

6
439

АКАДЕМИЯ НАУК АЗЕРБАЙДЖАНСКОЙ ССР
СОВЕТ СЕКЦИИ "НЕФТЕХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И ТЕХНОЛОГИЯ
НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩИХ И НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ
СЪЕДИНЕННОГО СОВЕТА ПО ПРИСУЖДЕНИЮ УЧЕНЫХ СТЕПЕНЕЙ
ПРИ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ИНСТИТУТЕ НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ
ИМЕНИ АКАДЕМИКА Ю. Г. МАМЕДАЛИЕВА

На правах рукописи

А. С. КАСПАРОВ

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ СИНТЕЗА ИЗОПРОПИЛОВОГО
СПИРТА МЕТОДОМ СЕРНОКИСЛОТНОЙ ГИДРАТАЦИИ

СПЕЦИАЛЬНОСТЬ - ХИМИЯ НЕФТИ И НЕФТЕХИМИЧЕСКИЙ
СИНТЕЗ № 082

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

БАКУ - 1968

Директивами XXIII съезда КПСС по пятилетнему плану развития народного хозяйства на 1966-1970 гг поставлена задача ускорить технический прогресс на основе широкого развития научных исследований и быстрого использования их результатов в производстве.

Изопропиловый спирт является исходным сырьём для получения ацетона, изопропилацетата.

Изопропанол находит применение также в нефтеперерабатывающей промышленности как селективный растворитель.

В основу промышленного производства изопропилового спирта сернокислотным способом в Советском Союзе был положен технологический процесс, разработанный на Бакинском опытном заводе в период 1936-1939 гг.

По разработанной схеме, первая наиболее важная стадия процесса - абсорбция пропилена серной кислотой - велась в горизонтальных алкилсульфаторах с механическим перемешиванием, периодического действия. Реактор такой конструкции сложен в эксплуатации и, несмотря на эффективность имеет небольшую производительность.

Вторая стадия процесса - гидролиз экстракта, отпарка и нейтрализация спирто-водной смеси - хотя производилась в непрерывно действующей аппаратуре, однако схема этого узла также нуждалась в усовершенствовании. В связи с этим, создание непрерывно действующей технологической схемы всего процесса в целом представляло большой практический интерес.

Наибольшая трудность при решении этой задачи заключалась в установлении чётко выраженной закономерности процесса абсорбции пропилена серной кислотой в зависимости от многих взаимосвязанных параметров: температуры; парциального давления пропилена, концентрации серной кислоты, интенсивности контактирования газа с кислотой и др., а также в разработке на этой основе основных конструктивных элементов непрерывно

действующего колонного аппарата.

Трудность решения задачи усугублялась отсутствием единой теории процесса сорбции олефинов и, в частности, пропилена серной кислотой и достоверных кинетических закономерностей приемлемых для количественного описания процесса.

Автор настоящей работы на протяжении 12 лет на Бакинском опытном заводе занимался, совместно с другими сотрудниками, процессами подготовки сырья, разработкой и усовершенствованием технологии синтеза этилового, изопропилового спиртов методами серноокислотной и прямой гидратации.

На основе этих работ разработан технологический регламент процесса, который был положен в основу проектирования промышленных установок, действующих в настоящее время в гг. Орск и Сумгаите.

В диссертационной работе отражена часть этой многолетней экспериментальной работы на полузаводских установках.

Диссертационная работа состоит из шести глав.

В первой главе дается подробный обзор литературы.

В Советском Союзе работы по синтезу изопропилового спирта были начаты с 1927-29 гг М.Б.Марковичем и В.В.Пигулевским. Изучалось взаимодействие серной кислоты с "широкой" фракцией олефинов (раствор тяжелых фракций газов крекинга нефти в легких бензиновых углеводородах). Упругость паров этого раствора при 15° составляла 3,5 атм. Естественно, что при таком сырье была получена смесь спиртов от изопропилового до амиловых. Использование кислоты не превышало 50%. Выход составлял всего 60%.

Лучшие результаты были получены впоследствии В.В.Пигулевским и С.А.Назаровым на узких C₃-фракциях, полученных на газо-фракционирующих установках.

В дальнейшем исходное сырье было получено изотермическим испарением сжиженных газов паровозного крекинга нефти, содержавших от 5 до 35% пропилена.

Результаты этих работ легли в основу проектирования первой в Союзе опытной установки по получению изопропилового спирта. Однако, показатели её работы были неудовлетворительными. Выход спирта составлял 64,3% от теории. Расход кислоты был очень высоким и составлял 3,25 кг/кг спирта. Выход полимеров был равен 40% от веса изопропилового спирта.

