



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 30.XII.1968 (P 130 932)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 29. II. 1972

Kl. 12 o, 27

MKP C 07 b, 1/00

CZYTELNIA

UKD
Urząd Patentowy
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Współtwórcy wynalazku: Stanisław Ciborowski, Andrzej Krzysztoforski

Właściciel patentu: Instytut Chemii Przemysłowej, Warszawa (Polska)

Sposób wykorzystania wodoru z gazów reszkowych z procesów uwodorniania związków organicznych w fazie gazowej

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wykorzystania wodoru z gazów reszkowych z procesów uwodorniania związków organicznych w fazie gazowej gazami zawierającymi wodór.

W znanych procesach uwodorniania związków organicznych w fazie gazowej z reguły stosuje się nadmiar wodoru. Po schłodzeniu produktów reakcji wykropleniu ulega większość związków organicznych, które oddziela się i poddaje dalszej przeróbce, natomiast gazy, zawierające głównie wodór i jego gazowe zanieczyszczenia oraz pozostałe pary związków organicznych zawraca się do procesu uwodorniania celem maksymalnego wykorzystania wodoru.

Wodór stosowany w procesach uwodorniania, niezależnie od sposobu jego otrzymania, zawiera mniejsze lub większe ilości zanieczyszczeń, głównie gazów obojętnych, takich jak na przykład azot. Zawartość zanieczyszczeń waha się w granicach od dziesiątych części procenta dla wodoru elektrolitycznego do procenta i więcej dla wodoru innego pochodzenia, jak na przykład otrzymanego z metanu. Gazowe zanieczyszczenia jak metan, etan itd. mogą tworzyć się też w samym procesie uwodorniania wskutek przebiegu reakcji ubocznych.

Wskutek cyrkulacji wodoru wzrasta w układzie stężenie gazów obojętnych i odpowiednio maleje stężenie wodoru, w wyniku czego ulegają pogorszeniu warunki procesu uwodorniania, w którym cząstkowe ciśnienie wodoru odgrywa bardzo dużą rolę.

Z wyżej wymienionych przyczyn w procesach

2

uwodorniania konieczne jest odprowadzanie z układu reakcyjnego pewnej ilości gazów. Ilość tych gazów jest zależna od zawartości gazów obojętnych w wodorze wprowadzanym do aparatury do uwodorniania. Niezależnie od tego ilość odprowadzanych gazów jest tym mniejsza im większe jest w nich stężenie gazów obojętnych. Im większe jest stężenie gazów obojętnych w odprowadzanych gazach, tym mniejsze są więc straty wodoru w procesie. Z drugiej jednak strony prowadzenie procesu uwodorniania przy cyrkulacji wodoru zawierającego duże ilości gazów obojętnych ma swoje wady: ciśnienie cząstkowe wodoru w reaktorze maleje, co pociąga za sobą zmniejszenie szybkości uwodorniania. Przeciwdziałać temu można przez zwiększenie ciśnienia procesu, jednak przy takim rozwiązaniu koszt instalacji jest wyższy, wyższe są też koszty eksploatacyjne.

Stwierdzono doświadczalnie, że powyższe trudności można ominąć modyfikując ogólnie stosowany sposób prowadzenia procesu uwodorniania związków organicznych w fazie gazowej.

Sposobem według wynalazku gazy reszkowe odprowadzane z głównego reaktora uwodorniania kieruje się do dodatkowego reaktora uwodorniania, działa na nie nadmiarem świeżego substratu a następnie produkt tej reakcji wprowadza do reaktora głównego. Ilość substratu organicznego wprowadzanego do reaktora dodatkowego stanowi część ogólnej ilości substratu wprowadzanego do reakcji,

przy czym ilość tę określa się indywidualnie dla każdego przypadku w zależności od rodzaju uwodornionego związku parametrów procesu itp. Schemat rozwiązania przedstawiono na rysunku.

Do reaktora głównego 1 wprowadza się substraty składające się z wodoru świeżego, obiegowego, par związku uwodornianego i produktu uwodorniania z reaktora dodatkowego. Substraty przechodzą przez reaktor gdzie ulegają uwodornieniu w pożądanym stopniu. Następnie schładza się je i oddziela w separatorze 2 gaz od wykroplonej cieczy, która stanowi końcowy produkt uwodorniania. Nieskroplone gazy, którymi są gazy obiegowe, tłoczy się pompą 3 i częściowo zawraca do procesu, część zaś odprowadza się jako gazy resztkowe do reaktora dodatkowego 4 do którego wprowadza się część substratu w postaci pary. W reaktorze następuje częściowe uwodornienie tej części substratu i zużycie prawie całej ilości wodoru. Produkt reakcji schładza się i rozdziela w separatorze 5. Gazy stanowiące głównie gazy obojętne stanowią odpad, zaś wykroplony produkt częściowego uwodorniania kieruje się do reaktora głównego.

