



Patent dodatkowy  
do patentu nr \_\_\_\_\_

Zgłoszono: 14.08.1973 (P. 164669)

Pierwszeństwo \_\_\_\_\_

Zgłoszenie ogłoszono: 01.03.1975

Opis patentowy opublikowano: 15.09.1977

MKP B01j 1/00

Int. Cl.<sup>2</sup> B01J 1/00

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego  
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórca wynalazku: \_\_\_\_\_

Uprawniony z patentu: Otdelenie Ordena Lenina Instituta Chemiceskoy  
Fiziki Akademii Nauk SSRR, Cernogolovka  
(Związek Socjalistycznych Republik Radzieckich)

**Sposób prowadzenia w fazie ciekłej,  
ciągłych procesów z zawieszonym katalizatorem  
i urządzenie do prowadzenia w fazie ciekłej,  
ciągłych procesów z zawieszonym katalizatorem**

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób prowadzenia w fazie ciekłej, ciągłych procesów z zawieszonym katalizatorem i urządzenie do stosowania tego sposobu w procesach katalitycznych.

Znany jest sposób prowadzenia w fazie ciekłej, ciągłych procesów z zawieszonym katalizatorem, stosowany w urządzeniu zawierającym naczynia dla reakcji chemicznej z mieszalnikiem, połączone z komorą osadową służącą do oddzielania katalizatora od produktów reakcji. Połączenie naczynia reakcji z komorą osadową, wykonane jest za pomocą przewodu przelewowego oraz przewodu pochylego, służącego do powrotnego, grawitacyjnego spływania katalizatora z komory osadowej.

W znanym sposobie prowadzenia w fazie ciekłej, ciągłego procesu z zawieszonym katalizatorem mieszanina reakcyjna podawana jest do naczynia reakcji, w którym obecny jest drobnoziarnisty katalizator i jest intensywnie z nim mieszana. Ciekłe produkty reakcji z zawieszonymi cząstkami katalizatora, przewodem przelewowym przechodzą do komory osadowej, gdzie pod wpływem siły ciężkości następuje osiadanie katalizatora i oddzielenie od fazy ciekłej. Osiadły katalizator стежа się w dolnej części komory osadowej i spływa grawitacyjnie z powrotem, pochylonym przewodem na naczynia reakcji.

Wadą tego sposobu oraz urządzenia do jego stosowania jest mała efektywność oddzielania katalizatora od produktów reakcji z powodu małej siły napędowej procesu rozdzielania, uwarunkowanej

2

tylko różnicą ciężarów właściwych fazy stałej i ciekłej, wąski zakres roboczych stężeń katalizatora, w mieszaniu reakcyjnej, uwarunkowany brakiem możliwości uzyskania, zarówno dużych stężeń drobnoziarnistego katalizatora, z powodu zatykania się przewodów, którymi katalizator spływa z powrotem do strefy reakcji do naczynia, w którym przebiega reakcja, jak i małych stężeń z powodu osiadania katalizatora na ściankach komory osadowej i przewodów, brak możliwości stosowania katalizatora w postaci pyłu, z powodu jego osiadania i trudności transportowania go z naczynia reakcji do komory osadowej i odwrotnie, a także brak możliwości prowadzenia procesów podczas wrzenia mieszaniny reakcyjnej lub podczas bulgotania gazowych komponentów reakcji, z powodu istnienia powstających przy tym zaburzających strumieni w komorze osadowej. Komora osadowa tego urządzenia musi mieć dużą objętość, zwłaszcza w tych przypadkach, gdy ciężar właściwy katalizatora mało różni się od ciężaru właściwego mieszaniny reakcyjnej.

Zadanie wynalazku polega na opracowaniu takiego sposobu prowadzenia w fazie ciekłej ciągłych procesów z katalizatorem i urządzenia do jego stosowania, które zapewniłyby możliwość prowadzenia procesów katalitycznych bez unoszenia z naczynia reakcyjnego cząstek katalizatora i zapewniłyby możliwość pracy w szerokim zakresie stężeń ciężarów właściwych i wymiarów cząstek katalizatora, a także podczas wrzenia mieszaniny reakcyjnej lub

podczas bulgotania gazowych komponentów reakcji.

