etylénu v reakčnej zmesi a f je faktor objemovej kontrakcie.

Pokiaľ ide o selektivitu, je určovaná dvojicami pôvodných a výsledných koncentrácií buď $C_2H_4-O_2$, alebo $C_2H_4-CO_2$. Úvahou založenou na látkovej bilancii možno dôjsť k obdobným všeobecným vzťahom vhodným pre výpočet selektivity, a to:

1. keď sa použijú údaje dvojice analyzátorov $C_2H_4-O_2$:

$$s = \frac{3(a_1 - a_2 \cdot f) - (b_1 - b_2 \cdot f)}{2,5(a_1 - a_2 \cdot f)} \cdot 100 \quad (\text{obj. } \%) \quad (3)$$

(kde b_1, b_2 sú zlomky koncentrácie kyslíka pred reaktorom, resp. za reaktorom);

2. keď sa použijú údaje dvojice analyzátorov $C_2H_4-CO_2$:

$$s = \frac{2(a_1 - a_2 \cdot f) - (c_2 \cdot f - c_1)}{2(a_1 - a_2 \cdot f)} \cdot 100 \quad (\text{obj. } \%) \quad (4)$$

(kde c_1, c_2 sú zlomky koncentrácie CO_2 pred reaktorom, resp. za reaktorom a ostatné symboly majú vpredu vysvetlený význam).

Konkrétne určenie hodnoty konverzie a selektivity vyžaduje teda okrem analytických údajov ešte znalosť objemovej zmeny systému po reakcii. Táto ako dokážeme neskôr, závisí od troch činiteľov, a to od koncentrácie etylénu vo východiskovej zmesi, od konverzie a selektivity.

Hodnotu objemovej kontrakcie stanovíme touto úvahou:

Keď do reakcie vstupuje:

Z reakcie vystupuje:

a mólov etylénu	$a(1-k)$	mólov etylénu
b mólov kyslíka	$b - ak(3-2,5s)$	mólov kyslíka
c mólov CO_2	$c + 2ak(1-s)$	mólov CO_2
d mólov vody	$d + 2ak(1-s)$	mólov vody
g mólov dusíka	g	mólov dusíka
\varnothing mólov etoxu	aks	mólov etoxu

Potom faktor objemovej kontrakcie (f) vypočítame podľa vzťahu

$$f = \frac{a(1-k) + b - ak(3-2,5s) + c + d + 4ak(1-s) + g + aks}{a + b + c + d + g} \quad (5)$$

Pretože však

$$g = 1 - (a + b + c + d), \quad (6)$$

je

$$f = \frac{1 - ak - ak(3-2,5s) + 4ak(1-s) + aks}{1} \quad (7)$$

alebo

$$f = 1 - 0,5 aks \quad (8)$$

Vzhľadom na to, že pri jednotkovom objeme východiskovej zmesi je

$$a = a_x = a_1, \quad (9)$$

podobne je

$$f = 1 - 0,5 a_1 k \cdot s, \quad (10)$$

kde a_1 = zlomok koncentrácie etylénu vo východiskovej zmesi,

k = zlomok konverzie,

s = zlomok selektivity.

Po dosadení za f z rovnice (10) do všeobecných vzťahov konverzie (2) a selektivity [(3), resp. (4)] a príslušnom riešení dostaneme konečné výrazy pre výpočet konverzie a selektivity:

Konverzia:

$$k = \frac{a_1 - a_2}{a_1 \left(1 - a_2 \cdot \frac{s}{2} \right)} = \frac{\Delta a}{a_1 \left(1 - a_2 \cdot \frac{s}{2} \right)} \quad (11)$$

Selektivita:

$$s = \frac{6(a_1 - a_2) - 2(b_1 - b_2)}{(5 + b_2) \cdot (a_1 - a_2) - a_2(b_1 - b_2)} = \frac{6 \Delta a - 2 \Delta b}{(5 + b_2) \cdot \Delta a - a_2 \cdot \Delta b}, \quad (12)$$

resp.