Эти и другие опыты были поставлены в мешалках пропеллерного типа.

К недостаткам процесса относятся: большое содержание C₄ в исходном сырье - 20-23%, а также чрезмерная длительность насыщения (как это считают сами авторы), которая является следствием несовершенства метода перемешивания.

В 1941г А.В.Фростом с сотрудниками была сделана попытка проведения синтеза изопропилового спирта "без внешнего расхода серной кислоты". Подразумевалось такое оформление процесса, при котором в результате омыления эфиров серной кислоты освобождающаяся серная кислота будет иметь ту же концентрацию, что и исходная.

Результаты исследования не имели практического значения.

Впервые промышленное производство изопропилового спирта было осуществлено в США фирмой *Mellor Chemical Co* применившей процесс Эллиса.

Mann & Williams рекомендовали примешивать к серной кислоте некоторое количество инертной жидкости (нефтяное масло) для улучшения растворимости пропилена.

Впоследствии, в многочисленных исследованиях советских авторов было убедительно доказано, что в этом нет необходимости. Улучшение растворимости пропилена можно обеспечить тем же реакционным продуктом со степенью насыщения 0,3-0,5 моля пропилена на 1 моль МНГ.

Bataafsche Petroleum Maatschappij предлагает в процессе абсорбции этилена и пропилена серной кислотой при-

менять некоторые катализаторы, снижающие реакцию полимеризации. Среди этих катализаторов приводится железо, железистосинеродистый калий и другие комплексные цианиды, как например нитропрурид натрия, карбонилферроцианид натрия и т.д.

В. Гутыря, М. Далин, Р. Шендерова, а также М. Б. Маркович, В. М. Моор и М. И. Дементьева, изучая влияние различных каталитических добавок, пришли к выводу: только соли серебра в незначительной степени ускоряют реакцию поглощения пропилена кислотой 64, 73, 82%-ной концентрации и выше. Этот эффект имеет место лишь при слабом насыщении кислоты пропиленом.

Однако, вследствие дороговизны и невозможности регенерации, и эта добавка не имеет практического значения.

В современных промышленных процессах синтеза изопропилового, а также этилового спиртов сернокислотным способом не пользуются никакими добавками.

Baattenberg запатентовал процесс, где абсорбция и частичный гидролиз осуществляется в трубчатом теплообменнике.

Приведенные данные, в основном из патентной литературы, характеризуются либо далеко неполным освещением материала, либо недостаточным обоснованием выбранных параметров процесса.

Наиболее систематические исследования процесса гидратации пропилена были проведены в Советском Союзе в 1934-36 гг и в 1936-1940 гг на опытном заводе ВЭСК. Однако, анализ результатов этих исследований показал, что они явно недостаточны для разработки технологического регламента, который мог бы лечь в основу промышленного производства.

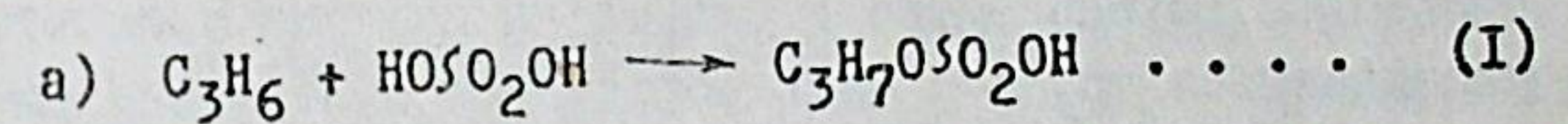
С целью дальнейшего усовершенствования производства изопропилового спирта, на Бакинском опытном заводе были возобновлены исследования в этой области, которые проводились с 1945 до 1957 гг. Все исследования: лабораторные и полужавод-

ские проводились под научным руководством Далина М. А., с моим участием.

В результате проведенных исследований разработана более совершенная технологическая схема непрерывного процесса синтеза изопропилового спирта, которая и реализована в промышленности.

Во второй главе описывается современное состояние теоретических основ процесса: механизм реакции; кинетика и динамика сорбции пропилена серной кислотой.

В общем виде реакция взаимодействия пропилена с серной кислотой выражается уравнениями:



Однако, эти уравнения не отражают всего многообразия реакций, имеющих место в действительности.

