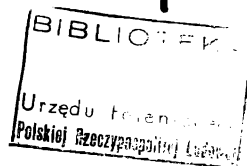


COTB 3/00



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 44867

Kl. 12 o, 27

Société d'Etudes de Techniques Industrielles Nouvelles

Paryż, Francja

Sposób utleniania katalitycznego węglowodorów

Patent trwa od dnia 12 maja 1959 r.

Pierwszeństwo: 23 maja 1958 r. dla zastrz. 1—5 (Francja).

Wiadomo, że liczne chemiczne związki kompleksowe można otrzymywać utleniając częściowo węglowodory alifatyczne lub aromatyczne, w obecności katalizatora.

Czynnikiem utleniającym jest zazwyczaj powietrze atmosferyczne i utlenianie osiąga się w jednej lub w kilku kolejnych komorach do katalizy, do których wprowadza się węglowódor i powietrze. Jednakże tego rodzaju mieszaniny mają właściwości wybuchowe i konieczne jest żeby rozcieńczenie początkowe węglowodoru w powietrzu było stosunkowo słabe i niższe od wartości krytycznej zwanej „progiem eksplozji” powyżej którego ryzyko samorzutnego zapalenia mieszaniny połączonego z wybuchem byłoby zbyt duże.

Każdy węglowódor posiada więc w danej temperaturze w mieszaninie z powietrzem, pewne stężenie krytyczne, którego nie należy przekraczać.

Reakcje utleniania węglowodorów są bardzo egzotermiczne, temperatura mieszaniny powietrza z węglowodorem w zetknięciu z katalizatorem ma tendencję do gwałtownego podnoszenia się. Temperatura, w której tworzy się dany związek jest dość ściśle określona i na ogół poniżej tej temperatury stopień utleniania jest niedostateczny, podczas gdy powyżej tej temperatury reakcja może ulec przyspieszeniu i doprowadzić do całkowitego utlenienia węglowodoru na wodę i dwutlenek lub tlenek węgla.

W celu utrzymania temperatury reakcyjnej w pobliżu wartości optymalnej proponowano oziębianie mieszaniny reagującej w samej komorze do katalizy. Proponowano również przeprowadzanie operacji w kilku kolejnych komorach do katalizy i oziębianie mieszaniny po wyjściu z jednej komory i przed wejściem do drugiej. To oziębianie osiąga się na przykład za pomocą wtryskiwania wody do przewodów

łączących dwie kolejne komory, wyzyskując znaczne ciepło parowania wody i jej praktycznie biorąc obojętność wobec przebiegającej reakcji.

W znanych sposobach tego rodzaju, kolejno następujące komory są co do liczby i wymiarów obliczane empirycznie, przy czym głównym celem jest praktycznie całkowite zużycie przy wyjściu z ostatniej komory, węglowodoru wprowadzonego do pierwszej.

W znanych urządzeniach osiąga się tylko średnią globalną wydajność i wykorzystanie katalizatora (stanowiącego składnik najbardziej w tym urządzeniu uciążliwy wskutek konieczności regenerowania i okresowego wymieniań) jest bardzo niezadawalające.

Przedmiotem wynalazku jest ulepszony sposób, pozwalający na osiągnięcie maksymalnej wydajności globalnej urządzenia i na jak najlepsze wykorzystanie katalizatora.

Jeżeli w reakcji utleniania węglowodoru w obecności katalizatora, temperatura tworzenia się określonego związku ma wartość dostatecznie sprecyzowaną, wówczas poniżej i powyżej tej wartości wydajność utleniania jest na ogół do przyjęcia, co stwarza pewien zakres temperatury reakcyjnej mniej lub więcej szeroki.

Inaczej mówiąc, jeżeli na wykresie, na osi odciętych umieszcza się temperatury, a na osi rzędnych procent wydajności reakcji przekształcenia węglowodorów w żądany produkt, krzywa przedstawiająca te wydajności wykazuje w pobliżu temperatury odpowiadającej powstawaniu żadanego produktu, maksimum mniej lub więcej spłaszczone, to znaczy takie, poniżej i powyżej którego można wybrać wartości graniczne temperatur odpowiadające zadawalającej wydajności.

Celem wynalazku jest utrzymywanie stale reakcji w tej strefie temperatury, w urządzeniach obejmujących kolejne komory do katalizy z oziębianiem międzykomorowym.

W sposobie utleniania węglowodorów w mieszaninie z gazem zawierającym tlen, wydajność utleniania jest optymalna w określonych granicach temperatury. Proces prowadzi się w szeregu kolejnych komór do katalizy, których połączenia zaopatrzone są w urządzenia chłodzące. Według wynalazku ilość węglowodoru na jednostkę objętości mieszaniny dobiera się początkowo niższą od progu eksplozji tej mieszaniny. Ilość kolejnych komór dobiera się tak, żeby była co najwyżej równa mianownikowi ułamka tej ilości węglowodoru, która

utleniana w każdej komorze podnosi temperaturę jednostki objętościowej mieszaniny z poziomu odpowiadającego dolnej granicy temperatury, otrzymywanej za pomocą urządzenia chłodzącego przy wejściu do tej komory aż do blisko górnej granicy temperatury. Objętości katalizatora w wymienionych komorach mają zwiększające się wymiary i te objętości, co najmniej dla pierwszych komór wyprowadza się z objętości katalizatora w poprzedniej komorze mnożąc przez współczynnik 1,05—2,2 zwiększający się przy przechodzeniu od jednej objętości do następnej.

Jeśli katalizator wypełnia całkowicie komory, to objętości tych komór podlegają prawu wskazanych stosunków.

Opis sposobu według wynalazku dotyczy szczególnie przypadku wytwarzania bezwodnika ftalowego, otrzymywanego z naftalenu, w obecności katalizatora takiego jak tlenek wanadowy lub molibdenowy, przy czym rozumie się, że przykład ten jest zasadniczo przeznaczony do przedstawienia danych liczbowych i nie stanowi on ograniczenia wynalazku.

