



FEDERÁLNY ÚRAD
PRE VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

269 842

(21) PV 1704-87.Y
(22) Prihlásené 13 03 87

(40) Zverejnené 13 10 89
(45) Vydané 15 07 91

(11)

(13) B¹

(51) Int. Cl.⁴

C 07 C 21/06
C 07 C 69/15

(75) Autor vynálezu

LEDNICKÝ VILIAM ing.,
ŠVARC PAVOL ing., BOJNICE,
VANKO MILAN ing. CSc.,
UHREK JOZEF ing., PRIEVIDZA,
BALAŠČÁK MILAN ing., NITRIANSKE RUDNO,
TUNEGA JOZEF ing.,
BACHORÍK MARIAN ing.,
BENIAK JÁN ing., PRIEVIDZA

(54)

Spôsob automatického riadenia syntézy
vinylchloridu alebo vinylacetátu
a zariadenie na uskutočňovanie tohoto
spôsobu

(57) Predmetom riešenia je nový spôsob
automatického riadenia syntézy vinylchlori-
du z acetylénu a chlorovodíka, ako aj vi-
nylacetátu z acetylénu a kyseliny octovej
na kontaktných katalyzátoroch v mnohorúr-
kovom reaktore, ako aj zariadenia na usku-
točnenie tohto spôsobu riadenia, ktoré je
založené na automatickom sledovaní profilu
reakčnej zóny a rýchlosti jej pohybu po
dĺžke reaktora a na meraní zloženia reakč-
nej zmesi na výstupe z reaktora. Akčnými
veľičinami sú pritom teplota chladiaceho
médiu a množstvo privádzaného plynu do kon-
tákného reaktora.

Vynález sa týka nového spôsobu automatického riadenia syntézy vinylchloridu z acetylénu a chlorovodíka, ako aj syntézy vinylacetátu z acetylénu a kyseliny octovej na kontaktných katalyzátoroch v mnohorúrkových reaktoroch a zariadenia na uskutočnenie tohto spôsobu riadenia.

Syntéza vinylchloridu reakciou acetylénu s chlorovodíkom je heterogénna katalytická reakcia prebiehajúca s optimálnym výťažkom pri teplotách v rozmedzí 140 až 180 °C, závislých od typu a vlastností kontaktného katalyzátora. Katalyzátorom reakcie sú ortuťnaté soli na aktívnom uhlí ako nosiči katalyzátora.

Podobným spôsobom sa vyrába monomérny vinylacetát z acetylénu a kyseliny octovej v plynnej fáze na heterogénnom octaně zinočnatom katalyzátore taktiež v rúrkovom reaktore. Nosičom katalyzátora je aktívne uhlie. Reakcia je exotermická a prebieha v podobnom teplotnom rozmedzí ako syntéza vinylchloridu.

Nevýhodou pri syntéze vinylchloridu je, že ortuťnaté soli sublimujú, čím sa reakčná zóna stále presúva po dĺžke reakčných rúrok. V dôsledku toho sa mení skutočná kontaktná doba reakčnej zmesi s katalyzátorom a tým sa mení aj výťažnosť reakcie. Aby sa aj za týchto podmienok dosahovali rovnako vysoké výťažky vinylchloridu na privádzaný acetylén, musia sa postupne upravovať zaťaženie reaktora a teplota chladiaceho média.

Stav kontaktného katalyzátora sa obvykle kontroluje meraním teploty termočlánkami umiestnenými v reaktore a analýzou zloženia odchádzajúceho plynu z reaktora. Tento spôsob nie je výhodný, či už sa uskutočňuje ručne alebo automaticky, lebo obidve akčné veličiny, t. j. teplota chladiaceho média a zaťaženie reaktora sa obvykle menia v pravidelných intervaloch bez toho, aby sa poznala veľkosť potrebného kroku na dosiahnutie optimálnych podmienok syntézy. Výsledok je potom závislý hlavne od skúseností a intuície operátora. Pri tomto spôsobe riadenia syntézy vinylchloridu alebo syntézy vinylacetátu sa nesleduje proces, prebiehajúci v reaktore na kontaktnom katalyzátore, takže sa nemôže v plnej miere zohľadniť rôzna kvalita katalyzátora, ktorá aj napriek zložitým a nákladným testovacím metódam sa nedá dopredu spoľahlivo predpovedať. To pri tomto spôsobe riadenia zhoršuje efektívnosť výrobného procesu, lebo sa nedosahujú optimálne výťažky vinylchloridu alebo vinylacetátu a znižuje sa výrobnosť katalyzátorov. Tieto parametre sa ešte zhoršujú, keď sa výrobný proces uskutočňuje v batérii paralelne zapojených reaktorov s obmedzenými možnosťami posúdenia skutočného chodu jednotlivých reaktorov.