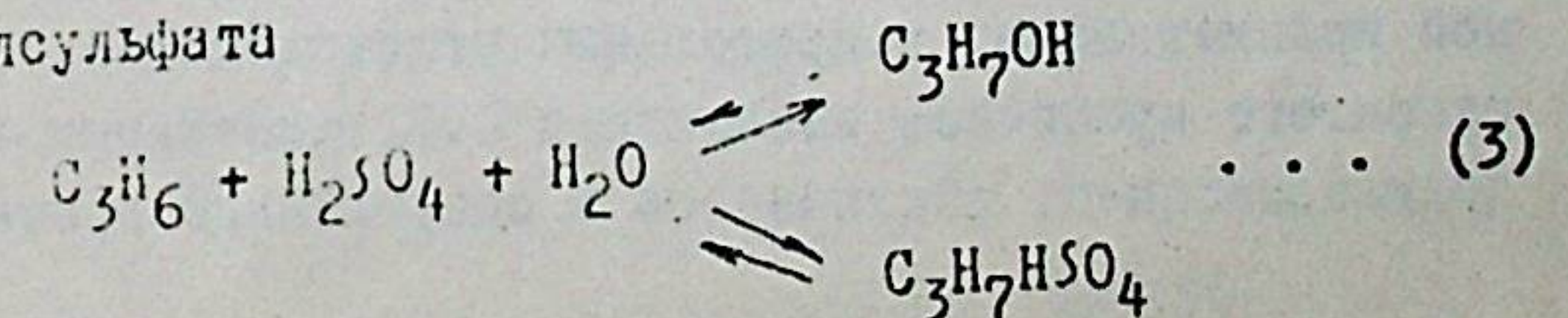
Реакции, протекающие при взаимодействии серной кислоты различной концентрации с пропиленом, определяются равновесием между алкилсульфатами и гидратированной формой пропилена.

В настоящее время наиболее вероятный механизм реакции представляется в следующем виде:

Первая стадия процесса - растворение пропилена в кислоте, происходящее при барботировании газа через слой кислоты.

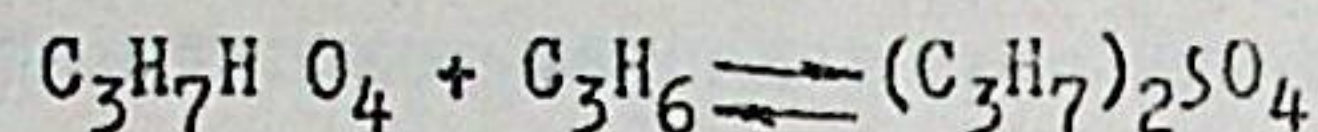
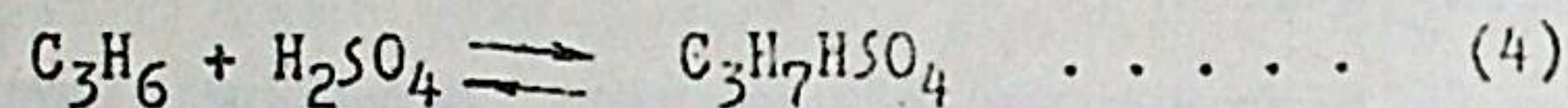
Вторая стадия - взаимодействие растворенного пропилена с водным раствором серной кислоты.

Взаимодействие растворенного пропилена с водным раствором серной кислоты, сопровождающееся образованием спирта и моноалкилсульфата



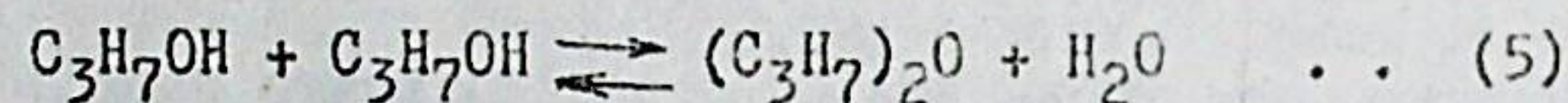
Доказательством параллельности протекания этих реакций является то, что распределение поглощённого пропилена между его составляющими в широком интервале насыщения почти не изменяется.

Третья стадия - образование диизопропилсульфата по реакции

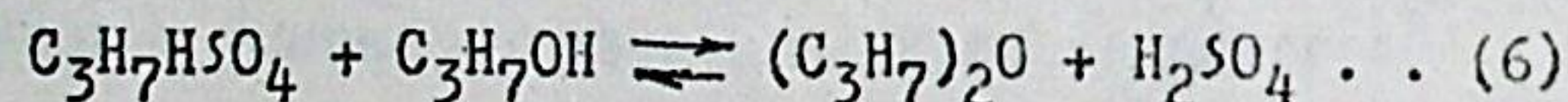


Четвёртая стадия - образование эфира.