Następujący opis w oparciu o załączony rysunek pozwoli zrozumieć, jak można wynalazek zastosować w praktyce.

Fig. 1 przedstawia schematycznie urządzenie do utleniania węglowodoru sposobem według wynalazku.

Fig. 2 stanowi szczegółowy schemat całkowitego urządzenia.

Fig. 3 przedstawia widok przekroju podłużnego wariantu przewodu łączącego dwie kolejne komory do katalizy.

Fig. 4 stanowi przekrój wzdłuż linii IV—IV na fig. 3.

Fig. 5, 6 i 7 przedstawiają w przekrojach połączenia między dwoma kolejnymi komorami w innych odmianach wykonania, zawierające chłodnicę i przewód bocznikowy.

Ze względu na już wspomnianą konieczność utrzymywania stężenia początkowego węglowodoru poniżej progu eksplozji, reakcję przeprowadza się w obecności bardzo znacznego nadmiaru powietrza.

W przypadku naftalenu, stężenie początkowe węglowodoru nie może przekraczać 35 g na metr sześcienny co stanowi 0,28 cząsteczki naftalenu, która wymaga do utlenienia do bezwodnika ftalowego 1,25 cząsteczki tlenu, podczas, gdy metr sześcienny powietrza zawiera 9,5 to znaczy prawie dziesięciokrotną ilość potrzebnego tlenu.

Można więc założyć, że w trakcie reakcji stężenie tlenu nie zmienia się i że w konsekwencji, w określonym zakresie temperatury szybkość reakcji zależy tylko od stężenia samego węglowodoru. Reakcję taką nazywamy reakcją pierwszego rzędu i jej szybkość wyraża równanie różniczkowe:

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)$$

w którym x oznacza liczbę cząsteczek węglowodoru przekształconych przez utlenienie w chwili t , a oznacza liczbę cząsteczek węglowodoru w momencie początkowym, a k oznacza współczynnik zależny od rozpatrywanej reakcji, od właściwości katalizatora i temperatury.

Jeżeli się całkuje to równanie różniczkowe, biorąc pod uwagę warunki początkowe

($t = 0$, $x = 0$) znajduje się, że:

$$K_t = L \frac{a}{a - x}$$

Równanie to daje ilość węglowodoru przekształconego pod koniec czasu t i wskazuje, że w danych warunkach katalizatora i temperatury ilość utlenionego węglowodoru zależy tylko od czasu t , to znaczy przy działaniu ciągłym, przy którym mieszanina krąży ze stałą szybkością i przy stałym ciśnieniu, od liczby komór do katalizy i od objętości użytkowej tych komór, to znaczy tej objętości, którą w tych komorach zajmuje katalizator.

Otóż każda jednostka objętościowa krążącej mieszaniny, na przykład każdy metr sześcienny powietrza, ma praktycznie w trakcie reakcji stałe ciepło właściwe, które można przyjąć jako równe ciepłu właściwemu powietrza wynoszącemu około 0,24, zakładając jego znaczny nadmiar.

Oprócz tego, ciepło tworzenia siężądanego związku, z odpowiedniego wyjściowego węglowodoru i tlenu, jest również znane, a więc w wybranym przykładzie otrzymywanie bezwodnika ftalowego z naftalenu, ciepło to wynosi 3300 Kkal na kilogram utlenionego naftalenu.

Zakładając, że reakcja tworzenia się określonego związku będzie możliwa w jakiegokolwiek temperaturze, można wywnioskować jakie będzie całkowite podniesienie temperatury jednostki objętościowej mieszaniny wskutek utlenienia całości węglowodoru zawartego w tej

jednostce objętościowej. To podniesienie się temperatury jest równe ilorazowi całkowitej mocy kalorycznej jednostki objętościowej mieszaniny przez jej ciepło właściwe.

A więc w danym przykładzie to podniesienie temperatury wyniesie, znając wagę 1 metra sześciennego powietrza = 1,300 kg:

$$\frac{3300}{1,300} \frac{0,035}{0,24} = 370 \text{ stopni}$$

Jednakże, przyjmując że reakcję należy prowadzić w oznaczonych granicach temperatury: górnej T_s i dolnej T_i , należy za każdym razem gdy temperatura osiągnie wartość T_s doprowadzić do wartości T_i , zanim reakcja ponesie się naprzód.

Inaczej mówiąc, liczbę n komór z których w każdej zachodzi część reakcji i ogrzewanie mieszaniny, a pomiędzy którymi następuje oziębienie z zewnątrz, temperatura musi być doprowadzona z wartości T_s do wartości T_i i powinna się równać ilorazowi z całkowitego możliwego zwiększenia temperatury przez dopuszczalną rozpiętość temperatury.

$$\Delta T = T_s - T_i$$

W przykładzie przemiany naftalenu w bezwodnik ftalowy, optimum wydajności występuje w temperaturze 350—370°C to znaczy przy rozpiętości temperatury:

$$\Delta T = T_s - T_i = 20^\circ\text{C}$$

stąd optymalna liczba stosowanych kolejnych komór wynosi:

$$\frac{370}{20} = 18 \text{ komór}$$

Zakłada się tu oczywiście, że nie zachodzi naturalne rozpraszanie ciepła komór co w praktyce odpowiada prawdzie w przypadku urządzeń o dużej pojemności. Ta liczba powinna być oczywiście zmniejszona w przypadku urządzeń małych, mocno wietrzonych i w których sposoby chłodzenia (na przykład skrzydełka, praktycznie nie dające się zastosować w komorach o dużej objętości), mogą być przewidziane na ściankach komór.

Jeśli więc rozproszenie ciepła komór osiąga połowę ciepła wydzielającego się, liczba komór może być podzielona przez dwa.

