

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

53887

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 06.I.1965 (P 108 004)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 22.VIII.1967

Kl. 12 g, 4/01

MKP B 01 j 9/08

UKD

Współtwórcy wynalazku: mgr inż. Jerzy Studencki, mgr inż. Roman Jurczak, inż. Konstanty Pędowski

Właściciel patentu: Zakłady Chemiczne „Oświęcim”, Oświęcim (Polska)

Sposób katalitycznego selektywnego uwodorniania związków organicznych w fazie ciekłej oraz urządzenie do stosowania tego sposobu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób katalitycznego selektywnego uwodorniania związków organicznych w fazie ciekłej, zwłaszcza przeprowadzania nienasyconych aldehydów alifatycznych w aldehydy nasycone, oraz urządzenie do stosowania tego sposobu.

Znane są różne sposoby uwodorniania ciekłych związków organicznych działaniem wodoru pod ciśnieniem zwykłym lub zwiększonym, w podwyższonej temperaturze, na stałym złożu katalizatora lub na katalizatorze zawieszonym w cieczy reakcyjnej, którą z reguły stanowi mieszanina substratu i produktu reakcji. Znane są również sposoby posługujące się obojętną cieczą cyrkulującą, w której zawieszony jest katalizator. Do cieczy tej doprowadza się stopniowo substrat organiczny oraz wodór, przy czym utrzymuje się tę ciecz w temperaturze potrzebnej do przeprowadzenia reakcji. Przy zastosowaniu jako cieczy obiegowej substancji organicznej o znacznie wyższej temperaturze wrzenia niż produkt reakcji, można prowadząc reakcję w odpowiednio wysokiej temperaturze, otrzymywać produkt w stanie parowym.

Wszystkie znane sposoby cechuje dążenie do uzyskania możliwie dokładnego styku cieczy z gazem, co osiąga się różnymi środkami aparaturowymi i dlatego poszczególne znane sposoby są nierozłącznie związane z użyciem urządzeń do nich dostosowanych. Urządzenia te figurują w literaturze patentowej często pod nazwą ogólną urządzeń do

2

przeprowadzania reakcji pomiędzy gazem i cieczą. Dążenie do osiągnięcia dobrego styku między cieczą i gazem osiąga się dwiema drogami: przez barbotaż gazu w cieczy albo przez intensywne mieszanie cieczy, a przeważnie stosuje się równocześnie oba te środki. Mieszanie cieczy w wielu znanych rozwiązaniach aparaturowych spełnia gazowy komponent reakcji. Najczęściej jest to realizowane przez ukształtowanie reaktora jako naczyń połączonych dołem i górą z doprowadzeniem gazu od dołu do jednego z tych naczyń. Występuje wówczas w naczyniu z doprowadzeniem gazu ruch wstępujący cieczy, która powraca w dół przez drugie naczynie.

Znane są rozwiązania bardziej skomplikowane, w których niezależnie od tej cyrkulacji przeprowadzana jest dodatkowo cyrkulacja tej samej cieczy przez trzecie naczynie połączone z poprzednimi dwoma, w którym to naczyniu ruch cieczy spowodowany jest działaniem iniektora doprowadzającego gaz obojętny. Takie rozwiązanie z dodatkowym iniektorem na gaz obojętny ma specyficzne zastosowanie w przypadku, w którym chodzi najpierw o dokładne zmieszanie ciekłego komponentu reakcji z cieczą cyrkulującą w urządzeniu, a dopiero następnie doprowadzenie do zetknięcia z gazem.

Znane są również urządzenia, w których komponent gazowy wprowadza się do cieczy w ilości wielokrotnie przewyższającej ilość wchodzącą

w reakcję za jednym przejściem przez ciecz. Wobec tego gaz musi być zawracany czyli utrzymywany w obiegu. Potężny strumień gazu porusza stosunkowo małą ilość cieczy, a przy rozwiązaniu urządzenia w postaci szeregu pionowych rur, ciecz wznosi się po wewnętrznych ścianach rur jako cienki film. Osiągnięty tym sposobem styk gazu z cieczą, dokonany jest kosztem energii potrzebnej do cyrkulacji dużych ilości gazu oraz kosztem znacznych wymiarów całego urządzenia. W pewnych znanych urządzeniach, zastosowano boczne drogi do powolnej cyrkulacji i uspokajania burzliwości cieczy, ponieważ chodziło o odbiór cieczy pozbawionej zawieszin.