Существование равновесия между гидратированной формой пропилена (сумма эфира и спирта) и другими продуктами его указывает на то, что эфир образуется вследствие уменьшения выхода спирта из гидратированного комплекса пропилена:



Образование эфира может иметь место также за счёт реакции между изопропиловым спиртом и изопропилсульфатом. На это указывает незначительное изменение концентрации серной кислоты



В процессе сернокислотной гидратации пропилена образуется также некоторое количество полимеров пропилена C_6H_{12} , C_9H_{18} , $C_{12}H_{24}$ (до 5% от выхода изопропилового спирта).

Механизм реакции, изложенный выше, не объясняет причину образования полимеров. Этот вопрос удовлетворительно освещается с точки зрения фундаментальных исследований С.С. Намёткина и его сотрудников, открывших новый вид сернокислотной полимеризации непредельных углеводородов. Сущность вновь открытого процесса, названного С.С. Намёткиным гидро-дегидро-полимеризацией, заключается в сопряжённом протекании реакции

полимеризации, гидрирования и дегидрирования.

Второй стадией процесса сернокислотной гидратации пропилена является гидролиз, который происходит в результате разбавления продуктов абсорбции водой при повышенных температурах. В этих условиях моно- и диизопропилсульфаты разлагаются в спирт и частично в эфир и полимеры.

Если образовавшийся спирт не выводить из сферы реакции, то через некоторое время достигается равновесие и гидролиз прекращается. Скорость гидролиза характеризуется временем, необходимым для достижения равновесия, и определяется концентрацией кислоты и температурой.

Изучение влияния концентрации кислоты при гидролизе на выход побочных продуктов (в основном эфира) показало, что разбавление кислотного экстракта необходимо проводить до 35%-ной концентрации. Время гидролиза при этом равно 10 мин.

В третьей главе дано описание методов эксперимента и лабораторного анализа продуктов абсорбции.

В четвёртой главе приводится детальное исследование влияния на процесс абсорбции многих взаимосвязанных параметров: парциального давления, температуры, степени контактирования газа с кислотой, высоты барботажного слоя, линейной скорости и др.

В результате исследований разработан оптимальный режим процесса абсорбции, который лёг в основу проектирования промышленных агрегатов.

Ниже приводятся их результаты:

Сырьё: 1. Пропилен-этановая фракция	
состав в % объёмных:	
пропилена	35-55
бутиленов	до 0,2
остальное - этан.	
серная кислота регенерированная	
концентрация	70-72%

содержание органических примесей (углерода) считая на МНГ 0,5-0,6%.

Режим работы:

1. Парциальное давление пропилена 8-10 атм
2. Температура 70-75°.

Технологические показатели:

1. Скорость газа в свободном сечении абсорбера - 0,055-0,065 м/сек
2. Высота барботажного слоя - 20 м
3. Степень насыщения кислоты пропиленом - 1,17-1,22 м. C₃H₆/моль МНГ
4. Состав экстракта: уд.вес при 20° - 1,230-1,240.

Содержание в %% весовых: спирта 32-35
 эфира 3-4
 полимеров - до 1.

При работе на чистой пропиленовой фракции и соблюдении режима, полимеры в экстракте практически отсутствуют.

5. Время пребывания продуктов реакции в абсорбере - 2,5-3 часа
6. Состав отходящего из абсорбера газа (до водно-щелочной промывки): пропилен 8-10%
 эфира 15-20 г/м³
 кислоты 20-25 г/м³
7. Потери кислоты с абгазом, считая на МНГ - 1,5%
8. Степень извлечения пропилена из исходного сырья - 87-88%
9. Баланс поглощенного пропилена
 связано в спирт 87-88%
 " в эфир 10-12%
 " в полимере 2-3%.
10. Съём спирта с 1 м³ рабочего объёма абсорбера в час - 150-160 кг
11. Концентрация щёлочи, подаваемой на нейтрализацию отходящего газа - 4-5%.

Большое многообразие и сложность реакций, имеющих место при взаимодействии серной кислоты с олефинами и, в частности, с пропиленом, является одной из причин, затрудняющих создание единой теории процесса и надёжных кинетических закономерностей для его количественного описания.

Первые кинетические закономерности, выведенные *Havis* с сотрудниками касались взаимодействия в стационарной плёнке, при практически неподвижном пограничном слое между газом и жидкостью.

Указанные закономерности не могут быть применены в условиях барботажных реакторов непрерывного действия, где происходит быстрый подъём газовых пузырьков с непрерывной сменой пограничного слоя.

В подобных случаях решающее значение имеет уже перенос вещества не молекулярной, а конвективной диффузией.

В связи с этим во многих случаях исследователи идут по пути аналитической обработки полученных экспериментальных данных, с внесением допущений и выводом эмпирических формул.