Również jak poprzednio wskazano, jeśli a oznacza ilość węglowodoru początkowo wprowadzaną do każdego metra sześciennego powietrza to aby podwyższenie temperatury

w każdej komorze odpowiadało rozpiętości $T_s - T_i$ trzeba żeby w każdej komorze została utleniona ilość $\frac{a}{n}$ węglowodoru i stosownie do tego rozmiary muszą być wyznaczone każdej z komór.

W kolejnych komorach, poczynwszy od pierwszej ilości $\frac{a}{n}, \frac{2a}{n}, \frac{3a}{n} \dots \frac{p \cdot n}{n}$ zostaną przekształcone zgodnie z podanym już równaniem:

$$L = \frac{a}{a-x} = Kt$$

Czasy $t_1, t_2, t_3 \dots t_p$ odpowiadające kolejnym stadiom utleniania powinny odpowiadać:

$$K t_1 = L \frac{a}{a - \frac{a}{n}} = L \frac{n}{n-1}$$

$$K t_2 = L \frac{a}{a - \frac{2a}{n}} = L \frac{n}{n-2}$$

$$K t_p = L \frac{a}{a - \frac{pa}{n}} = L \frac{n}{n-p}$$

Przyjmując, jak już wykazano, że mieszanina krąży pod stałym ciśnieniem i ze stałą szybkością, objętość użytkowa kolejnych komór powinna więc być proporcjonalna do

$$t_1, t_2 - t_1; \dots t_p - t_{p-1} \dots$$

Jeśli c będzie oznaczać stałą, zależną od ciśnienia i szybkości krążenia, kolejne objętości $V_1, V_2 \dots V_p \dots$ można wyliczyć z wzorów:

$$V_1 = c t_1 = \frac{c}{K} L \frac{n}{n-1}$$

$$V_2 = c(t_2 - t_1) = \frac{c}{K} (L \frac{n}{n-2} - L \frac{n}{n-1}) = \frac{c}{K} L \frac{n-1}{n-2}$$

$$V_p = \frac{c}{K} (L \frac{n}{n-p} - L \frac{n}{n-p+1}) = \frac{c}{K} L \frac{n-p+1}{n-p}$$

Wzory te wykazują, że objętość ostatniej komory rzędu n powinna być nieskończoną. W praktyce objętość tę dobiera się doświadczalnie, biorąc pod uwagę, że nawet jeśli ta komora będzie całkowicie pominięta, strata węglowodoru wyjściowego nie przekroczy ułam-

ka $\frac{a}{n}$, tym mniejszego im większe jest n .

Przeprowadzane obliczenie atczkolwiek jest ściśle, posiada tę niedogodność, że nie wykazuje w sposób jasny reguły rozłożenia objętości komór.

Lepiej można przedstawić to prawo w przybliżeniu w następujący sposób:

Weźmy pod uwagę (fig. 1) aparat do katalitycznego utleniania przedstawiający rurę I o stałym przekroju, w której kolejne długości $l_1; l_2 \dots l_6$ są napełnione katalizatorem z jednakową gęstością. Każda z tych długości rury może być rozpatrywana jako komora do katalizy, o objętości proporcjonalnej $l_1, l_2 \dots l_6$. Mieszanina wchodzi w miejsce E a wychodzi w miejscu S . Między dwoma komorami do katalizy przewidziane jest jak wskazują schematycznie strzałki $F_1 \dots F_5$ oziębienie mieszaniny na przykład przez wtryskiwanie wody lub w sposób, który będzie opisany poniżej, która wychodząc z każdej komory ma w przybliżeniu temperaturę T_s , do temperatury T_i .

Rozważmy $(n-1)$ pierwszych komór. W każdej

z nich zostaje utleniona część $\frac{a}{n}$ węglowodoru.

Średnia szybkość V_1 reakcji w pierwszej komorze l_1 , to jest szybkość reakcji odpowiadająca w tej komorze przemianie $\frac{a}{2n}$ ilości węglowodoru (połowie całej ilości $\frac{a}{n}$ utlenionej w tej komorze) będzie wynosić:

$$V_1 = K(a - \frac{a}{2n}) = Ka(\frac{2n-1}{2n})$$

Do drugiej komory wchodzi mieszanina, w której w każdej jednostce objętościowej powietrza ułamek $\frac{a}{n}$ jest już przekształcony; średnia szybkość V_2 reakcji w tej komorze będzie więc wynosić

$$V_2 = K \left[a - \left(\frac{a}{n} + \frac{a}{2n} \right) \right] = Ka(\frac{2n-3}{2n})$$

To samo będzie w trzeciej komorze

$$V_3 = K \left[a - \left(\frac{2a}{n} + \frac{a}{2n} \right) \right] = Ka \left(\frac{2n-5}{2n} \right)$$

i tak dalej aż do trzeciej od końca,

$$V_{n-2} = K \left[a - \frac{(n-3)a}{n} = \frac{a}{2n} \right] = Ka \frac{5}{2n}$$

i w przedostatniej

$$V_{n-1} = K \left[a - \frac{(n-2)a}{n} - \frac{a}{2n} \right] = Ka \frac{3}{2n}$$

Oznaczając przez W szybkość krążenia mieszaniny w rurze I , długości $l_1, l_2 \dots l_{n-1} - 1$ rury są takie, że czas zetknięcia się mieszaniny z katalizatorem w komorze rzędu p będzie $\frac{1}{W}$ i nastąpi przemiana węglowodoru w ilości $\frac{a}{n}$ przy szybkości przemiany V_p , ustalonej dla odpowiedniej komory.