Postawione zadanie zgodnie z wynalazkiem zostało rozwiązane dzięki temu, że część mieszaniny reakcyjnej z katalizatorem wprowadza się w ciągły ruch w obwodzie obiegowym i oddziela się produkty reakcji od katalizatora, przez wyprowadzenie strumienia produktów reakcji pod kątem  $90-180^\circ$  w stosunku do osi ruchu obiegającego strumienia w obwodzie obiegowym, z prędkością istotnie mniejszą niż prędkość strumienia w obwodzie obiegowym.

W urządzeniu do stosowania opisanego sposobu, składającym się z naczynia reakcji zaopatrzonego w środki do doprowadzania reagentów, a także do oddzielania produktów reakcji od katalizatora i wyprowadzania ich z urządzenia, według wynalazku, środkami do oddzielania produktów reakcji od katalizatora i wyprowadzania ich z urządzenia jest recyrkulacyjny przewód, wykonany z dwóch króćców, z których każdy jednym końcem podłączony jest do naczynia reakcji, a ich drugie końce hermetycznie połączone są ze sobą w taki sposób, że koniec jednego króćca częściowo objęty jest przez koniec drugiego króćca, a do przestrzeni zamkniętej między ściankami króćców, podłączony jest króciec odprowadzający produkty reakcji. Odcinek wzajemnego działania króćców można usytuować pionowo, a obejmujący odcinek króćca może mieć kształt rozszerzającego się ku górze osadnika.

Zalety sposobu prowadzenia w fazie ciekłej ciągłych procesów z zawieszonym katalizatorem i urządzenia do jego stosowania, według wynalazku polegają na wysokiej efektywności oddzielania katalizatora od produktów reakcji, w wyniku dużej siły napędowej procesu rozdzielania uwarunkowanej działaniem siły bezwładności, na możliwości prowadzenia procesów w szerokim zakresie roboczych stężeń katalizatora (od 0,1 do 500 g/l) w wyniku spowodowania intensywnego, wymuszonego ruchu zawiesziny między naczyniem reakcji i środkami do oddzielania katalizatora od produktów reakcji, na możliwości prowadzenia procesów z zastosowaniem katalizatorów w postaci pyłków (na przykład Pt według Adamsa lub Ni według Raney'a) w wyniku wyeliminowania martwych stref, na możliwości prowadzenia procesów podczas wrzenia mieszaniny reakcyjnej i bulgotania gazowych komponentów w wyniku małego wpływu strumieni zaburzających na proces oddzielania katalizatora od produktów reakcji, jak również na wyeliminowaniu komory osadowej (ewentualnie komora ta może mieć małą objętość) przy stosowaniu katalizatorów o szerokim składzie frakcyjnym, dzięki wysokiej efektywności oddzielania katalizatora od produktów reakcji.

Wynalazek bliżej jest objaśniony w przykładzie wykonania na załączonym rysunku, na którym fig. 1 przedstawia urządzenie do stosowania sposobu według wynalazku, w przekroju podłużnym, a fig. 2 — odmianę do stosowania tego sposobu, również w przekroju podłużnym.

Urządzenie uwidocznione na fig. 1 zawiera naczynie reakcyjne 1 zaopatrzone w mieszalnik 2 z napędem (na rysunku nie uwidocznionym) i w środki do doprowadzania reagentów, stanowiące króćce 3

oraz w środki do oddzielania produktów reakcji od katalizatora i odprowadzenia ich z urządzenia.

Środki do oddzielania produktów reakcji od katalizatora i odprowadzania ich z urządzenia, stanowi podłączony obydwoma końcami do naczynia 1 reakcji recyrkulacyjny przewód 4, do którego wstawiany jest odcinek przewodu 5 o mniejszej średnicy, zaopatrzonego w króciec 6 odprowadzający produkty reakcji z urządzenia. Dla zapewnienia obiegu zawiesziny w recyrkulacyjnym przewodzie 4, do przewodu tego wbudowana jest pompa 7. Otwarty koniec przewodu 5 umieszczony jest w recyrkulacyjnym przewodzie 4 w taki sposób, że strumień krążący w recyrkulacyjnym przewodzie 4 zawraca na wejściu do przewodu 5 i zmienia kierunek o  $180^\circ$  (kierunek strumienia pokazano na rysunku strzałkami).