С.В.Львов и В.Б.Фальковский, на основе изучения процессов алкилирования бензола этиленом и пропиленом в присутствии хлористого алюминия, полимеризации изобутилена при его барботаже через серную кислоту, окисления масляного альдегида воздухом и ацетилирования кетоном органических гидроксилсодержащих веществ, разработали метод расчёта химических реакторов барботажного типа.

Указанными авторами было показано, что динамика хемосорбции этих процессов в реакционных колоннах барботажного типа может быть выражена уравнением первого порядка.

В связи с этим, представляло несомненный интерес проверить возможность применения указанного метода и к динамике хемосорбции пропилена серной кислотой.

Полученные нами экспериментальные данные показывают, что скорость процесса хемосорбции пропилена также может быть описана в динамической системе уравнением первого порядка

$$\frac{C dy}{\rho \cdot H} = K P y \dots \dots \dots (7)$$

- где:
- C - объёмная скорость газа, м³/сек
 - ρ - сечение колонны, м²
 - H - высота барботажного слоя, м
 - y - концентрация пропилена в газовой фазе, объёмн. или мол. %
 - P - парциальное давление пропилена, атм
 - K - объёмный коэффициент массопередачи, м³/м³ сек.

Интегрирование уравнения (7) позволяет установить зависимость (8) - изменения концентраций пропилена в газовой фазе по высоте барботажного слоя

$$H = \frac{C}{K P} \ln \frac{y_H}{y_K} \dots \dots \dots (8)$$

y_H, y_K - концентрации пропилена на входе и выходе из барботажного слоя жидкости, соответственно.

Имея в виду, что $\frac{C}{\rho}$ - скорость газа, отнесённая к полному сечению колонны - м/сек, получаем из уравнения (8) зависимость

$$\frac{H}{S} = \frac{1}{K P} \dots \dots \dots (9)$$

где: $S = \ln \frac{y_H}{y_K}$ - безразмерная величина.

Следует отметить, что объёмный коэффициент массопередачи зависит в основном от скорости газа, размера пузырьков и физических свойств системы.

В процессе поглощения пропилена серной кислотой физические свойства двухфазной системы практически не меняются, поэтому уравнение (9) можно представить в следующем виде:

$$\frac{H}{S} = f(u, P) \dots \dots \dots (10)$$

где: d - диаметр пузырьков газа,

Для определения зависимости (10) в явном виде полученные экспериментальные данные по поглощению пропилена серной кислотой откладывались на графиках с двойными логарифмическими координатами. На оси абсцисс откладывались значения скорости (м/сек), а на оси ординат - значения $\frac{H}{S}$ (м), где

$$S = \ln \frac{y_H}{y_K}$$

Опыты по абсорбции пропилена проводились при высотах барботажного слоя кислоты 8, 10, 16, 20 м.

Концентрация пропилена в исходной пропилен-пропановой смеси изменялась от 30 до 51%; линейная скорость газа на входе в колонну от 0,01 до 0,125 м/сек, парциальное давление от 6 до 11,5 атм.

Безразмерное значение S изменилось от 0,4 до 2, а значение $\frac{H}{S}$ в зависимости от температуры, парциального давления пропилена, концентрации кислоты в интервале от 8 до 25м.

Результаты опытов отражены в графиках (напр. рис. I), которые показывают, что динамика хемосорбции пропилена серной кислотой описывается уравнением первого порядка (7).

Аналитически графическая зависимость (10) степени извлечения пропилена может быть выражена уравнением

$$\frac{H}{S} = 30 u^{0.25} \dots \dots \dots (II)$$

В пятой главе рассмотрены результаты исследования по разработке технологии гидролиза илсульфатов и выделения спирта.

В этом разделе работы показано влияние различных факторов на процесс гидролиза: соотношение воды к экстракту, температуры, времени контактирования реагирующих веществ и др. Показаны причины и условия минимального образования побочного продукта (дизопропилового эфира), а также полимеров (при более жёстких условиях процесса).