Biorąc pod uwagę kolejne komory, otrzymujemy:

$$V_1 \frac{l_1}{W} = V_2 \frac{l_2}{W} = V_3 \frac{l_3}{W} \dots = V_{n-1} \frac{l_{n-1}}{W}$$

$$\frac{l_1}{W} Ka \frac{2n-1}{2n} = \frac{l_2}{W} Ka \frac{2n-3}{2n} \dots = \frac{l_{n-1}}{W} Ka \frac{3}{2n}$$

Długości $l_1, l_2 \dots l_{n-1}$ to jest objętości zajmowane przez katalizator w komorach, powinny odpowiadać następującym zależnościom:

$$\frac{l_2}{l_1} = \frac{2n-1}{2n-3}$$

$$\frac{l_3}{l_1} = \frac{2n-3}{2n-5}$$

$$\frac{l_{n-1}}{l_{n-2}} = \frac{5}{3} = 1,67$$

W ten sposób dla liczby komór co najmniej równej 5, stosunek objętości komory do objętości poprzedniej komory wynosi minimum 1,05 i wzrasta stale dochodząc do 1,67 między przedostatnią komorą ($n-1$) i tą która ją poprzedza.

Ten rezultat odnajduje się wyraźnie obliczając stosunek objętości komór ($n-2$) i ($n-1$) otrzymuje się:

$$\frac{L \frac{3}{2}}{L 2} \neq 1,70$$

Jakkolwiek ściśle obliczenie wykazuje, że n -ta komora powinna posiadać objętość nie-skończoną w celu całkowitego wyczerpania węglowodoru, rachunek przybliżony (który zastępuje krzywą logarytmiczną kolejnością stycznych) pozwala również dobrać objętość n -tej komory.

Stosując tę regułę otrzymuje się w ten sposób

$$\frac{l_n}{l_{n-1}} = 3$$

Inaczej mówiąc, jeśli chce się otrzymać praktycznie całkowite wyczerpanie węglowodoru, korzystnie jest dobrać objętość ostatniej komory trzykrotnie większą od objętości poprzedniej komory, jeśli wyczerpanie ostatniej części $\frac{a}{n}$ przedstawia biorąc pod uwagę potrzebną objętość katalizatora, znaczenie ekonomiczne.

Rozpraszanie ciepła przez komory może wpływać na zmianę nie tylko ich liczby, ale i ich rozłożenie.

Oziębianie komór jest na ogół proporcjonalne do ich powierzchni zewnętrznej, to znaczy proporcjonalne do l_1, l_2 .

Przyjmijmy, że w komorze l_1 część D wyprodukowanego ciepła Q ucieka przez ściany i że mimo to, rozpiętość temperatury Δt między wejściem do komory i wyjściem będzie równa $T_s - T_i$. W tych warunkach, komora l_2 rozproszy część:

$$\frac{2n-1}{2n-3} D$$

ilość wyprodukowanego ciepła, a część pozostająca w komorze będzie wynosić:

$$Q(1 - \frac{2n-1}{2n-3} D)$$

tak, że ilość ciepła uzupełniającego ΔQ rozproszonego w porównaniu z pierwszą komorą wyniesie

$$\Delta Q = (\frac{2n-1}{2n-3} - 1) DQ$$

Długość l_2 drugiej komory może więc być proporcjonalnie podwyższona w celu zachowania rozpiętości Δt . Mamy więc

$$1_2 = 1_1 \frac{2n-1}{2n-3} \left[1 + D \left(\frac{2n-1}{2n-3} - 1 \right) \right]$$

W ten sam sposób prowadzi się obliczenia dla innych komór.

W tym wyrażeniu D jest daną doświadczalną i zmienia się znacznie wraz ze zmianą postaci komory i jej objętości bezwzględnej (D jest tym mniejsze im większe są komory).

Jeżeli jednak, jak już poprzednio wspomina-
no i rozproszenie ciepła osiągnie połowę ciepła
wydzielonego: $D = \frac{1}{2}$, współczynnik poprawki

$$1 + D \left(\frac{2n-1}{2n-3} - 1 \right)$$

można pominąć dla komór, które następują
bezpośrednio po pierwszej. Ten spólczynnik
zwiększa się do

$$1 + \frac{2}{3} \times \frac{1}{2} = 1,33$$

dla komory ($n - 1$) w stosunku do komory
($n - 2$). Objętość tej komory będzie więc:

$$1_{n-2} \times 1,67 \times 1,33 = 1_{n-2} \times 2,2$$

Z tego widać, że skoro liczba komór n jest
określona, ażeby w każdej z nich została utle-

niona ilość $\frac{2}{n}$ węglowodoru wyjściowego,
objętość użyteczną każdej z tych komór wy-
prowadza się z objętości poprzedniej komory,
mnożąc przez współczynnik o wartości od 1,05
do 2,2. Współczynnik ten wzrasta począwszy od
drugiej komory aż do ostatniej, przy czym
może być dodana jeszcze komora dodatkowa
w celu całkowitego przeprowadzenia reakcji.

Rodzaj stosowanego węglowodoru i żądany
produkt utlenienia wyznaczają liczbę n , lecz
jakakolwiek reakcja wchodziłaby w grę, roz-
stawienie komór pozostaje takie, jak wskazano.

Tytułem nieograniczającego przykładu zasto-
sowania wynalazku zostanie opisany sposób
utleniania naftalenu.

Fig. 2 przedstawia schematycznie urządze-
nie do stosowania sposobu według wynalazku.

Naftalen doprowadza się na przemian z jed-
nego z dwóch zbiorników 1 ogrzewanych parą
o niskim ciśnieniu. Pobierany pompą 2, prze-
chodzi kolejno przez zawór regulujący 3,
zbiornik regulujący ciśnienie 4 i miernik obro-
towy 5 do mierzenia ilości wtryskiwanego naf-
talenu, po czym przechodzi do mieszalnika 6,

w którym miesza się z powietrzem w stosunku
30 g na metr sześcienny. Mała ilość powietrza,
dochodząca z kompresora 7 pod ciśnieniem
3 kg przewodem 8, rozpyla najpierw gorący
naftalen za pomocą dyszy 6a, a z drugiej stro-
ny kompresor obrotowy 9, o wydajności dużo
większej od poprzedniego doprowadza większą
część powietrza pod nadciśnieniem 0,75 kg
poprzez pośredni ogrzewalnik elektryczny 10,
który podnosi temperaturę powietrza do 140° C,
przy czym temperatura ta jest potrzebna do
dobrego rozpylania naftalenu.