Odmiana wykonania urządzenia przedstawiona jest na fig. 2, zawiera naczynie 8 reakcji zaopatrzone w mieszalnik 9 i w środki do doprowadzania reagentów w postaci króćców 10 i 11 oraz króćców 12 do odprowadzania nadmiaru reagentów, a także w środki do oddzielania produktów reakcji od katalizatora i odprowadzania ich z urządzenia.

Środki do oddzielania produktów reakcji od katalizatora i odprowadzania ich z urządzenia stanowi recyrkulacyjny przewód wykonany z górnego króćca 13 i dolnego króćca 14, z których każdy jednym końcem podłączony jest do naczynia reakcji 8. Drugie końce króćców 13 i 14, hermetycznie są ze sobą połączone w taki sposób, że koniec króćca 13 częściowo objęty jest z zewnątrz przez koniec króćca 14. Do zamkniętej między ściankami króćców 13 i 14 przestrzeni 15 podłączony jest króciec 16 odprowadzający produkty reakcji. Odcinek połączenia króćców 13 i 14 może być usytuowany pionowo, a obejmujący odcinek króćca 14 może mieć kształt rozszerzającego się ku górze osadnika 17. Podczas prowadzenia katalitycznych procesów w obecności gazowych komponentów reakcji, korzystnie jest doprowadzać gaz do naczynia 8 reakcji pod siatką 18, powodującą rozbięcie strumienia gazowego i znajdującą się w dolnej części naczynia 8, a na króćcu 13 zainstalować separator 19 gazu. Na odcinku króćca 13 lub króćca 14 można umieścić elementy do doprowadzania lub odprowadzania ciepła do strumienia obiegającej cieczy (na rysunku nie pokazano). W takie elementy może być również wyposażone naczynie reakcji 8 oraz osadnik 17. Elementami takimi może być na przykład podwójny płaszcz tych naczyń. Separator 19 gazu i przestrzeń 15 zamknięta między ściankami króćców 13 i 14, mogą mieć urządzenia 22 do utrzymania ustalonego ciśnienia. Najkorzystniej jest górny króciec 13 podłączyć do bocznej powierzchni naczynia 8 reakcji, a dolny koniec 14 do dna naczynia 8. W tym przypadku mieszające urządzenie 9 zapewnia obieg zawiesziny z naczynia 8 przez górny króciec 13 i dalej przez dolny króciec 14 i naczynie 8 jak pokazano na fig. 2 strzałkami.

Sposób prowadzenia w fazie ciekłej ciągłych procesów z zawieszonym katalizatorem wykonywany jest następująco.

Wyjściowe komponenty podaje się w sposób ciągły przez króćce 3 (fig. 1) naczynia 1, w którym obecny jest katalizator i gdzie miesza się miesza-

ninę reakcyjną z katalizatorem mieszalnikiem 2. Za pomocą pompy 7 część mieszaniny reakcyjnej wprowadza się w ciągły ruch w recyrkulacyjnym przewodzie 4. Niewielka część mieszaniny reakcyjnej przechodzi z recyrkulacyjnego przewodu 4 do dolnego przekroju przewodu 5 pod kątem  $180^\circ$  w stosunku do osi ruchu strumienia zawiesziny obiegającego recyrkulacyjny przewód 4. Dzięki bezwładnemu ruchowi cząstek katalizatora, następuje w obiegowej cieczy ich oddzielenie od produktów reakcji odprowadzanych z urządzenia przez przewód 5 i króciec 6, z prędkością istotnie mniejszą niż prędkość strumienia w obwodzie obiegowym.

W urządzeniu przedstawionym na fig. 2, sposób według wynalazku wykonywany jest następująco. Wyjściowe komponenty podaje się przez króćce 10 i 11 do naczynia reakcji 8, gdzie przebiega reakcja w obecności zawieszonego katalizatora. Część mieszaniny reakcyjnej z katalizatorem, w sposób ciągły obiega króćce 13 i 14 (kierunek obiegu pokazano strzałkami). Dzięki ciągłemu, wymuszonemu ruchowi mieszaniny reakcyjnej z zawieszonym katalizatorem, w obwodzie obiegowym staje się możliwe prowadzenie procesów z katalizatorem w postaci pyłu, a także w szerokim zakresie roboczym stężeń katalizatora (od 0,1 do 500 g/l) wobec niewystępowania martwych stref, wyeliminowania ewentualności zatykania się przewodów i osiadania katalizatora na ściankach króćców i przewodów. Oddzielenie produktów reakcji od katalizatora, następuje przez wyprowadzenie strumienia produktów reakcji pod kątem  $90-180^\circ$  w stosunku do osi ruchu obiegającego strumienia przez króciec 16, z prędkością istotnie mniejszą niż prędkość obiegającego strumienia. Ostatni warunek spełnia się przez dobór przekrojów przepływowych recyrkulacyjnego przewodu i króćca 16, a także natężenia przepływu przez te przekroje. W wyniku przyśpieszenia cząstek katalizatora, trajektoria ich ruchu kosztem działania siły bezwładności nie pokrywa się z trajektorią ruchu wyprowadzanego strumienia produktów reakcji i następuje oddzielenie wyprowadzanego strumienia produktów reakcji od katalizatora.

