

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY

64384

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 22.XI.1968 (P 130 185)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 15.I.1972

Kl. 12 g, 4/02

MKP B 01 j, 4/02

UKD

Współtwórcy wynalazku: Henryk Cieszyński, Janusz Bereś, Hubert Pająk

Właściciel patentu: Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej, Blachownia Śląska
(Polska)

Urządzenie do badania procesów katalitycznych

1

Przedmiotem wynalazku jest urządzenie do badania procesów katalitycznych w układach niejednorodnych przebiegających w fazie gazowej lub ciekłej, w szerokim zakresie temperatur i ciśnień.

Procesy katalityczne w układach niejednorodnych jak na przykład procesy katalitycznego utleniania, redukcji, polimeryzacji charakteryzują się znacznym efektem cieplnym.

Zachowanie pełnej izotermiczności procesu, stanowiące niezbędny czynnik dla wyznaczenia aktywności katalizatorów i określenia kinetyki reakcji, przedstawia dużą trudność w badaniach laboratoryjnych.

Dotychczas badania tego typu prowadzone są najczęściej w przepływowych reaktorach rurowych, przy zastosowaniu różnych rozwiązań konstrukcyjnych, zwłaszcza w zakresie wymiany ciepła.

Znaczne różnice stężeń substratów i produktów reakcji, a także znaczne różnice temperatur wzdłuż wysokości warstwy katalizatora, będące wynikiem dużych efektów cieplnych, uniemożliwiają wyznaczenie równania kinetycznego reakcji w reaktorach tego typu.

Znacznie korzystniejsze rozwiązania stanowią pod tym względem tak zwane reaktory różniczkowe z układami przepływowo-cyrkulacyjnymi. Jednakże i one nie nadają się do badania większości procesów kontaktowych, z uwagi na stosowanie bardzo małych ilości katalizatora oraz wtórne reakcje produktów, zachodzące w układzie cyrkulacyjnym.

Znane jest także urządzenie metalowo-szklane do badania procesów katalitycznych, w którym katalizator

2

umieszczony jest w pojemnikach, zamocowanych w sposób stały na wirującej osi. Dzięki idealnemu wymieszaniu substratów, urządzenie zapewnia utrzymanie stałej temperatury oraz stałość stężenia reagentów w każdym punkcie złoża katalitycznego.

Opisane urządzenie nie umożliwia jednak badania procesów przebiegających w temperaturach powyżej 200°C, jak również przy zastosowaniu obniżonego, względnie podwyższonego ciśnienia. Jest ono ponadto bardzo skomplikowane pod względem konstrukcyjnym, zaś wymiana względnie uzupełnienie katalizatora jest bardzo uciążliwe i wymaga demontowania całego układu.

Celem wynalazku jest skonstruowanie urządzenia umożliwiającego prowadzenie badań procesów katalitycznych w szerokim zakresie temperatur i ciśnień, przy zachowaniu całkowitej równowagi stężeń mas i izotermiczności reakcji.

Istota urządzenia według wynalazku polega na zastosowaniu pojemników katalizatora, które można wprowadzać i wyjmować z reaktora przez odpowiednio skonstruowane zamknięcie. Pojemniki te zamocowane są na wirującej osi, połączonej z silnikiem elektrycznym poprzez system uszczelniający, zapewniający możliwość pracy w szerokim zakresie temperatur i ciśnień.

Urządzenie według wynalazku przedstawione na rysunku stanowi cylinder metalowy 1 wewnątrz którego zamontowany jest obrotowy wał 2. Szczelność między ścianą reaktora a wałem zapewnia dławik 3 posiadający chłodzenie wodne. Na wale przymocowane są skrzydeł-

ka 4 spełniające rolę mieszadła. Rozmieszczone są one symetrycznie na obwodzie wału, pod kątem 35–45° w stosunku do początku i końca osi wału. Między skrzydłami na wale zamocowane są symetrycznie cztery perforowane przegrody 5 z uchwytami 6, służącymi do osadzania w nich wymiennych pojemników 7.

Same pojemniki wykonane są z perforowanej blachy o średnicy otworków, np. od 1 do 3 mm. Na obwodzie wewnętrznym ściany reaktora przymocowane są trwale cztery turbulizatory 8. Stanowią one poprzeczne przegrody rozmieszczone symetrycznie na płaszczyźnie reaktora. Po stronie zewnętrznej reaktora znajduje się zamknięcie 9 przez które wprowadza się do wnętrza reaktora wyważone pojemniki z katalizatorem.