Wtryskuje się w ten sposób około 60 kg
naftalenu na godzinę do 2000 m³ powietrza.
Mieszanina powietrza z naftalenem przechodzi
następnie przez wymiennik ciepła 11 o wiążące
rurki, w którym gorące gazy, nadchodzące
z komór do katalizy przechodząc w przeciw-
prądzie oddają mieszaninie część swego ciepła.

Między tym wymiennikiem a pierwszym kon-
wertorem katalitycznym 13a znajduje się pod-
grzewacz elektryczny 12, który w zasadzie jest
używany tylko do rozruchu urządzenia i który
zostaje wyłączony z obiegu, gdy reakcja zostaje
zapoczątkowana i wymiennik ciepła jest w sta-
nie podnieść temperaturę mieszaniny do wy-
maganych 350° C.

Mieszanina powietrza z naftalenem o tempe-
raturze 350° C przechodzi do pierwszej komory
katalitycznej 13a, posiadającej w swej części
górnej siatkę do zatrzymywania pyłu, a następ-
nie warstwę katalizatora w pastylkach o kilku
milimetrach średnicy. Przechodząc przez katali-
zator, część naftalenu przekształca się w bez-
wodnik ftalowy, a ciepło reakcji podnosi tem-
peraturę mieszaniny do około 410° C. Przed
przejęciem do następnej komory 13b, miesza-
ninę oziębia się do temperatury 350° C przez
wtryskiwanie wody rozpylonej w 14a za po-
mocą sprężonego powietrza doprowadzanego
z kompresora 7 przewodem 8a. Woda jest
wtryskiwana pompą 15 przewodem 16 — 16a.

Mieszanina reakcyjna przechodzi następnie
kolejno przez sześć konwertorów 13a do 13g.
Temperatura jej za każdym razem jest dopro-
wadzana do 350° C przez wtryskiwanie wody,
w podobny sposób w miejscach 14-b, -c, -d,
-e i f. Odpowiednie zawory są umieszczone
na przewodzie 16, a zawory powietrzne na
przewodzie 8 kompresora 7. Poszczególne prze-
wody do wody i powietrza, analogicznie do
6a i 8a nie zostały uwidocznione na rysunku,
żeby uniknąć przeładowania.

W tym wykonaniu liczba komór wynosi sied-
m, co daje rozpiętość temperatur między

wejściem i wyjściem każdej komory równą $\frac{350}{7} = 50^\circ \text{C}$. Co więcej, stosując regułę

rozmyślenia znajdujemy dla pierwszych sześciu komór objętości proporcjonalne do $L \frac{7}{6}$; $L \frac{6}{5}$; $L \frac{5}{4}$; $L \frac{4}{3}$; $L \frac{3}{2}$; 12, siódma komora mając objętość trzy razy większą od przedostatniej będzie mieć objętość odpowiadającą 3 L 2.

W tych komorach, objętości katalizatora (lub ciężary katalizatora, przyjmując że jest on jednorodny) są proporcjonalne do tych liczb.

W opisanym urządzeniu cała masa użytego katalizatora jest rzędu 1,5 tonny.

W przedstawionym wykonaniu, poszczególne konwertory są podobne do siebie, podczas gdy analogicznie jak na fig. 1, konwertory te mogłyby mieć przekrój stały i wysokość zmieniającą się stosownie do podanej wyżej zasady. Można również, jeśli oziębianie zewnętrzne jest bez znaczenia i jeśli jest duża liczba komór (wyżej wykazano, że w przypadku bezwodnika ftalowego liczba komór powinna wynosić osiemnaście), zastosować szereg komór o tej samej objętości i rozmieścić wewnątrz nich ilości katalizatora, odpowiadające podanej regule rozmieszczenia.

W ten sposób przeprowadzony proces katalizy, pozwala na wykorzystanie w przybliżeniu całości naftalenu, ulegającego przekształceniu w bezwodnik ftalowy z wydajnością bliską 95%.

Przedstawione urządzenie obejmuje, między innymi (nie zaznaczone na rysunku) filtr do wody i tablicę rozdzielczą oraz pomiarową, z różnymi aparatami do mierzenia temperatury, z wodomierzem do mierzenia ilości wtryskiwanej wody, jak również ze wspomnianymi zaworami do regulacji.

Po wyjściu z ostatniego konwertora, gorące gazy przechodzą przez wymiennik ciepła 11 w którym ogrzewają mieszaninę wyjściową, następnie wchodzi do zespołu komór kondensacyjnych 17, w którym przechodzą krętą drogą pomiędzy dwudziestoma kolejnymi przegrodami. Komory są ze zwykłej blachy, o podwójnej ścianie, oziębiane krążącym powietrzem, tłoczonym za pomocą czterech osiowych wentylatorów 18-a, -b, -c i -d. Gazy wchodzi do komór o temperaturze 150°C , a wychodzą o temperaturze 65°C , pozostawiając wytworzony bezwodnik ftalowy wraz z zanieczyszczeniami utworzonymi w reakcji, a mianowicie

naftochinonem, kwasem maleinowym itd. Zebrany bezwodnik ftalowy oczyszcza się przez destylację.

Po wyjściu z komory kondensacyjnej, powietrze zawierające jeszcze małą ilość bezwodnika ftalowego i naftochinonu przemywa się przez skrapianie zwykłą wodą w wieży 19 w której zostaje ono całkowicie uwolnione od unoszonych związków, po czym zostaje wydalone na zewnątrz. Wieżę przemywającą stanowi naczynie wysokości około 4 m, a urządzenie skrapiające obejmuje 64 dysz do wtryskiwania wody, zapewniających dobre rozpylenie.