Zaletą, wynikającą z wymienionej właściwości sposobu według wynalazku, jest duża siła napędowa procesu rozdzielania, uwarunkowana działaniem siły bezwładności, co pozwala na zapewnienie wysokiej efektywności oddzielania produktów reakcji od katalizatora przy prowadzeniu procesów podczas wrzenia mieszaniny reakcyjnej i bulgotaniu gazowych komponentów reakcji, z powodu małego wpływu zaburzających strumieni na proces rozdzielania faz stałej i ciekłej. Poza tym, nawet w przypadku, gdy ciężar właściwy katalizatora mało różni się od ciężaru właściwego mieszaniny reakcyjnej, osadnik dla zawiesziny albo wogóle nie jest potrzebny, albo jego objętość jest niewielka (na przykład podczas pracy z katalizatorami mającymi szeroki skład frakcyjny).

Podczas pracy z katalizatorem mającym szeroki skład frakcyjny, a także przy prowadzeniu procesów podczas wrzenia cieczy lub bulgotania gazowych komponentów reakcji, korzystnie jest sposób prowadzenia ciągłych, ciekłofazowych procesów

z zawieszonym katalizatorem wykonywać jak następuje.

Wyjściowe, ciekłe komponenty reakcji podaje się w sposób ciągły przez króciec 10, a gazowe przez króćce 11 do dolnej części naczynia reakcji 8 pod siatką 18, powodującą rozbicie strumienia gazu. Nadmiar gazów wyprowadzany jest przez króciec 12. Mieszaninę reakcyjną i zawieszony katalizator miesza się intensywnie mieszalnikiem 9. Część mieszaniny reakcyjnej z zawieszonym katalizatorem z naczynia reakcji 1, przechodzi przez separator 19 gazu przeznaczony do wyodrębnienia gazowego komponenta ze strumienia obiegającej cieczy, do króćca 13 i dalej przez króciec 14 powraca do naczynia 8. Podczas ciągłego podawania wyjściowych komponentów, niewielka część obiegającej cieczy wyprowadzana jest do przestrzeni 15 pod kątem  $90-180^\circ$  w stosunku do osi ruchu obiegającego strumienia (kąt wejścia określa się wzajemnym usytuowaniem króćców 13 i 14). Trajektorie ruchu cząstek katalizatora, w wyniku działania siły bezwładności nie pokrywa się przy tym z trajektorią ruchu strumienia wyprowadzanej do przestrzeni 15 cieczy i produkty reakcji oddzielają się od podstawowej masy katalizatora. W celu wyeliminowania przeszkoku katalizatora, który może być uwarunkowany, zarówno występowaniem frakcji trudnych do oddzielenia przy szerokim składzie frakcyjnym katalizatora, jak i oddziaływaniem zaburzających strumieni, na przykład podczas wrzenia mieszaniny reakcyjnej lub przeszkoku pęcherzyków gazu do przestrzeni 15, obejmującej część króćca 14 spełnia rolę osadnika. Wtedy katalizator osiada na stożkowej podstawie osadnika 17, jest zabierany przez obiegający strumień zawiesziny i wraca do naczynia 8. Sposób prowadzenia ciągłych, ciekłofazowych procesów z zawieszonym katalizatorem według wynalazku jest dodatkowo objaśniony na następujących przykładach.