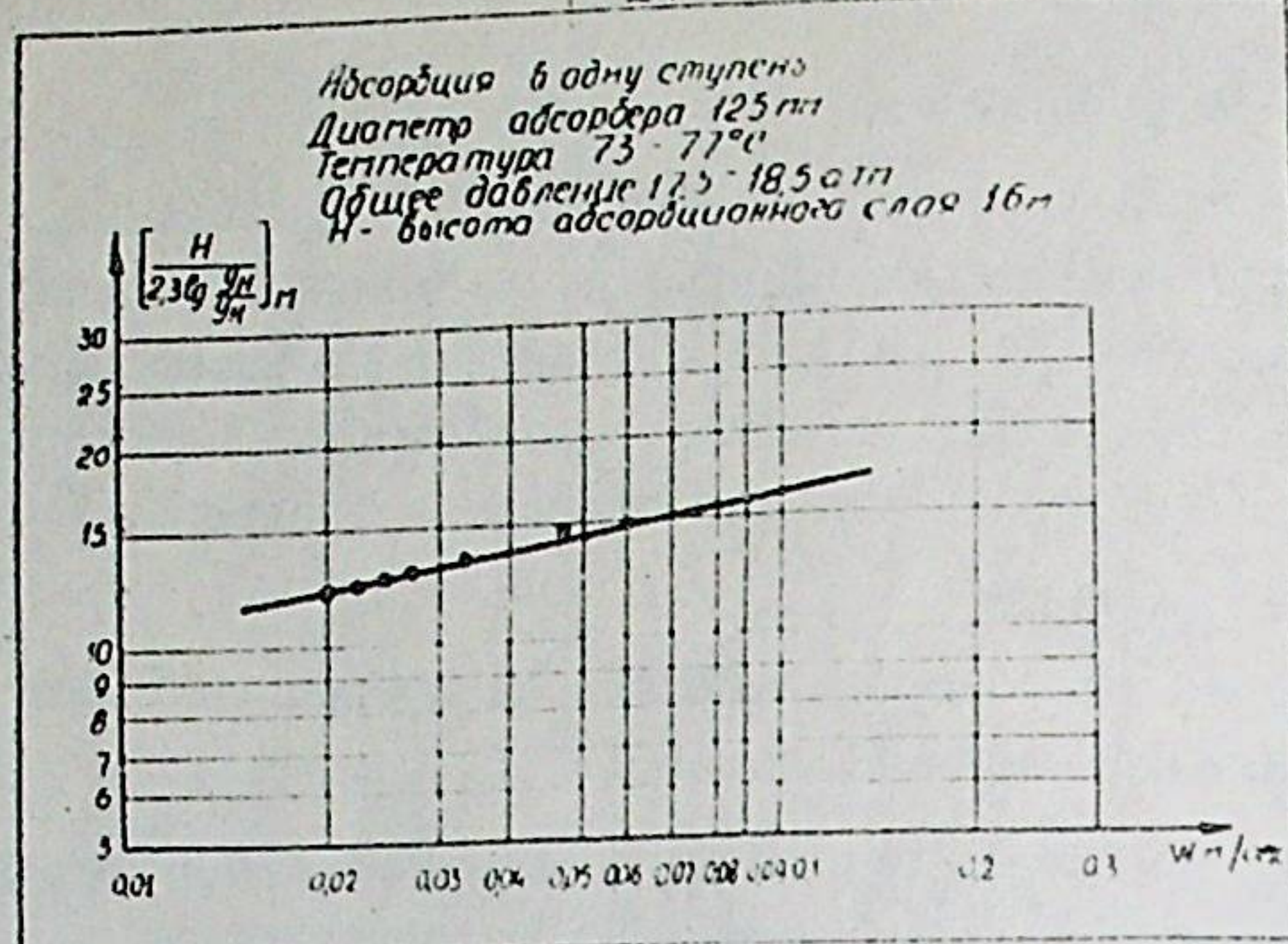


рис 1

В процессе гидролиза при разложении изопропилсульфата водой образуется изопропиловый спирт и в качестве побочного продукта - диизопропиловый эфир. При жёстких условиях ведения гидролиза разложение изопропилсульфата может пойти ещё глубже, с образованием пропилена.

В целях сокращения образования побочных продуктов при проведении гидролиза необходимо соблюдать определённый режим этого процесса.

К факторам, влияющим на полноту протекания процесса гидролиза, относятся следующие: соотношение между экстрактом и водой (что определяется кислотностью среды) температура в зоне реакции, время контактирования реагирующих веществ. При этом оптимальные условия процесса определяются максимально возможным извлечением спирта и максимально возможной концентрацией отработанной кислоты. Отсюда вытекают и основные требования, предъявляемые к конструктивному оформлению узла гидролиза и отпарки, которые сводятся к обеспечению интенсивного контакта между алкилсерной кислотой и водой, необходимого времени контакта и полноты отпарки спирта из продуктов гидролиза.

Смешение экстракта с водой производилось в инжекторе (3), откуда смесь направлялась непосредственно в гидролизно-отпарную колонну (1) диаметром 0,5 м, высотой 7 м, за -

полненную в верхней и нижней частях кольцами Рашига с высотой слоя 3,5 м (рис.2).