Wodę z przemycania usuwa się. W rezultacie dobra wydajność katalizy otrzymywana w urządzeniu według wynalazku wiąże się ze skutecznym funkcjonowaniem komór kondensacyjnych, sprawiającym, że nie ma potrzeby odzyskiwania produktów zawartych w wodzie z przemycania, po wyjściu tej wody z cyklu produkcyjnego.

W aparaturze opisanej, oziębianie między dwoma kolejnymi komorami osiąga się jedynie za pomocą wtryskiwanej wody. Woda ta przechodząc w stan pary daje tę korzyść, że rozcieńcza mieszaninę i w konsekwencji, zmniejsza ryzyko eksplozji. Jednakże ten sposób chłodzenia połączony jest z drugiej strony z następującymi niedogodnościami.

Jakkolwiek reakcja jest bardzo egzotermiczna, nie regeneruje się wcale ciepła. Co więcej, jeśli po ostatniej komorze produkt utleniania ma być wydzielony przez kondensację, obecność znacznej ilości wody w mieszaninie może być kłopotliwa. W rezultacie, jeśli ilość pary wodnej zawartej w mieszaninie jest zbyt duża, nie można dostatecznie oziębować tej mieszaniny, bez skroplenia wody, zamiast żeby woda pozostawała w stanie pary suchej, pozwalającej na oddzielenie wprost produktu utleniania.

Na przykład, w szczególnym przypadku gdy, ilość wody wytworzonej w reakcji, pozwoliłaby na końcu reakcji, obniżyć temperaturę mieszaniny do około 35°C , w celu wydzielenia bezwodnika ftalowego, bez skroplenia wody, to gdy stosuje się jedynie wodę do oziębiania mieszaniny w trakcie reakcji, ilość wody zawartej w mieszaninie końcowej jest taka, że umożliwia obniżenie temperatury poniżej 60°C , bez skroplenia się wody. W temperaturze 60°C prężność pary bezwodnika ftalowego jest taka, że część produktu reakcji zostaje stracona.

Korzystne jest gdy co najmniej część oziębiania, między dwoma kolejnymi komorami do

katalizy osiąga się przez przeprowadzenie mieszaniny reagującej poprzez chłodzący wymiennik ciepły.

Wymiary tego wymiennika ciepłego powinny być takie, żeby osiągnięte oziębienie było zawsze trochę niedostateczne, tak żeby wystarczał mały odpowiednio wyregulowany dodatek wody, w celu doprowadzenia mieszaniny do żądanej temperatury.

Wymiennik ciepły posiada duży wymiar i umieszczony jest równolegle z bocznikiem w taki sposób, że w celu doprowadzenia do odpowiedniej temperatury mieszaniny wychodzącej z jednej komory i wchodzącej do następnej komory, wystarczy wyregulowanie ilości mieszaniny przechodzącej z jednej strony przez wymiennik, a z drugiej strony przez bocznik.

Przewód rurowy przedstawiony na fig. 3 składa się z części 21, przyłączonej do wyjścia z komory do katalizy i części 22 przyłączonej do wejścia do komory następnej. Między tymi dwoma częściami umieszczony jest oziębiający wymiennik ciepły 23, zbudowany na kształt kotła płomieniowego rurkowego z zewnętrznym płaszczem 24, zaopatrzonym w dziurkowane dna 25, w które są wpuszczone rurki 26, przez które przechodzi mieszanina.

Płaszcz 24 zawiera ciecz, na przykład olej mineralny, doprowadzany pompą 27.

Ciecz wychodzącą z płaszcza 24 przeprowadza się do wymiennika ciepłego 28, na przykład w celu ogrzania powietrza przeznaczonego do zmieszania z węglowodorem, który ma być utleniany. Po wyjściu z wymiennika 28 ciecz przeprowadza się do zbiornika 29, skąd jest pobierana pompą 27.

Wobec tego, że rozłożenie objętości użytkowych komór ma na celu wydzielanie się praktyczne takich samych ilości ciepła we wszystkich komorach, wszystkie wymienniki umieszczone między dwiema połączonymi komorami, mogą mieć takie same wymiary i mogą być umieszczone równolegle na głównym przewodzie 51, połączonym z pompą 27. Tak samo ich wyloty mogą być połączone równolegle przewodem 52 doprowadzającym do wymiennika 28. Pojemność kaloryczna tego wymiennika jest taka, że ilość ciepła, którą pobiera on od mieszaniny jest nieco mniejsza od ilości potrzebnej do doprowadzenia mieszaniny do temperatury odpowiedniej do wejścia do następnej komory. Uzupełnienie oziębienia zapewnia woda, którą się wtryskuje do mieszaniny za pomocą pierścieniowej dziurkowanej rury 30, zasilanej pod ciśnieniem przez prze-

wód 31. Ilość wody jest uzależniona od temperatury mieszaniny wychodzącej z wymiennika.

W wykonaniu przedstawionym na fig. 5, przewód 32 stanowiący połączenie dwóch kolejnych komór rozdziela się na dwie części 32a i 32b, z których pierwsza przechodzi przez oziębiający wymiennik ciepły 33, podczas gdy druga stanowi bocznik tego wymiennika. Zawory motylkowe 34 i 35 regulują przechodzenie mieszaniny poprzez każde z odłążeń 32a i 32b. Te zawory współdziałają z odpowiednimi rączkami 36 i 37 które są sterowane za pomocą sprzężenia 38 i serwomotory 39. Przesunięcie tego sprzężenia w kierunku strzałki F powoduje zamknięcie zaworu 34 i otwarcie zaworu 35. Serwomotor jest sterowany za pomocą pirometru 40 (oporowego, ogniwa termoelektrycznego itd.), poprzez wzmacniacz 41.

Gdy temperatura na poziomie pirometru 40 wzrasta zbyt wysoko, sprzężenie 38 przesuwają się w kierunku powodującym zamknięcie zaworu 35 i otwarcie zaworu 34 i odwrotnie.