$$s = \frac{4(a_1 - a_2) - 2(c_2 - c_1)}{(4 - c_2) \cdot (a_1 - a_2) - a_2 \cdot (c_2 - c_1)} = \frac{4 \Delta a - 2 \Delta c}{(4 - c_2) \cdot \Delta a - a_2 \cdot \Delta c}, \quad (13)$$

kde a_1, b_1, c_1 = zlomky koncentrácie C_2H_4 , O_2 , resp. CO_2 vo východiskovej zmesi,

a_2, b_2, c_2 = tie isté parametre v zmesi za reaktorom,

$\Delta a, \Delta b, \Delta c$ = príslušné aritmetické pozitívne rozdiely,

k , resp. s = zlomok konverzie, resp. selektivity.

Príklad:

Analyzátory registrujú tieto údaje:

vo východiskovej zmesi:

etylén 5,00 obj. %

kyslík 7,50 obj. %

(CO_2 7,65 obj. %)

v reakčnom produkte:

etylén 3,275 obj. %

kyslík 5,35 obj. %

(CO_2 8,75 obj. %)

Treba vypočítať konverziu a selektivitu:

1. Selektivita [podľa (12)]:

$$s = \frac{6 \cdot 0,01725 - 2 \cdot 0,0215}{5,0535 \cdot 0,01725 - 0,03275 \cdot 0,0215} = \frac{0,0605}{0,08647} = 0,6997$$

Podľa (13)

$$s = \frac{4 \cdot 0,01725 - 2 \cdot 0,0110}{3,9125 \cdot 0,01725 - 0,03275 \cdot 0,011} = \frac{0,0470}{0,06713} = 0,6998$$

Selektivita je 69,98 %.

2. Konverzia [podľa (11)]:

$$k = \frac{0,01725}{0,05(1 - 0,03275 \cdot 0,5 \cdot 0,6998)} = \frac{0,01725}{0,049427} = 0,3490$$

Konverzia je 34,90 %.

Súhrn

Vypočítali sme vzťahy, ktoré dovoľujú na podklade údajov kontinuálnych analyzátorov etylénu a kyslíka, prípadne etylénu a kyslíčníka uhličitého vypočítať hodnoty konverzie a selektivity pri oxydácii etylénu na etylénoxid. Konečné vzorce sú korigované s ohľadom na objemové zmeny, ku ktorým pri reakcii dochádza.

Do redakcie došlo 1. 3. 1960

Adresa autora:

Dr. inž. Ján Janda, Výskumný ústav pre petrochémiu v Novákoch.

АНАЛИТИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ ПРОИЗВОДСТВА ЭТИЛЕНОКСИДА ПУТЕМ ПРЯМОГО ОКИСЛЕНИЯ ЭТИЛЕНА

ЯН ЯНДА

Исследовательский институт петрохимии в Новиках

Выводы

В работе даны соотношения, позволяющие на основании данных непрерывно работающих анализаторов этилена и кислорода, или этилена и окиси углерода, вычислять значения конверсии и селективности при окислении этилена с получением окиси этилена. В формулы включена поправка на изменение объема в течение реакции.

Поступило в редакцию 1. 3. 1960 г

ANALYTISCHE KONTROLLE DER ERZEUGUNG VON ÄTHYLEN- OXYD DURCH DIREKTE OXYDATION VON ÄTHYLEN

JÁN JANDA

Forschungsinstitut für Petrochemie in Nováky

Zusammenfassung

Es wurden die Beziehungen berechnet, welche es gestatten, auf der Grundlage der Angaben kontinuierlicher Analysatoren des Äthylens und Sauerstoffs, gegebenenfalls des Äthylens und Kohlendioxyds die Werte der Konversion und der Selektivität bei der Oxydation des Äthylens zu Äthylenoxyd zu berechnen. Die Schlussformeln werden unter Berücksichtigung von Volumenänderungen, zu denen es bei der Reaktion kommt, korrigiert.

In die Redaktion eingelangt den 1. 3. 1960