Po zewnętrznej stronie płaszcza cylindra znajduje się, na całej wysokości, elektryczne uzwojenie 10 grzejne, z możliwością regulacji temperatury.

W dolnej pokrywie reaktora znajduje się króciec 11 służący do doprowadzania reagentów, a w górnej pokrywie króciec 12 do odprowadzania produktów reakcji. Pomiar temperatury wewnątrz reaktora dokonywany jest za pomocą termoelementu 13.

Dzięki możliwości łatwej i szybkiej wymiany katalizatora, prostocie konstrukcji i łatwej obsłudze, reaktor według wynalazku nadaje się szczególnie do seryjnych badań porównawczych katalizatorów. Umożliwia także precyzyjne badania kinetyki procesów kontaktowych, przebiegających w temperaturze do 700°C, przy obniżonym względnie podwyższonym ciśnieniu. Do jego szczególnych zalet należy wyrównanie temperatur oraz stężeń substratów i produktów w całej objętości reaktora, a także szybka regulacja podstawowych parametrów procesu.

Przykład wykonania. Reaktor według wynalazku zbudowany jest ze stali kwasoodpornej i składa się z obudowy cylindrycznej, zamknięcia dolnego oraz zdejmowanej pokrywy górnej która przykręcona jest do reaktora 6-cioma śrubami. Pokrywa z częścią cylindryczną uszczelniana jest płytą azbestową. Na wewnętrznej części metalowego cylindra zamocowane są cztery turbulizatory w postaci płaskowników umieszczonych pod kątem 90° względem siebie. Turbulizatory mają na celu zwiększenie intensywności mieszania składników w czasie pracy. W pokrywie górnej znajduje się otwór zamknięty nakrętką metalową dla wprowadzania pojemników z katalizatorem, pochwa termopary przesuwnej oraz króciec wprowadzający surowiec z mieszalnika i przewód odprowadzający produkty reakcji.

Poprzez dolną pokrywę reaktora wprowadzony jest wał obrotowy umieszczony w środku układu. Na wale umieszczono zawieszenie zaopatrzone w mieszadło oraz wsporniki, w których umieszcza się pojemniki z katalizatorem. Zawieszenie wykonane jest z blachy perforowanej. Połączenie z wałem następuje przez założenie przetyczki. Szczelność aparatu zapewnia dławik chłodzony wodą.

Chłodnicę wykonano w postaci kanalików przechodzących przez dławnicę. Jako uszczelnienie dławika stosuje się teflon. Dławik wyposażony jest w łożysko ślizgowe wykonane z mosiądzu. Dla zapewnienia stabilności pracy urządzenia wał przeprowadzony jest przez obudowę łożyska, w której znajduje się łożysko ślizgowe. Łożysko utrzymywane jest w obudowie dwoma przeciwnakrętkami, które jednocześnie zabezpieczają reaktor przed prze-

suwaniem się wału reaktora w płaszczyźnie pionowej. Obudowa łożyska umocowana jest trzema wspornikami na dolnej pokrywie reaktora. Wał napędzany jest siłą obrotową silnika elektrycznego z którym połączony jest bezpośrednio sprzęgłem.

Do urządzenia według wynalazku substraty reakcji wprowadza się w sposób ciągły, bezpośrednio lub po uprzednim przeprowadzeniu ich w stan pary, do dolnej części reaktora. Dzięki burzliwej cyrkulacji wewnątrz reaktora wywołanej ruchem wirowym skrzydełek osadzonych pod kątem 35–45° na wale obracającym się z szybkością od 1300 do 2000 obrotów/minutę oraz umocowanym na wewnętrznej ścianie reaktora turbulizatorom, istnieje w całej objętości reaktora wyrównana temperatura oraz stężenie substratów i produktów.