K výraznejšiemu zlepšeniu nedochádza ani vtedy, keď sa na riadenie či už jedného alebo batérie reaktorov použije riadiaci počítač. Jednou z príčin je oneskorené a nepresné sledovanie reakčnej zóny, takže odpovedajúci zásah riadiaceho systému väčšinou nie je adekvátny skutočnému priebehu procesu. Pri menších krokoch sa posúdenie účinku zásahu rozplýva v medziach nepresnosti prevádzkových analýz zloženia vystupujúceho plynu, pri väčších krokoch sa zvyšuje nebezpečenie prehriatia a znehodnotenia katalyzátora. Východiskom je rutinný spôsob riadenia teploty chladiaceho média a zaťaženia reaktora, založený na skúsenosti s miernymi korekciami podľa trvalých a jednoznačných zmien v obsahu produktu vo výstupnom prúde z reaktora. Pri tomto spôsobe sa však len zriedkavo môže stať, že proces sa uskutočňuje pri optimálnych podmienkach reakcie. Rôzne spôsoby automatickej regulácie a optimalizácie chemických reaktorov, využívajúceho modernú riadiacu techniku, sú zhrnuté a popísané v časopise Chemical Engineering, May 1986, str. 69-81. Ani jeden z popísaných spôsobov automatickej regulácie a riadenia chemických reaktorov sa nedá prakticky využiť na zlepšenie automatickej regulácie a riadenia kontaktných reaktorov na syntézu vinylacetátu. Najväčším problémom je sledovanie teplotného profilu kontaktného reaktora a jeho vyhodnotenia, aby namerané údaje poskytli objektívny obraz o priebehu reakcie a stave katalyzátora vo forme potrebnej pre jednoznačné určenie akčných zásahov do chodu reaktora.

Ukázalo sa však, že podstatné zlepšenie syntézy vinylchloridu alebo syntézy vinylacetátu sa dá dosiahnuť novým nekonvenčným spôsobom riadenia, založeným na automatickom sledovaní profilu reakčnej zóny a rýchlosti jej pohybu po dĺžke reaktora a na meraní zloženia reakčnej zmesi na výstupe z reaktora. Akčnými veličinami sú teplota chladiaceho média

a množstvo privádzaného plynu do kontaktného reaktora.

Pri tomto novom spôsobe syntézy vinylchloridu reakciou acetylénu s chlorovodíkom na kontaktnom katalyzátore pri teplotách v rozmedzí 140 až 180 °C alebo syntézy vinylacetátu reakciou acetylénu s kyselinou octovou na kontaktnom katalyzátore pri teplotách v rozmedzí 145 až 215 °C sa postupuje tak, že veľkosť, tvar a posun reakčnej zóny sa merajú a automaticky vyhodnocujú na základe merania teplotného profilu pozdĺž najmenej jednej rúrky rúrkového reaktora pomocou sústavy merných čidiel, pričom interval akčného zásahu a veľkosť krokov na zmenu teploty chladiaceho média a na zmenu zaťaženia reaktora sa určujú podľa veľkosti, tvaru a rýchlosti posunu reakčnej zóny tak, že zmena teploty chladiaceho média je v rozmedzí 0,1 až 10 °C, s výhodou v rozmedzí 0,25 až 2,0 °C a zmena zaťaženia je v rozmedzí 0,1% až 10% predchádzajúceho zaťaženia, s výhodou v rozmedzí 0,5% až 2,5% predchádzajúceho zaťaženia, pričom veľkosť akčného zásahu v jednej riadiacej operácii a veľkosť intervalu riadiacich operácií sa určuje podľa programu, generovaného veľkosťou, tvarom a posunom reakčnej zóny a nezávisle podľa zloženia reakčnej zmesi na výstupe z reaktora, stanovovaného periodicky v intervale 1,5 až 20 hodín, s výhodou v intervale 4 až 8 hodín.

