



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ **OPIS PATENTOWY**

Nr 46723

Kl. 12 g, 4/01
Kl. internat. B 01 j

9/06

Zakłady Chemiczne „Oświęcim“ *)

Oświęcim, Polska

Sposób prowadzenia reakcji katalitycznych

Patent trwa od dnia 9 listopada 1960 r.

W wielu przypadkach reakcji katalitycznych aktywność katalizatora stopniowo maleje, przy czym równocześnie zmniejsza się szybkość reakcji. W procesach przemysłowych jest na ogół pożądane utrzymanie stałej szybkości reakcji. Gdy katalizator stopniowo traci aktywność, można osiągnąć stałą szybkość reakcji drogą stopniowego podwyższania temperatury reakcji. Przy procesach egzotermicznych podwyższa się temperaturę przez zmniejszanie odbioru ciepła od układu reakcyjnego. Znane są sposoby odbierania ciepła reakcji chemicznych, zwłaszcza ciepła wydzielającego się na katalizatorze stacjonarnym, polegające na umieszczeniu komory reakcyjnej w przepływowym wymienniku ciepła, którego przestrzeń po drugiej stronie ściany

przewodzącej wypełnia ciecz wrząca pod ciśnieniem atmosferycznym pod chłodnicą zwrotną. Sposoby te, przy których temperatura wrzącej cieczy odbierającej ciepło jest stała, są często stosowane, zwłaszcza ze względu na prostotę urządzeń, stosunkowo łatwe osiągnięcie równomiernej temperatury w masie katalizatora itp. Jednakże stosując te sposoby nie można uzyskać podwyższania temperatury reakcji w miarę potrzeby. Znane są dwa sposoby odbioru ciepła reakcji pozwalające na stopniowe podwyższanie temperatury według z góry ustalonego programu, oparte również na stosowaniu cieczy wrzącej. Jeden z nich polega na podwyższaniu ciśnienia, pod którym wrze ciecz odbierająca ciepło. Sposób ten wymaga bardziej skomplikowanych rozwiązań aparaturowych i dlatego jest na ogół niechętnie stosowany. Drugi sposób polega na odbieraniu ciepła przez wrzący roztwór stałych substancji nielotnych. Usuając część skroplin stanowiących czysty

*) Właściciel patentu oświadczył, że współtwórcami wynalazku są Zbigniew Świechowski, mgr inż. Franciszek Stachowiak i mgr inż. Andrzej Skupiński.

rozpuszczalnik podwyższa się stężenie roztworu ciała stałego a przez to i temperaturę wrzenia. Ten sposób powoduje liczne komplikacje, jak np. osadzanie się ciała stałego przy lokalnym przekroczeniu nasycenia roztworu, co zachodzi zwłaszcza na powierzchni wymiany ciepła i utrudnia tę wymianę. Gdy wrzącym roztworem jest wodny roztwór soli nieorganicznej, tworzywo aparatury winno być tak dobrane, aby nie zachodziła korozja. Stosowanie bardziej szlachetnego tworzywa znacznie podraża aparaturę.