Znane urządzenia wpływające na sposób prowadzenia reakcji nie są należycie dostosowane do selektywnego uwodorniania, np. sposób i urządzenie wspomniane powyżej, w którym istotnie uzyskuje się znakomity styk cieczy z gazem, na skutek użycia potężnego strumienia gazu wykazuje przy zastosowaniu do selektywnego uwodorniania zbyt małą wydajność pożądaną reakcji, ponieważ stwarza warunki do dalej idącego uwodorniania. Pewna część produktu stanowiącego np. aldehyd nasycony ulega uwodornieniu do alkoholu.

Przyjmując zasadę stosowania katalizatora stałego w postaci zawiesziny w cyrkulującej cieczy nie biorącej udziału w reakcji, założono z góry, że najlepsze wyniki selektywnego uwodorniania powinny być osiągnięte przy zastosowaniu możliwie jak najmniejszej ilości wodoru. Wobec tego oba substraty, to jest substancja organiczna, która ma być uwodorniona oraz wodór, powinny być w sposób ciągły doprowadzane w ilości wynikającej z charakteru danej reakcji, ewentualnie przy małym tylko nadmiarze wodoru. Do utrzymywania cieczy z katalizatorem w cyrkulacji ma być wykorzystany barbotaż wodoru. Do prowadzenia reakcji tym sposobem w zasadzie nadaje się najprostsze urządzenie spośród urządzeń znanych złożone z dwóch naczyń umieszczonych jedno w drugim i połączonych ze sobą dołem i górą. Zważywszy, że produkty reakcji uwodorniania selektywnego, w szczególności aldehydy nasycone alifatyczne otrzymywane przez uwodornienie aldehydów nienasyconych, są bardziej lotne od substratów oraz od cieczy cyrkulującej, która może być dobrana o odpowiednio wysokiej temperaturze wrzenia, założono odbiór produktu w stanie pary. Tym samym znane urządzenia z dodatkowymi przestrzeniami dla uspokajania cieczy przed jej odbiorem stają się zbędne, natomiast potrzebna jest komora odparowania ponad naczyniami połączonymi.

W celu realizacji tych założeń przeprowadzono doświadczenia, które wykazały, że do całkowitego lub prawie całkowitego przereagowania wodoru przy przejściu przez słup cieczy niosącej katalizator i stanowiącej roztwór doprowadzanego substratu organicznego, potrzebna jest zbyt długa droga gazu, czyli zbyt duża wysokość słupa cieczy. Przez zastąpienie barbotera znanymi przeponami przepuszczalnymi dla gazu, za pomocą których osiąga się bardzo subtelny rozdział gazu na drobne pęcherzyki, udało się wydawnie skrócić niezbędną drogę gazu w cieczy. Dążąc do dalszego

skrócenia tej drogi, czyli zmniejszenia wysokości słupa cieczy, a tym samym zmniejszenia wymiarów całego urządzenia, przeprowadzono doświadczenia z doprowadzaniem substratu organicznego do krążącej cieczy w różnych punktach urządzenia, przy czym osiągnięto szczególnie wydawnie skrócenie wymaganej drogi przez zastosowanie wynalazku.

Istota wynalazku polega na doskonałym wstępnym wymieszaniu obu substratów: cieczy organicznej, która ma być uwodorniona i wodoru i wprowadzanie ich łącznie w stanie jak najdokładniejszego rozdrobnienia do cieczy obiegowej zawierającej zawieszony katalizator.