Podstata zariadenia podľa vynálezu na uskutočňovanie spôsobu automatického riadenia syntézy vinylchloridu alebo vinylacetátu spočíva v tom, že sústava merných čidiel na meranie pozdĺžneho teplotného profilu v reakčnej rúrke pozostáva z radu odporových čidiel na meranie teploty, zafixovaných vo vzdialenosti v rozmedzí 4 až 20 cm, s výhodou v rozmedzí 5 až 7,5 cm a umiestnených v ochrannnej rúrke, zaberajúcej 4 až 9 % z plochy prierezu reakčnej rúrky, pričom každé odporové čidlo je pripojené na vstupnú stranu počítača, na ktorú je pripojený aj analyzátor reakčnej zmesi, zatiaľ čo výstupná strana počítača je spojená s regulátorom teploty chladiaceho média a s regulátorom prietoku privádzaných plynov do reaktora.

Zariadenie pre tento nový spôsob riadenia syntézy vinylchloridu alebo syntézy vinylacetátu je znázornené na obr. 1.

Na tieto syntézy sa používa rúrkový reaktor 2, pozostávajúci z reakčných rúrok, naplnených kontaktným katalyzátorom. Reakčné teplo sa odvádza v medzirúrkovom priestore chladiacim médiom, privádzaným potrubím 6 chladiaceho média pri požadovanej vstupnej teplote, závislej od aktivity katalyzátora a stupňa vyčerpania jeho aktivity. Chladiace médium sa odvádza výstupným potrubím 7 do teplovýmennej sústavy cirkulačného okruhu chladiaceho média (na schéme na obr. 1 nie je zakreslené).

Reakčná rúrka 1, určená na meranie teplotného profilu v rúrkovom reaktore 2, naplnenom kontaktným katalyzátorom, je opatrená sústavou stabilne umiestnených odporových čidiel 3 pozdĺž reakčnej rúrky 1, zafixovaných vo vzdialenosti v rozmedzí 4 až 20 cm, s výhodou v rozmedzí 5 až 7,5 cm a umiestnených v ochrannnej rúrke, zaberajúcej 4 až 9 % z plochy prierezu reakčnej rúrky, pričom každé odporové čidlo je pripojené na vstupnú stranu počítača 2, na ktorú je pripojený aj analyzátor 8 reakčnej zmesi, zatiaľ čo výstupná strana počítača je spojená s regulátorom teploty chladiaceho média 10 a s regulátorom prietoku 11 privádzaných plynov do reaktora cez vstupné potrubie plynu 5.

Pri tomto spôsobe riadenia sa údaj analyzátoru 8, napojeného na potrubie 4 odchádzajúcej reakčnej zmesi z reaktora, využíva na kontrolu a korekciu riadenia podľa reakčnej zóny. V dôsledku toho sa analýzy môžu uskutočňovať v dlhších časových intervaloch bez toho, že by sa zhoršila kvalita riadenia.

Uvedeným postupom sa prekvapujúco zvýšila výťažnosť procesu, jednak v dôsledku dlhodobého udržiavania vysokej selektivity reakcie a jednak v dôsledku predĺženia životnosti katalyzátora. Tento účinok možno z veľkej časti pripísať vysokej citlivosti a presnosti merania a stanoveniu rýchlosti jej pohybu ako faktoru najviac ovplyvňujúcemu priebeh a výťažnosť reakcie. Celkový pozitívny účinok je však výsledkom komplexného pôsobenia aj ďalších faktorov riadenia, blízkeho k optimálnym možnostiam daného výrobného zariadenia. Ďalej uvádzame príklady, ktoré ilustrujú, ale nevymedzujú oblasť použitia vynálezu.

Príklad 1

Syntéza vinylchloridu reakciou acetylénu s chlorovodíkom sa uskutočňuje v rúrkovom reaktore na kontaktnom katalyzátore, uloženom v rúrkach reaktora. Reakčné teplo sa odoberá cirkuláciou chladiaceho oleja v medzirúrkovom priestore. Teplota oleja vstupujúceho do plášťa reaktora sa udržiava na konštantnej hodnote chladičom v cirkulačnom okruhu chladiaceho oleja. Vstupný plyn v požadovanom molárnom pomere $C_2H_2 : HCl$ sa taktiež udržiava na konštantnej hodnote regulátorom prietoku plynu.