Ponieważ ilość ładunku przechodząca przez odgałęzienie 32b jest mała, podczas gdy ilość przechodząca przez wymiennik 33 jest znacznie większa, bardzo małe zmiany w otwieraniu zaworu 35 wystarczają do znacznej zmiany przepływu w odgałęzieniu 32b, podczas gdy potrzebna jest znacznie większa zmiana w otwieraniu zaworu 34, w celu otrzymania zmiany przepływu w odgałęzieniu 32a. Dlatego też rączki 36 i 37 są korzystnie niejednakowe, żeby w chwili połączonego ruchu obu zaworów, przesunięcie kątowe zaworu 34 było większe od przesunięcia kątowego zaworu 35.

W postaci wykonania przedstawionej na fig. 6, komora do katalizy 13 posiada w swej części górnej katalizator 42, który zajmuje objętość odpowiadającą regule rozłożenia, a w części dolnej wymiennik ciepły 43. Ten wymiennik jak poprzedni posiada dwa dna 44 przez które przechodzą cienkie rurki 45, a przez środek szeroki przewód 46, który może być zamknięty za pomocą kłapy 47. To zamknięcie jest sterowane za pośrednictwem drążka 48, za pomocą serwomotoru 49, który jak poprzednio połączony jest z pirometrem 50, umieszczonym przy wylocie komory.

W tym przypadku, wskutek dużego oporu jaki napotyka ciecz przy przejściu przez cienkie rurki 45, wystarczy regulować otwarcie kłapy 47 w celu zmieniania ilości mieszaniny przechodzącej z jednej strony poprzez wymiennik, a z drugiej strony głównym przewodem 46.

W wykonaniu przedstawionym na fig. 7, komora 53 zawiera dwie przeciwstawne części w kształcie ściętego stożka 53a i 53c, połączone częścią cylindryczną 53b, która określa objętość 42 miejsca na katalizator. Wejście do części stożkowej 53a i wyjście z części stożkowej 53c mają takie same wymiary we wszystkich komorach. Na poziomie wejścia do 53a umieszczony jest iniektor do rozpylania wody, posiadający w dyszy 54 doprowadzenie wody 55 i doprowadzenie powietrza sprężonego 56, służącego do rozpylania wody.

Przy wyjściu za stożka 53c jest umieszczona chłodnica o szeregu rur 57, której wejście 58 i wyjście 59 są połączone za pomocą bocznika 60, zaopatrzonego w zawór regulujący 61.

Przewód wyjściowy 62 jest zakrzywiony do góry w taki sposób, że wznosi się do poziomu wejścia do następnej komory; między tym przewodem a dolną częścią komory jest umieszczony bocznik 63, zaopatrzony w zawór regulujący 64. Wreszcie zespół komór i przewodów jest okryty izolacją 65 w celu uniknięcia strat ciepła na zewnątrz i uniknięcia skutków zakłóceń w temperaturze otoczenia w regulacji temperatury wewnętrznej.

Podwyższenie temperatury przy wyjściu można uzyskać albo przez otwarcie bocznika do gazu 64, lub przez otwarcie bocznika 60, chłodnicy do cieczy i na odwrót.

Kalorie odzyskane przez chłodnice można wykorzystywać do stopienia otrzymanego produktu utleniania, jak również do destylacji w próżni tego produktu (na przykład bezwodnika ftalowego) w końcowym stadium oczyszczania tego produktu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób utleniania węglowodorów w mieszaninie z gazem zawierający tlen, utlenianie którego wydajność jest optymalna w określonych granicach temperatury T_i — T_s , za pomocą szeregu kolejnych coraz większych komór do katalizy, które zawierają coraz większe ilości katalizatorów, i przez które seryjnie przechodzi wspomniana mieszanina, przy czym przewody połączeniowe tych komór są zaopatrzone w urządzenia chłodzące, znamieny tym, że ilość a węglowodoru na jednostkę objętości mieszaniny dobiera się początkowo niższą od progu eksplozji tej mieszaniny, a liczbę

n kolejnych komór wybiera się co najwyżej równą mianownikowi ułamka $\frac{1}{n}$ wymienionej ilości a węglowodoru, która, utleniona w każdej komorze, podnosi temperaturę jednostki objętościowej mieszaniny z poziomu odpowiadającego dolnej granicy T_i temperatury, otrzymanej za pomocą urządzenia chłodzącego przy wejściu do tej komory, do blisko górnej granicy T_s temperatury przy czym objętość katalizatora zawartego w każdej z komór o zwiększającym się rozmiarze, z wyjątkiem ostatniej, wyprowadza się z objętości katalizatora w poprzedniej komorze mnożąc przez współczynnik, wynoszący 1,05—2,2 i zwiększający się początkowo powoli, a następnie coraz szybciej od jednej komory do następnej.

2. Sposób, według zastrz. 1, znamieny tym, że objętości katalizatorów, zawartych w kolejnych komorach od pierwszej do przedostatniej, gdy n oznacza liczbę komór, są proporcjonalnie do następujących wartości:

$$L \frac{n}{n-1}, L \frac{n-1}{n-2}, L \frac{n-2}{n-3} \dots \dots \dots$$

3. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że gdy n oznacza liczbę stosowanych komór, stosunek objętości katalizatora w drugiej komorze, do objętości katalizatora znajdującego się w pierwszej komorze równa się $\frac{2n-1}{2n-3}$ stosunek objętości katalizatora w trzeciej komorze, do objętości katalizatora w drugiej komorze równa się $\frac{2n-3}{2n-5}$ itd. aż do przedostatniej komory (n — 1), w której stosunek objętości katalizatora do objętości katalizatora w poprzedniej komorze wynosi około 1,70.