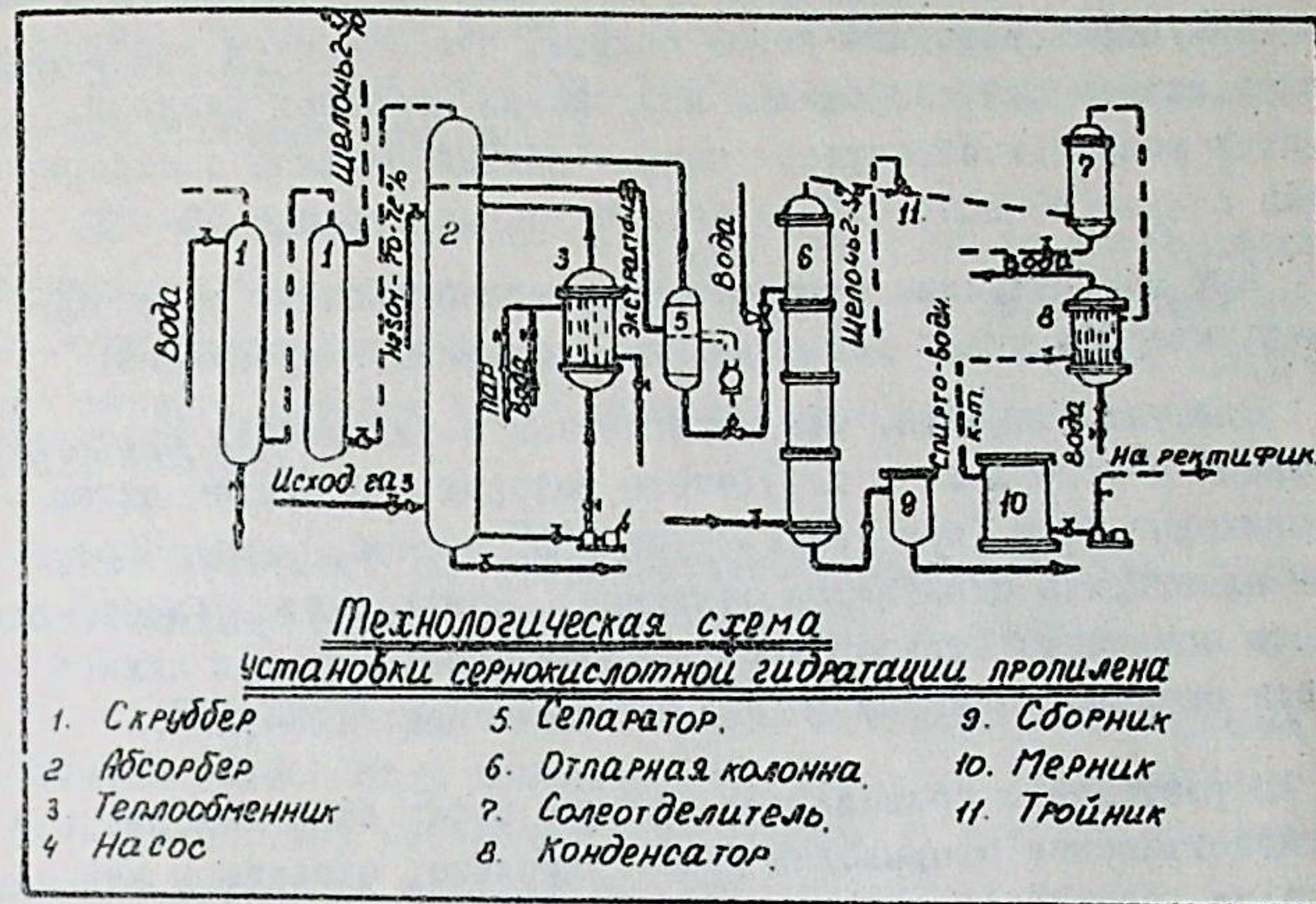


рис 2

Из нижней части колонны отводилась отработанная серная кислота, а сверху - пары спирто-водной смеси. Отпарка спирто-водной смеси осуществлялась острым паром. Процесс гидролиза и отпарки велся под нормальным давлением. Нейтрализация спирто-водных паров осуществлялась в тройнике смешения с последующим отделением отработанной щёлочи, с растворённой в ней частью солей, в сепараторе (солеотделителе).

Известно, что скорость гидролиза алкилсульфатов повышается в присутствии ионов водорода, вследствие чего гидролиз должен осуществляться в кислой среде.

Как показали лабораторные исследования и полужаводские испытания, для обеспечения полноты гидролиза концентрация серной кислоты после разбавления изопропилсульфата водой должна быть в пределах 38-40%. Этому соответствует разбавление изопропилсульфата водой 1:0,4-0,5.

Остальное разбавление до величины 1:1, 1:1,5 осуществляется водяным паром.