Z vystupujúcej reakčnej zmesi sa odoberajú plynné vzorky na analýzu do prevádzkového chromatografu.

V jednej reakčnej rúrke je umiestnená sústava odporových čidiel na meranie tvaru, veľkosti a posunu reakčnej zóny. Meracia sústava je uložená v excentricky umiestnenej rúrke v priereze reakčnej rúrky. Plocha prierezu rúrky meracej sústavy činí 6 % plochy prierezu reakčnej rúrky, takže teplotné gradienty v tejto reakčnej rúrke sa prakticky neodlišujú od teplotných gradientov reakčných rúrok, ktoré nie sú opatrené meracou sústavou. V dôsledku toho aj reakcia prebieha prakticky rovnako v meracej reakčnej rúrke ako aj v ostatných rúrkach. Meranie teplotného gradientu pozdĺž reakčnej rúrky týmto zariadením je spoľahlivé a reprezentuje priebeh reakcie v ostatných rúrkach. To je najdôležitejší prvok nového spôsobu automatického riadenia kontaktného reaktora a bezpodmienečne nutný, lebo v opačnom prípade systém automatického riadenia syntézy vinylchloridu zlyháva. Vzdialenosť odporových čidiel v meracej sústave uplatnenej v tomto príklade činí 65 mm, čo je dostačujúce pre zistenie tvaru a veľkosti reakčnej zóny i rýchlosti jej posunu, závislých od pôvodných vlastností a stavu vyčerpania kontaktného katalyzátora. Počiatočná relatívne úzka reakčná zóna sa s postupujúcim miestnym vyčerpaním katalyzátora posúva v smere prúdenia reakčného plynu, súčasne sa rozširuje, pričom sa znižuje maximálna hodnota teploty zóny. Rýchlosť posunu reakčnej zóny bola v rozmedzí 3 až 7 mm.deň⁻¹. Tieto údaje po spracovaní mikroprocesorom sú podkladom, vyvolávajúcím primeranú riadiacu operáciu, uskuutočňovanú potom sekvenčným spôsobom v intervaloch stanovených pre danú riadiacu operáciu. Riadiacu operáciu okrem toho vyvoláva automaticky aj trvalá zmena v oblasti vinylchloridu v reakčnej zmesi na výstupe z reaktora, zisťovaná prevádzkovým chromatografom v pravidelných intervaloch. V tomto príklade sa analýza reakčnej zmesi uskutočňovala v intervale 8 hodín.

S postupujúcim vyčerpaním aktivity katalyzátora sa zvyšuje veľkosť kroku pri zvyšovaní teploty chladiaceho oleja na vstupe do plášťa reaktora, v tomto príklade z hodnoty 0,1 °C až na hodnotu 1,0 °C v jednej riadiacej operácii. Optimálna hodnota zaťaženia reaktora sa potom doreguluje jeho prípadným znižovaním, v tomto príklade vždy o 0,2 % z predchádzajúceho stavu.

Frekvencia riadiacej operácie a veľkosť kroku sa v tomto príklade určovali nezávisle podľa programu generovaného veľkosťou, tvarom a posunom reakčnej zóny. Údaj prevádzkového chromatografu slúžil v tomto príklade len na kontrolu účinku nového spôsobu automatického riadenia syntézy vinylchloridu a porovnanie s druhým, paralelne zapojeným reaktorom s rovnakým kontaktným katalyzátorom, riadeným doteraz známym spôsobom.

Pri novom spôsobe riadenia sa prakticky trvale dosahovala vyššia selektivita reakcie, v priemere vyššia o 2,5 % pri súčasnom predĺžení životnosti katalyzátora o 10 %.