Przeznaczony do badania aktywności katalizator, względnie katalizator, na którym bada się kinetykę reakcji kontaktowych przebiegających w fazie gazowej lub ciekłej, umieszczony jest w perforowanych pojemnikach o wielkości otworów od 1–3 mm. Katalizator uformowany jest w pastylki lub granulki o wielkości ziarna 3–5 mm. Pojemniki z katalizatorem dokładnie wyważone wprowadza się do reaktora otworem znajdującym się w górnej pokrywie i osadza kolejno w czterech uchwytach znajdujących się na perforowanych przegrodach osadzonych na wale.

Następnie po przepłukaniu gazem obojętnym ogrzewa się reaktor do temperatury wymaganej dla przebiegu badanego procesu oraz wprowadza w ruch wał, na którym znajdują się mieszadła i pojemniki z katalizatorem, odpowiednim dla badanego procesu. Substraty wprowadza się w sposób ciągły z szybkością uwarunkowaną kinetyką reakcji badanego procesu. Dzięki jednakowej temperaturze w całym układzie reakcji i burzliwej cyrkulacji wewnątrz reaktora wywołanej odpowiednią konstrukcją, reagenty stykają się wielokrotnie z wirującym złożem katalizatora. Warunki procesu są tak korzystne, że reakcja zachodzi natychmiast. Z górnej części reaktora odprowadza się w sposób ciągły produkty reakcji i poddaje bezpośrednio analizie.

Jeżeli otrzymane produkty są w fazie gazowej lub w postaci pary reaktor połączony jest bezpośrednio z chromatografem, na którym w sposób ciągły odczytuje się wyniki analizy.

Przykład. Do reaktora, przedstawionego schematycznie na rysunku wprowadzono cztery pojemniki, zawierające 14 ml katalizatora bizmutowo-molibdenowego, uformowanego w pastylki o średnicy 3 mm. Po sprawdzeniu szczelności rozpoczęto ogrzewanie reaktora, oraz uruchomiono silnik elektryczny, wprowadzający pojemniki z katalizatorem w ruch wirowy, z szybkością 1400 obrotów na minutę. Po około 30 minutach uzyskano w strefie reakcyjnej temperaturę 490°C i rozpoczęto dozowanie surowców, oraz odbiór produktów reakcji. W okresie 1 godziny wprowadzono 5,08 l gazu o składzie 17.7% C₃H₆, 17.1% O₂ i 65.1% N₂.

Produkty opuszczające reaktor przemyto wodą w kolumnie absorpcyjnej, uzyskując w ciągu godziny 4.07 l gazu o składzie: 11.5% C₃H₆, 3.4% CO₂ 1.4% O₂, 1.5% CO i 81.2% N₂. Równocześnie uzyskano 44.8 g wodnego absorbentu, zawierającego 1.53% akrylonitrylu, oraz 0.024% acetonitrylu. W absorbcie nie stwierdzono obecności cyjanowodoru, oraz akroleiny i aldehydu octowego. Uzyskane rezultaty oznaczają konwersję propyle-

nu równą 47.8% oraz selektywność do akrylonitrylu — 70.6%, do acetonitrylu — 9.9%, CO_2 — 10.7%, CO — 7.7%. Obliczenia bilansowe reakcji w stosunku do propylenu 99.5%, oraz tlenu 102.5%, wskazują na wysoką szczelność aparatury i przebieg procesu zgodny z założeniami teoretycznymi.

Zastrzeżenie patentowe

Urządzenie do badania procesów katalitycznych, **znamiennie tym**, że stanowi metalowy cylinder (1), wewnątrz którego zamontowany jest obrotowy wał (2), uszczelniony dławikiem (3) chłodzonym wodą, na którym to wale osadzone są pod kątem 35—45° w stosun-

ku do początku i końca osi wału skrzydełka (4), rozmieszczone na obwodzie wału, zaś między skrzydłami na wale zamocowane są symetrycznie cztery perforowane przegrody (5) z uchwytyami (6) na pojemniki (7) wykonane z blachy perforowanej, dodatkowo na obwodzie wewnętrznym ściany reaktora rozmieszczone są symetrycznie turbulizatory (8) i termoelement (13), zaś po zewnętrznej stronie reaktora na pokrywie górnej znajduje się zamknięcie (9), służące do wprowadzania wyważonych pojemników z katalizatorem, a na całej wysokości ściany reaktora nawinięte jest elektryczne uzwojenie (10) grzejne, przy czym króciec (11) służy do doprowadzania reagentów, a króciec (12) do odprowadzania produktów reakcji.

