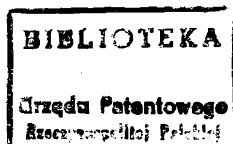


Warszawa, dnia 20 września 1952 r.

B01j 9/04



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 35058

Kl. 12 g, 4/01

Universal Oil Products Company

(Chicago, Illinois, Stany Zjednoczone Ameryki)

MKP B01j 9/04

Sposób przeprowadzania endotermicznych reakcji katalitycznych

Udzielono z mocą od dnia 10 stycznia 1948 r.

Pierwszeństwo: 30 stycznia 1939 r. (Stany Zjednoczone Ameryki)

Wynalazek dotyczy sposobu przeprowadzania endotermicznych reakcji katalitycznych związków organicznych, a zwłaszcza węglowodorów, poddawanych przemianie w postaci pary.

Znane sposoby katalitycznego traktowania par węglowodorowych polegały na tym, że pary związków organicznych przepuszcza się przez nieruchomą warstwę granulowanego katalizatora. Sposób według wynalazku natomiast polega na tym, że pary tych związków przeprowadza się przez rozdrobniony lub sproszkowany katalizator, dzięki czemu otrzymuje się znacznie większą powierzchnię zetknięcia z katalizatorem, a przez to znacznie podnosi jego skuteczność działania. Aczkolwiek wynalazek nadaje się głównie do przeprowadzania reakcji w fazie gazowej, można go jednak stosować z pewnymi modyfikacjami do przeprowadzania reakcji w fazach mieszanych albo w fazie ciekłej.

Sposób według wynalazku umożliwia regulowanie temperatury w strefie reakcyjnej bez

bezpośredniego ogrzewania tej strefy. Cel powyższy osiąga się używając katalizatora jako przenośnika ciepła, tak iż materiały reagujące otrzymują ciepło potrzebne do reakcji endotermicznej od katalizatora ogrzanego wstępnie do właściwej temperatury.

A zatem, biorąc ogólnie, wynalazek dotyczy sposobu przeprowadzania endotermicznych reakcji katalitycznych podczas przechodzenia związków organicznych przez strefę reakcyjną w obecności stałych katalizatorów, polegającego na tym, że katalizator w postaci rozdrobnionej ogrzewa się poza strefą reakcyjną do temperatury leżącej w temperaturze przemiany związków organicznych i przepuszcza reagujące pary lub cieczę wraz z tak ogrzanym katalizatorem przez strefę reakcyjną w ilości wystarczającej do dostarczenia ciepła w ilości potrzebnej do wywołania przemiany, przeprowadzając katalizator przez strefę reakcyjną i utrzymując organiczne związki w zetknięciu z katalizatorem

przez czas wystarczający do przeprowadzenia reakcji endotermicznej.

Sposób według wynalazku nadaje się zwłaszcza do katalitycznej przemiany gazowych i ciekłych frakcji węglowodorów, jak również poszczególnych węglowodorów, które parują bez rozkładu w warunkach do 550°C i 70 atm., np. do rozszczepiania stosunkowo ciężkich frakcji ropy naftowej w celu wytworzenia gazolin, do polepszania właściwości gazolin o stosunkowo niskiej wartości przeciwstukowej, do uwodorniania rozszczepiającego, np. odszczepiania wodoru od węglowodorów parafinowych w celu wytwarzania odpowiednich monoolefin, oraz do reakcji odwodorniania z wytwarzaniem pierścieni nienasyconych w celu wytwarzania związków pierścieniowych o charakterze częściowo nasyconym albo węglowodorów aromatycznych, do odwodorniania węglowodorów naftenowych oraz do odwodorniania i zamykania w pierścien węglowodorów olefinowych lub acetylenowych.

Do wymienionych reakcji można stosować najróżnorodniejsze katalizatory. Do reakcji rozszczepiania stosuje się takie katalizatory, które z uwagi na stopień rozdrobnienia i ciężar właściwy nadają się do przenoszenia w obiegu kołowym, np. krzemiany naturalne i sztuczne, glinki surowe i traktowane kwasami, lub ziemię okrzemkową. Na katalizatorach tych można osadzać różne metale, np. zredukowany nikiel albo inne metale o podobnej aktywności katalitycznej. Jako katalizatory odwodorniające stosuje się np. żelazo, nikiel, kobalt, platynowce, a zwłaszcza tlenki pierwiastków lewej kolumny grupy 4-tej, 5-tej i 6-tej układu okresowego pierwiastków, które stosuje się na stosunkowo obojętnych nośnikach tego samego rodzaju, jak przytoczone nośniki katalizatorów rozszczepiających. Powyższe katalizatory są również skuteczne przy wytwarzaniu cyklicznych związków ze związków alifatycznych.