Stwierdzono, że możliwe jest łatwe podwyższanie temperatury wrzącej cieczy służącej do odbioru ciepła reakcji w wymienniku bez stosowania roztworów ciała stałego i bez potrzeby podwyższania ciśnienia. W sposobie według wynalazku stosuje się jako ciecz wrzącą pod ciśnieniem atmosferycznym mieszaninę dwóch cieczy o nieograniczonej mieszalności różniących się temperaturami wrzenia. Pożądane jest, aby ciecze nie tworzyły azeotropu. Jednakże nie jest to warunkiem niezbędnym, gdyż nawet układ cieczy tworzących azeotrop może być zastosowany, jeżeli skład mieszaniny wyjściowej dostatecznie odbiega od składu mieszaniny azeotropowej. Odciek z chłodnicy zwrotnej stanowi składnik o niższej temperaturze wrzenia lub mieszanina obu składników o składzie różniącym się od mieszaniny pierwotnej. W celu podwyższania temperatury wrzenia mieszaniny odprowadza się część tego odcieku poza urządzenie, a ilość cieczy wrzącej uzupełnia się w miarę potrzeby pierwotną mieszaniną. Po skończonym procesie i wymianie katalizatora na bardziej aktywny, gdy należy powrócić do niższej temperatury reakcji, całą ciecz z urządzenia miesza się z uprzednio odbieranym odciekiem z chłodnicy zwrotnej i otrzymuje się pierwotną mieszaninę wyjściową, nie wymagającą dodawania pojedynczych składników. Dobór dwóch cieczy, z których ma składać się mieszanina do zastosowania według wynalazku, ograniczony jest podstawowym warunkiem, aby między składnikami w mieszaninie nie zachodziła reakcja chemiczna i aby żaden ze składników nie ulegał rozpadowi termicznemu w założonych temperaturach pracy. W najprostszym przypadku mieszanina może być utworzona przez dwa ciekłe związki chemiczne, np. benzen i toluen, lecz bynajmniej nie jest konieczne, aby oba składniki stanowiły indywiduala chemiczne, np. równie dobrze jak wspomniana wyżej mieszanina, lecz w szerszym zakresie temperatur,

może służyć mieszanina benzenu z surowym ksylenem, który składa się z o-, m-, i p-ksylenem. Pożądane, aczkolwiek niekonieczne, jest zestawienie takich składników, w których mieszanina wykazuje liniowy wzrost temperatury wrzenia podczas destylacji, gdyż posługując się taką mieszaniną najłatwiej osiąga się dowolne równomierne podwyższanie temperatury reakcji katalitycznej.

Przykład. Przy syntezie katalitycznej octanu winylu z acetylenem i kwasu octowego na katalizatorze umieszczonym w paku rur odbiór ciepła prowadzone za pomocą cieczy wrzącej w przestrzeni międzyrurkowej. Jako ciecz wrzącą zastosowano mieszaninę 30% wagowych etylobenzenu oraz 70% wieloetylobenzenów posiadającą temperaturę wrzenia pod ciśnieniem atmosferycznym około 165°. Umożliwia to prowadzenie reakcji w temperaturze około 170°. W ciągu 30 dni pracy katalizatora podwyższano temperaturę reakcji przez podwyższanie temperatury wrzenia cieczy odbierającej ciepło. W tym celu część odcieku z chłodnicy zwrotnej odbierano do zbiornika, uzupełniając ilość cieczy wrzącej świeżą mieszaniną. Po 30 dniach osiągnięto temperaturę reakcji wynoszącą 220° przy temperaturze wrzenia cieczy chłodzącej około 215°. Proces przerywano w celu wymiany katalizatora, a ciecz z wymiennika wymieszano z odbieranymi oddzielnie skroplinami i uzyskano mieszaninę praktycznie nie różniącą się od pierwotnej i wrzącą przy około 165°.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób prowadzenia reakcji katalitycznych przy stopniowym podwyższaniu temperatury reakcji z zastosowaniem odbioru ciepła reakcji za pomocą cieczy znajdującej się w stanie wrzenia pod chłodnicą zwrotną pod ciśnieniem atmosferycznym, znamienny tym, że jako środek odbierający ciepło stosuje się mieszaninę dwóch cieczy o różnych temperaturach wrzenia, nie stanowiącą mieszaniny azeotropowej, przy czym w celu podwyższenia temperatury reakcji podwyższa się stopniowo temperaturę wrzenia mieszaniny przez usuwanie części odcieku z chłodnicy zwrotnej poza urządzenie i w miarę potrzeby ilość wrzącej mieszaniny uzupełnia się mieszaniną o pierwotnym składzie.

Zakłady Chemiczne
„Oświećim”

Zastępca: mgr inż. Witold Hennel
rzecznik patentowy