Отгонка острым водяным паром обеспечивает отвод из зоны реакции образовавшихся паров спирта, что является необходимым условием для сокращения протекания побочных реакций. В этих условиях образуется спирто-водный раствор с содержанием спирта 20-23%, серная кислота концентрацией 35-40%.

При концентрации отработанной серной кислоты выше 40% увеличивается выход диизопропилового эфира и пропилена.

Следует отметить, что параллельно с гидролизом протекают реакции алкоголиза, в результате которых образуется диизопрпиловый эфир (при температуре 100° и выше, выход продуктов алкоголиза становится заметным). Однако, для полноты отпарки спирта из отработанной кислоты температура в нижней части отпарной колонны должна иметь не ниже 115-120°.

В результате проведенных опытных работ было завершено технологическое оформление узла гидролиза, отпарки и нейтрализации, установлен оптимальный режим и сняты основные технологические показатели, которые были рекомендованы для проектирования промышленного агрегата.

Эксплуатация промышленных агрегатов подтвердила основные показатели, приведенные в диссертационной работе.

Ниже, для примера, приводятся некоторые основные показатели процесса абсорбции на промышленной установке (г.Сумгаит)

Превращено пропилен в спирт	- 90% от поглощённого
в том числе в товарный	- 85,5%
в спирт в отработ.кислоте	- 1,56%.

Превращено пропилен в эфир - 10% от поглощённого

Концентрация спирта в отработанной кислоте - 0,6-1% вес.

Концентрация спирта-ректификата (не абсолютир.) - 84,8-86,3% вес.

В результате проведенной работы:

1. Разработана более усовершенствованная технологическая схема процесса синтеза изопропилового спирта сернокислотным способом (см.рис.2).

2. Абсорбция пропилен серной кислотой по усовершенствованной схеме осуществляется в непрерывно действующем одноступенчатом полом колонном аппарате с циркуляцией продуктов реакции насосом через выносной холодильник для съёма тепла реакции.

3. Показано, что динамика хемсорбции пропилен серной кислотой описывается уравнением первого порядка.

4. На основе изучения динамики хемсорбции пропилен показана возможность создания высокопроизводительных агрегатов по синтезу изопропилового спирта, в которых абсорбер может работать на больших линейных скоростях по газу.

5. Установлен оптимальный режим и определен материальный баланс процесса и основные технологические показатели.

6. Доказано, что для синтеза изопропилового спирта может быть использована разбавленная пропиленовая фракция, содержащая 35-55% пропилен, при соблюдении парциального давления пропилен в абсорбере 7-10 атм.

7. Показано, что в процессе может быть использована серная кислота с концентрацией 70-72%, считая на МНГ, которой соответствует температура процесса абсорбции 70-75°С, что значительно облегчает съём тепла реакции и регенерацию кислоты.

8. Показано, что при высоте барботажного слоя в абсорбере, равной 20 м, скорости газа в свободном сечении абсор-

Центральная научная
БИБЛИОТЕКА
Иркутской ССР

бара 0,055-0,065 м/сек и степени насыщения экстракта I,17-I,22 моля C_3H_6 /моль МНГ, время пребывания продуктов абсорбции в реакторе = 2,5-3 часам. Степень извлечения пропилена из сырья составляет 86-89% и съём спирта с 1м³ рабочего объёма абсорбера в час = 150-160 кг.

9. Установлен следующий баланс распределения суммарного поглощения пропилена в стадии абсорбции:

связано в спирте	- 86-88%
" в эфире	- 10-11%
" в полимере	- 2-3%.

10. Эксплуатация промышленной установки подтвердила основные результаты настоящей работы.

По материалам диссертации опубликованы следующие статьи:

1. Р.М.Рапалъ, А.С.Каспаров, Ю.В.Савельев.
Труды научно-технической конференции по получению синтетических спиртов.
Госхимиздат, 1960г.
2. М.А.Далин, А.С.Каспаров, В.М.Мамедова, Л.Н.Петухова.
Труды научно-технической конференции по получению синтетических спиртов.
Госхимиздат, 1960г.
3. М.А.Далин, В.М.Мамедова, А.С.Каспаров.
Химическая промышленность, № 5, 1959г.
4. А.С.Каспаров, К.А.Гельберг и В.М.Платонов.
Химическая промышленность, № 5, 1959г.
5. М.А.Далин, Р.М.Рапалъ и А.С.Каспаров.
Химическая переработка нефтяных углеводородов -
(Труды Всесоюзного совещания по комплексной химической переработке нефтяных газов). Изд. АН СССР, 1956г.

Подписано к печати 17.01.68 г.

ФГ 09030. Заказ № 6. Объем 1 п.л. Тираж 200

ИНХП АН Азерб.ССР. Баку, Тельнова, 30