W sposobie według wynalazku stosować można cząstki katalizatora o rozmiarach w granicach od 5 do $200\ \mu$. Stopień rozdrobnienia ziaren katalizatorów posiada również wpływ na przebieg reakcji, ponieważ zwęglone substancje tworzące się w wyniku reakcji ubocznych posiadają często charakter smół lub substancji lepkich i w przypadku stosowania zbyt drobnych ziaren w grubej warstwie ziarna te zlepiają się i znacznie zwiększają opór przepływającemu strumieniowi par. W grę wchodzi dwa sprzeczne czynniki, mianowicie stosowanie bardziej rozdrobnionego katalizatora o możliwie dużej po-

wierzchni przy danej wadze oraz ograniczenie stopnia rozdrobnienia ziaren katalizatora w celu uniknięcia wzrostu ciśnienia w warstwie katalizatora i wyeliminowania skłonności do zlepiania się cząstek, z wytworzeniem kanałów i oporu w przepływie.

Do wykonywania sposobu według wynalazku stosuje się różnego rodzaju urządzenia. Rodzaj urządzenia zależy od wielu czynników, a mianowicie od rodzaju reakcji, rodzaju katalizatora, temperatury, ciśnienia oraz czasu zetknięcia, od ilości osadów węgla tworzących się w czasie reakcji oraz od odporności metali zastosowanych jako tworzywa do wyrobu aparatury.

Rysunek przedstawia urządzenie do wykonywania sposobu według wynalazku.

Przewodem 1 doprowadza się parę lub ciecz traktowaną w obecności katalizatorów, np. ogrzane pary węglowodorów poddawane rozszczepianiu. Podczas przechodzenia pary lub cieczy przewodem 1 doprowadza się sproszkowany katalizator przewodem 12 zaopatrzonym w przenośnik ślimakowy 13. Regulując stosunek strumieni materiałów reakcyjnych i katalizatora osiąga się warunki prowadzące do żądanych wyników. Po przejściu przez strefę reakcyjną 2 produkty reakcji wchodzi do rozdzielacza 3 dowolnego typu, np. rozdzielacza cyklonowego, wytwarzającego wiry powodujące oddzielenie się cząstek katalizatora dzięki sile odśrodkowej, albo rozdzielacza elektrycznego. W celu obniżenia temperatury produktów przemiany do temperatury poniżej temperatury reakcyjnej przewidziana jest chłodnica 4 służąca do chłodzenia produktów i zatrzymywania reakcji w dowolnym okresie. Cylinder 5 połączony w górze z oddzielaczem i otwarty na dnie stanowi przegrodę skierowującą wprowadzane produkty reakcji w dół i powodującą skuteczniejsze rozdzielanie, tak iż produkty reakcji, które odprowadza się do frakcjonowania albo innego celu przewodem 6, nie porywają ze sobą do góry cząstek katalizatora. Sproszkowany katalizator osadza się w miejscu 7 na dnie rozdzielacza i przechodzi przewodem 8 do przewodu 12, z którego doprowadza się go z powrotem, jak już wspomniano, do strefy reakcyjnej. Przewód 12 jest zaopatrzony w ślimacznicę 13 osadzoną na wale 11 poruszonym silnikiem 10. W celu uniknięcia zwęglania osadów na cząstkach katalizatora podczas powrotu do strefy reakcyjnej, stosuje się dodatkowo przenośnik w postaci gazu obojętnego doprowadzanego stałym strumieniem przewodem 9. W celu doprowadzenia sproszkowanego

katalizatora ponownie do temperatury optymalnej służy ogrzewacz 14 zaopatrzony w przewód doprowadzający 15 i odprowadzający 16 do doprowadzenia i odprowadzenia czynnika grzejnego.