Przykład 1. W urządzeniu przedstawionym na fig. 2 prowadzi się w fazie ciekłej ciągły proces uwodorniania n-chloromafitalenu, cząsteczkowym wodorem przy normalnym ciśnieniu i w temperaturze  $40^\circ\text{C}$  w spirytusowym roztworze w obecności pylastej platynowej czerni o wymiarach cząstek 2-10 mikronów i stężeniu katalizatora 0,2 g/l. Część mieszaniny reakcyjnej w sposób ciągły obiega obwód obiegowy z prędkością 5-8 m/sek. Wyprowadzenie strumienia produktu reakcji n-chloroaniliny następowało pod kątem  $90-180^\circ$ , w stosunku do osi ruchu obiegającego strumienia ze średnią prędkością odpływu około 0,1 cm/sek. Podczas 200 godzin ciągłej pracy urządzenia, wynoszenie katalizatora praktycznie nie występowało.

Przykład 2. W warunkach analogicznych do przykładu 1, wykonuje się w fazie ciekłej ciągły katalityczny proces uwodornienia n-nitrofenolu cząsteczkowym wodorem w obecności katalizatora na aktywowanym węglu o wymiarach cząstek 100-140 mikronów i stężeniu katalizatora 60-75 g/l. Podczas 600 godzin ciągłej pracy urządzenia, wynoszenie katalizatora wynosiło 1% ciężaru.

Przykład 3. Prowadzi się ciągły katalityczny proces (eteryfikacji) esteryfikacji glikolu dwuetylenowego kwasem izomastowym w obecności drobnoziar-

nistej żywicy. Wymiar cząstek do 300 mikronów, stężenie katalizatora 200 g/l. Wyprowadzenie produktów reakcji było analogiczne do opisanego w przykładzie 1. Podczas 400 godzin ciągłej pracy urządzenia wynoszenie katalizatora, wynosiło 3% ciężaru wprowadzanego katalizatora.

#### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób prowadzenia w fazie ciekłej ciągłych procesów z zawieszonym katalizatorem, przez katalizę kontaktową w urządzeniu z mieszalnikami i przez kolejnie oddzielenie produktów reakcji od katalizatora, **znamienny tym**, że część mieszaniny reakcyjnej z katalizatorem wprowadza się w ciągły ruch w obwodzie obiegowym i oddziela się produkty reakcji od katalizatora przez wyprowadzenie strumienia produktów reakcji pod kątem 90—180° w stosunku do osi ruchu strumienia w obwodzie obiegowym, z prędkością istotnie mniejszą niż prędkość strumienia w obwodzie obiegowym.

2. Urządzenie do prowadzenia w fazie ciekłej ciągłych procesów z zawieszonym katalizatorem zawierające naczynie reakcyjne z mieszalnikami, zaopatrzone w środki do doprowadzania reagentów, a także do oddzielania produktów reakcji i wyprowadzania ich z urządzenia, **znamienne tym**, że środki do oddzielania produktów reakcji od katalizatora i wyprowadzania ich z urządzenia mają postać recykulacyjnego przewodu (4) wykonanego z dwóch króćców, z których każdy, jednym końcem podłączony jest do naczynia reakcji (1), a drugie ich końce hermetycznie połączone są ze sobą w taki sposób, że koniec jednego króćca częściowo objęty jest z zewnątrz przez koniec drugiego króćca, a do przestrzeni zamkniętej między ściankami króćców podłączony jest króciec (6) odprowadzający produkty reakcji.

3. Urządzenie według zastrz. 2, **znamienne tym**, że odcinek wzajemnego połączenia króćców usytuowany jest pionowo, a obejmujący odcinek króćca ma postać osadnika rozszerzającego się ku górze.

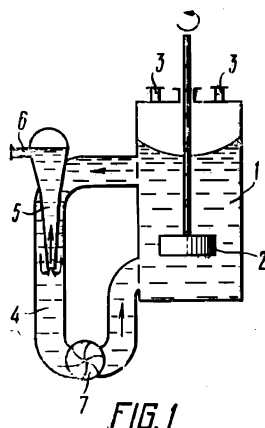


FIG. 1

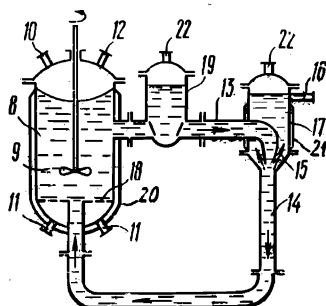


FIG. 2