4. Sposób według zastrz. 2—3, znamieny tym, że w przypadku straty ciepła przez ściany komór, kolejne współczynniki mnożenia objętości katalizatora mnoży się przez współczynniki zwiększające się od 1 do około 1,33.
5. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że stosuje się objętość ostatniej komory trzykrotnie większą w porównaniu z objętością przedostatniej komory.
6. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że w celu zapewnienia chłodzenia między dwiema kolejnymi komorami, przepuszcza

się gazową mieszaninę poprzez chłodzący wymiennik ciepła o wydajności cieplnej mniejszej od ilości ciepła wydzielonego w poprzedniej komorze, po czym wtryskuje się do tej gazowej mieszaniny wodę w postaci ciekłej aby osiągnąć przez parowanie tej wody dodatkowe chłodzenie, doprowadzające mieszaninę do dolnej temperatury T_i .

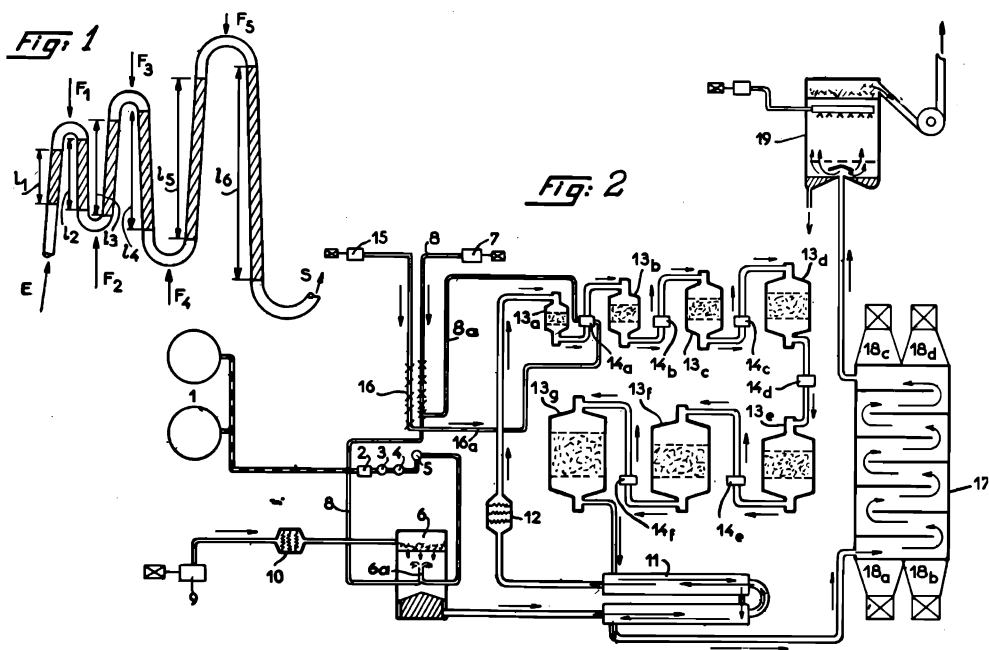
7. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że w celu zapewnienia chłodzenia między dwiema kolejnymi komorami przepuszcza się gazową mieszaninę poprzez wymiennik ciepła o wydajności cieplnej większej od

ilości ciepła wydzielonego w poprzedniej komorze, przy czym mogąca być regulowana część tej gazowej mieszaniny przechodzi bezpośrednio w wyższej temperaturze T_s z poprzedniej komory do komory następnej.

8. Sposób według zastrz. 6 i 7, znamienny tym, że mieszaninę gazową przepuszcza się przez wymienniki, zasilane równoległe przez to samo źródło cieczy chłodzącej.

Société d'Etudes de Techniques Industrielles Nouvelles

Zastępca: mgr Józef Kamiński,
rzecznik patentowy



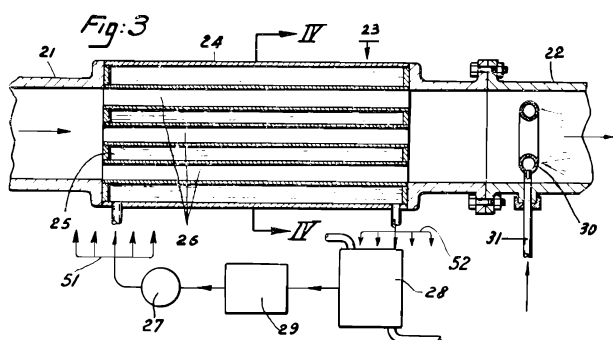


Fig. 4

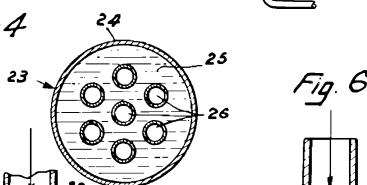


Fig. 5

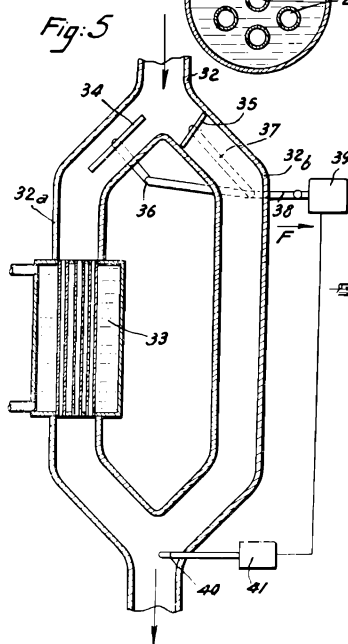


Fig. 6

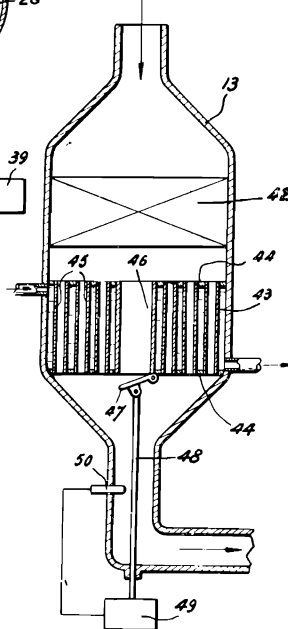


Fig. 7