Sposób według wynalazku polega na uzyskaniu w specjalnej komorze mieszaniny wodoru z substratem organicznym w postaci mgły cieczy organicznej w wodrze. Do wytworzenia tej mgły służyć mogą znane środki, jak np. doprowadzenie obu substratów do komory mieszalnej przez rozpylacz inżektorowy zwłaszcza taki, w którym czynnikiem napędowym jest wodór, a czynnikiem zasysanym substrat organiczny. Można ten sam skutek osiągnąć doprowadzając substrat organiczny dyszami rozpylającymi cieczowymi, lub dyszami cieczowo-gazowymi. Wytworzoną tym czy innym sposobem mgłę wprowadza się do cieczy obiegowej stanowiącej zawieszinę katalizatora przez przeponę do rozdzielania gazu na jak najdrobniejsze pęcherzyki. Mieszanina obu substratów nie znajduje w komorze mieszalnej warunków do zajścia reakcji, gdyż nie ma tam katalizatora, a temperatura jest zbyt niska. Warunki te istnieją dopiero po drugiej stronie przepony. Z chwilą przejścia mieszaniny substratów przez przeponę i zetknięcia się jej z cieczą obiegową zawierającą katalizator i utrzymywaną w temperaturze reakcji np. 100—200°, reakcja przebiega szybko w pożądanym kierunku. Wodór zostaje pochłonięty na stosunkowo krótkiej drodze, wobec czego słup cieczy obiegowej może być stosunkowo niewysoki, całość urządzenia może mieć małe wymiary, a ilość cieczy obiegowej może być również niewielka. Mechanizm tego wydawnie przyspieszenia reakcji nie jest teoretycznie wyjaśniony, prawdopodobnie odgrywa tu rolę szereg współdziałających czynników, jak wzajemne wysycenie się obu substratów, wytwarzanie się pęcherzyków gazu, których powierzchnia ma wyższe stężenie ciekłego substratu niż średnie stężenie substratu w cieczy obiegowej itp.

Sposób według wynalazku umożliwia przeprowadzenie selektywnego uwodorniania, zwłaszcza uwodorniania aldehydów alifatycznych nienasyconych do aldehydów nasyconych z dużą wydajnością, przy małych wymiarach urządzenia, jak to już wyjaśniono, i nie wymaga energii do cyrkulacji gazu.

Urządzenie według wynalazku składa się z czterech komór. Dwie z nich, to jest komorę reakcyjną i komorę obiegową stanowi znany zespół naczyń współśrodkowych połączonych dołem i górą. Trzecia — komora odgazowania znajduje się powyżej naczyń połączonych. W komorze tej ciecz przelewająca się z komory reakcyjnej do komory obiegowej oddaje pary najbardziej lotnych składników i ewentualny nadmiar wodoru. Okazało się ko-

rzystne nadanie tej komorze większej średnicy niż średnica zespołu naczyń połączonych, aby uzyskać lepsze odgazowanie i zabezpieczyć przed kipieniem. Czwartą komorę stanowi komora wstępnego mieszania substratów umieszczona poniżej zespołu naczyń połączonych i oddzielona od tego zespołu dnem tych naczyń, które w miejscu odpowiadającym komorze reakcyjnej zaopatrzone jest w przeponę przepuszczalną, znaną w zastosowaniu do rozdrabniania gazów w cieczy. Za przeponę może służyć stosowane do tego celu tworzywo ceramiczne, spiek szklany, blacha z bardzo drobnymi otworami itp. Produkt odbierany w stanie pary z komory odgazowania może być poza urządzeniem skraplany w całości lub doprowadzany na odpowiedni poziom kolumny rektyfikacyjnej powiązanej z urządzeniem, z której ściek stanowiący głównie porwaną z urządzenia ciecz obiegową zawraca się do urządzenia.

Urządzenie według wynalazku przedstawione jest na rysunku schematycznym w dwóch odmianach, w przekrojach pionowych, osiowych.