Príklad 2

Riadenie syntézy vinylchloridu sa uskutočňuje v tomto príklade v rovnakom zariadení ako v príklade 1. Spôsob riadenia sa však odlišuje v tom, že prvá riadiaca operácia vyvolaná nezávisle podľa programu generovaného veľkosťou, tvarom a posunom reakčnej zóny je doplnená riadiacou operáciou, vyvolanou programom, generovaným odchylkou od požadovanej selektivity reakcie. Selektivita je stanovená na základe chromatografických analýz reakčnej zmesi, uskutočňovaných každé 2 hodiny. Pri doplnenej riadiacej operácii sa počíta s veľkosťou kroku, na hodnote 20 % z veľkosti kroku v prvej riadiacej operácii. Týmto spôsobom

sa citlivejšie nastavujú optimálne podmienky reakcie, čo sa prejavilo v zlepšení selektivity reakcie, ktorá bola v priemere až o 4 % vyššia ako u porovnávacieho reaktora.

Príklad 3

Popísaný spôsob automatického riadenia je aplikovaný na syntézu vinylacetátu, uskutočňovanú reakciou acetylénu s kyselinou octovou na octan zinočnatom katalyzátore.

Meracia sústava je rovnako ako v príklade 1 umiestnená v jednej reakčnej rúrke. Plocha prierezu rúrky meracej sústavy činí 7 % plochy prierezu reakčnej rúrky a vzdialenosť medzi jednotlivými číidlami je 80 mm. Spôsob riadenia je v tomto príklade rovnaký ako v príklade 2 až na to, že druhá, doplnujúca riadiaca operácia sa uskutočňuje každé 4 hodiny. Pri tomto spôsobe sa zlepšila selektivita reakcie v priemere o 5 % a životnosť katalyzátora bola vyššia o 15 % oproti porovnávanému reaktoru s doterajším spôsobom riadenia syntézy vinylacetátu.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Spôsob automatického riadenia syntézy vinylchloridu reakciou acetylénu s chlorovodíkom na kontaktnom katalyzátore v rúrkovom reaktore pri teplotách v rozmedzí 140 až 180 °C alebo syntézy vinylacetátu reakciou acetylénu s kyselinou octovou na kontaktnom katalyzátore v rúrkovom reaktore pri teplotách v rozmedzí 145 až 215 °C, vyznačujúci sa tým, že veľkosť, tvar a posun reakčnej zóny sa merajú a automaticky vyhodnocujú na základe merania teplotného profilu pozdĺž najmenej jednej rúrky rúrkového reaktora pomocou sústavy merných číidiel, pričom interval akčného zásahu a veľkosť krokov na zmenu teploty chladiaceho média a na zmenu zaťaženia reaktora sa určujú podľa veľkosti, tvaru a rýchlosti posunu reakčnej zóny tak, že zmena teploty chladiaceho média je v rozmedzí 0,1 až 10 °C, s výhodou v rozmedzí 0,25 až 2,0 °C a zmena zaťaženia je v rozmedzí 0,1 až 10 % predchádzajúceho zaťaženia, s výhodou v rozmedzí 0,5 až 2,5 % predchádzajúceho zaťaženia, pričom veľkosť akčného zásahu v jednej riadiacej operácii a veľkosť intervalu riadiacich operácií sa určujú podľa programu generovaného veľkosťou, tvarom a posunom reakčnej zóny a nezávisle podľa zloženia reakčnej zmesi na výstupe z reaktora, stanovovaného periodicky v intervale 1,5 až 20 hodín, s výhodou v intervale 4 až 8 hodín.

2. Zariadenie pre automatické riadenie syntézy vinylchloridu alebo syntézy vinylacetátu spôsobom podľa bodu 1, vyznačujúce sa tým, že sústava merných číidiel na meranie pozdĺžneho teplotného profilu v reakčnej rúrke (1) pozostáva z radu odporových číidiel (3) na meranie teploty, zafixovaných vo vzdialenosti v rozmedzí 4 až 20 cm, s výhodou v rozmedzí 5 až 7,5 cm a umiestnených v ochrannnej rúrke, zaberajúcej 4 až 9 % z plochy prierezu reakčnej rúrky, pričom každé odporové číidlo je pripojené na vstupnú stranu počítača (9), na ktorú je pripojený aj analyzátor (8) reakčnej zmesi, zatiaľ čo výstupná strana počítača je spojená s regulátorom teploty chladiaceho média (10) a s regulátorom prietoku (11) privádzaných plynov do reaktora.