Stosunek ilości katalizatora do pary dobiera się taki, aby pojemność cieplna katalizatora odpowiadała pojemności cieplnej pary. Katalizator ogrzewa się wstępnie albo oziębia wstępnie do temperatury pożądanej, o ile jego temperatura jest zbyt wysoka, przy czym materiał traktowany doprowadza się oddzielnie do żądanej temperatury reakcji i następnie miesza w odpowiednim stosunku z katalizatorem za pomocą dyszy, ślimaka albo innego urządzenia. Jako naczynie reakcyjne służy węzownica, wiązka rur lub jedno duże naczynie. Duża pojemność cieplna katalizatora działa jako zasobnik ciepła, tak iż ciepło reakcji nie wpływa w sposób widoczny na zmianę temperatury. Przewodzenie ciepła przez ściany naczyń reakcyjnych nie jest przeto konieczne, co pozwala na stosowanie rur o dużej średnicy albo naczyń o dużej średnicy. Mieszanie gazu i katalizatora opuszczającą naczynie reakcyjne rozdziela się, jak wspomniano, za pomocą urządzenia elektrostatycznego, cyklonowego lub innego znanego sposobu. Tak odzyskany katalizator zostaje zawracany, przy czym w celu zachowania ciepła cząstek tego katalizatora stosuje się odpowiednio rozmieszczone i izolowane rozdzielacze oraz przewody zawracające. Można na przykład zastosować rozdzielacz cyklonowy, tak umieszczony w przestrzeni reakcyjnej, iż jego wylot dla par stanowi wylot przestrzeni reakcyjnej, podczas gdy osobny przewód zwrotny rozdzielacza przenosi oddzielny katalizator, zawracając go bezpośrednio do reakcji. Gazy uchodzące poddaje się dowolnym innym przeróbkom, o ile to pożądane.

Przykład. Katalityczne odwodornienie butanu przeprowadzono w obecności katalizatora glinowo-chromowego, w temperaturze około 575°C , z prędkością 2000 objętości gazu na godzinę na objętość przestrzeni reakcyjnej (mierząc w temperaturze $15,6^{\circ}\text{C}$ i pod ciśnieniem atmosferycznym) przy przemianie 33,3 % w jednym obiegu. U wlotu do przestrzeni reakcyjnej zmieszano butan o temperaturze 564°C z katalizatorem o temperaturze 602°C . Strefa reakcyjna składała się z bębna o średnicy około 1,83 m i wysokości 9,15 m, tak iż prędkość liniowa gazu wynosiła 915 metrów na godzinę, przy spadku ciśnienia 1,27 cm słupa wody. Stosując nieruchomą warstwę katalizatora w celu porównaw-

czym trzeba było z uwagi na temperaturę i spadek ciśnienia stosować rury 3,05 m długie o średnicy 6,67 cm, przy czym okazało się, iż potrzeba 2000 takich rur w procesie ciągłym, aby uzyskać żadaną wydajność. W związku z konieczną regeneracją trzeba było użyć 3000 — 6000 rur, napotykając na liczne trudności w konstrukcji i ogrzewaniu.

W przykładzie według wynalazku utrzymywano zawartość sproszkowanego katalizatora wynoszącą 10,75 kg na 1 m^3 par stosując cyklację 22,680 kg na minutę oraz całkowitą pojemność cieplną około 3780 dużych kalorii na stopień i na minutę. Całkowita pojemność cieplna butanu wynosi 505 dużych kalorii na 1 stopień na minutę, a całkowite ciepło potrzebne do reakcji powodowało wzrost temperatury do $38,9^{\circ}\text{C}$.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób przeprowadzania endotermicznych reakcji katalitycznych ze związkami organicznymi, przechodzącymi w stanie ciekłym lub gazowym przez strefę reakcyjną w obecności katalizatorów stałych, znamieny tym, że sproszkowany katalizator stały ogrzewa się poza strefą reakcyjną przynajmniej do temperatury przemiany związków organicznych, wprowadza tak ogrzany katalizator razem z parami związków organicznych do strefy reakcyjnej, przy czym katalizator stosuje się w takiej ilości, aby zawarte w nim ciepło wystarczało do wywołania reakcji endotermicznej, utrzymuje w niej traktowane związki organiczne w obecności katalizatora w ciągu czasu wystarczającego do osiągnięcia pożądanej przemiany, po czym katalizator oddziela się od lotnych produktów reakcji, ogrzewa go do temperatury pierwotnej, jaką posiadał przed wprowadzeniem do strefy reakcyjnej i wprowadza ponownie do tej strefy reakcyjnej, utrzymując w niej stałą temperaturę przemiany.
2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że do strefy reakcyjnej wprowadza się strumień organicznych materiałów ogrzanych wstępnie do temperatury niższej od temperatury ogrzanego katalizatora.
3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamieny tym, że ogrzany katalizator wprowadza się do strefy reakcyjnej za pomocą strumienia związków organicznych poddawanych przemianie.

4. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że wprowadza się do strefy reakcyjnej strumień par węglowodorów i prowadzi wspomniane węglowodory przez tę strefę w kierunku z dołu do góry poprzez przestrzeń reakcyjną i utrzymuje w niej podczas reakcji zawieszane w parach węglowodorów cząstki katalizatora w bezwładnym ruchu wskutek

unoszącego działania wymienionego strumienia par.

5. Sposób według zastrz. 1—4, znamienny tym, że jako związki organiczne stosuje się węglowodory alifatyczne.

Universal Oil Products Company
Zastępca: Kolegium Rzeczników Patentowych