Obudowa 1 ma w dolnej części komorę wstępnego mieszania 2 zaopatrzoną w rozpylacz inżektorowy 3, do którego przez króciec 4 wprowadza się wodór pod ciśnieniem i który zasysa substrat organiczny króćcem 5. Komora ta oddzielona jest od zespołu naczyń połączonych dnem tych naczyń, które w części odpowiadającej naczyniu 7 stanowiącemu komorę reakcyjną zawiera przeponę przepuszczalną, służącą do subtelного rozdrabniania gazu w cieczy. W odmianie na fig. 1 naczynie 7, czyli komora reakcyjna, jest naczyniem środkowym, a w odmianie na fig. 2 naczynie 7 jest naczyniem zewnętrznym. Drugie naczynie 8, przez które spływa ciecz obiegowa, czyli stanowiące komorę obiegową, jest zaopatrzone w wymiennik ciepła 9 służący do ogrzewania lub chłodzenia cieczy obiegowej w celu utrzymania wymaganej temperatury reakcji. Wymiennik 9 może być umiesz-

czony w naczyniu 7. W górnej części obudowa 1 jest rozszerzona, aby utworzyć komorę 10 odparowania, z której króćcem 11 odbiera się parę produktu. Jeżeli pary produktów nie zostają wykroplone w całości, lecz wprowadzone na sprężoną z urządzeniem kolumnę rektyfikacyjną, niedogon z tej kolumny, stanowiący głównie porwaną ciecz obiegową, może być zawracany do urządzenia króćcem 12.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób katalitycznego selektywnego uwodorniania związków organicznych w fazie ciekłej przy zastosowaniu cieczy obiegowej z zawieszonym w niej katalizatorem, **znamienny tym**, że najpierw wytwarza się mieszaninę obu substratów przez rozpylenie substratu ciekłego w wodrze, a następnie mieszaninę tę wprowadza się do cieczy obiegowej przez dowolną znaną przeponę służącą do subtelного rozdrabniania gazu w cieczy.
2. Urządzenie do stosowania sposobu według zastrz. 1, zaopatrzone w zespół naczyń połączonych dołem i górą, **znamiennie tym**, że ponad zespołem współśrodkowych naczyń (7, 8) ma komorę (10) odgazowania, zwłaszcza o średnicy większej niż średnica zespołu naczyń (7, 8), a poniżej tego zespołu ma komorę (2) wstępnego mieszania, zaopatrzoną w dowolny znany układ do rozpylania cieczy w gazie, oddzieloną od zespołu naczyń (7, 8) dnem tych naczyń, które w części leżącej pod naczyniem (7) stanowiącym komorę reakcyjną, zawiera znaną przeponę do subtelного rozdrabniania gazu w cieczy.
3. Urządzenie według zastrz. 2, **znamiennie tym**, że w jednym z naczyń połączonych (7, 8) umieszczony jest wymiennik ciepła (9).

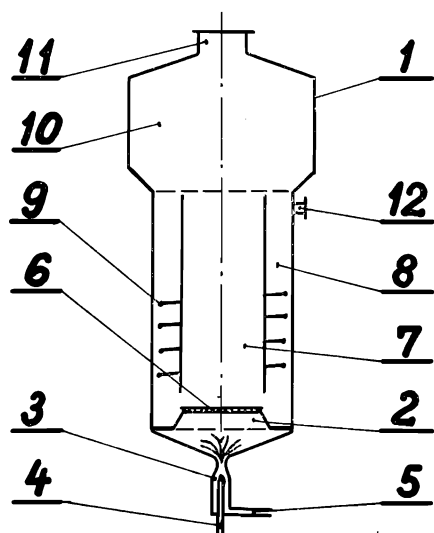


Fig. 1

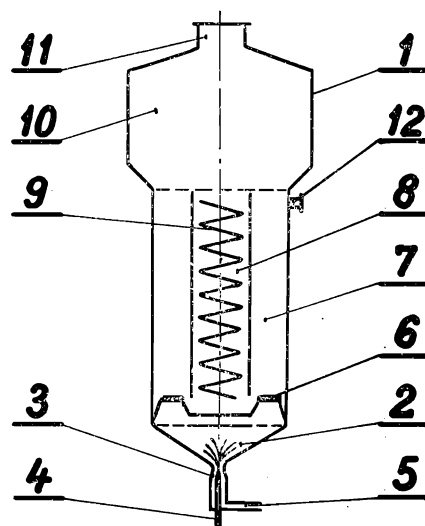


Fig. 2