Powyższe rozwiązanie umożliwia maksymalne wykorzystanie wodoru, przy czym nie jest to związane, jak w sposobach dotychczas stosowanych, z koniecznością utrzymywania wysokiego stężenia gazów obojętnych w procesie uwodorniania w reaktorze głównym, w którym zachodzi przeważająca część reakcji uwodorniania. Ta przeważająca część reakcji przeprowadzona jest więc przy korzystnych parametrach, mianowicie przy stosunkowo niskim ciśnieniu cząstkowym gazów obojętnych. Wysokie ciśnienie cząstkowe gazów obojętnych występuje natomiast w reaktorze dodatkowym, w którym jednak warunki uwodorniania są korzystne z tego powodu, że stosuje się nadmiar uwodornianego związku, co sprzyja maksymalnemu zużyciu wodoru w reakcji.

Ilość substratu kierowana do reaktora dodatkowego zależy od rodzaju uwodornianego związku, zawartości gazów obojętnych w stosowanym wodrze i od poziomu stężenia tych gazów w cyklu reaktora głównego. Ilość tę określa się indywidualnie dla każdego przypadku, na ogół jednak ilość ta wynosi mniej niż połowę ogólnej ilości substratu organicznego wprowadzanego do reakcji.

Stosowanie w omawianym procesie sposobu polegającego na wprowadzaniu do reaktora dodatkowego tylko części uwodornianego związku nie stosując przyjętego niekiedy w procesach chemicznych i fizykochemicznych systemu przeciwprądowego przepływu dwóch mediów w baterii aparatów, pozwala na stworzenie w tym reaktorze korzystniejszych warunków reakcji z uwagi na to, że nie rozcieńcza się wodoru nadmierną ilością drugiego substratu. Jest to istotne z tego względu, że w reakcji

uwodorniania związków organicznych na ogół rząd reakcji w stosunku do wodoru jest dużo wyższy niż w stosunku do związku organicznego, z punktu widzenia więc kinetyki chemicznej stosowanie dużego nadmiaru uwodornionego związku jest niekorzystny, gdyż wpływa ujemnie na szybkość reakcji.

Sposób według wynalazku ma tę jeszcze zaletę, że wskutek znacznego zmniejszenia ilości gazów odpuszczanych z instalacji odpowiednio zmniejszają się straty produktu reakcji, który w postaci par zawarty jest w tych gazach.

Przykład. Do reaktora głównego wprowadza się na godzinę 880 Nm³ wodoru świeżego zawierającego 871 Nm³ (99,0%) H₂ i 9 Nm³ (1,0%) gazów obojętnych oraz 1000 Nm³ wodoru obiegowego zawierającego 900 Nm³ (90,0%) H₂ i 100 Nm³ (10,0%) gazów obojętnych, 800 kg benzenu i 207 kg produktu uwodorniania z reaktora dodatkowego.

Proces przebiega w temperaturze 160°C w obecności katalizatorów takich jak niklowe, platynowe i palladowe pod ciśnieniem 10 at. Produkty reakcji schładza się, oddziela się z nich 1077 kg cykloheksanu oraz gazy zawierające 981 Nm³ (90,0%) H₂ i 109 Nm³ (10,0%) gazów obojętnych. Z gazów tych część, mianowicie 900 Nm³ H₂ i 100 Nm³ gazów obojętnych zawraca się do procesu. Resztę, zawierającą 81 Nm³ H₂ i 9 Nm³ gazów obojętnych zawraca się do procesu. Resztę, zawierającą 81 Nm³ H₂ i 9 Nm³ gazów obojętnych wprowadza się do reaktora dodatkowego, do którego wprowadza się również 200 kg benzenu. Produkty reakcji schładza się i rozdziela w separatorze.

Produkty ciekłe zawierające 207 kg częściowo uwodornionego benzenu wprowadza się do reaktora głównego, zaś produkty gazowe, zawierające 9 Nm³ (50,0%) H₂ i 9 Nm³ (50,0%) gazów obojętnych wypuszcza się do atmosfery. Przy ilości zużytego wodoru równej 862 Nm³ ilość odpuszczana do atmosfery wynosi 9 Nm³ co stanowi około 1%.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wykorzystania wodoru z gazów resztkowych z procesów uwodorniania związków organicznych w fazie gazowej gazami zawierającymi wodór znamienny tym, że gazy te kieruje się do dodatkowego reaktora uwodorniania, do którego wprowadza się współprądowo część substratu przeznaczonego do uwodorniania, po czym gazy poreakcyjne z reaktora dodatkowego schładza się, odprowadza z niego gaz odpadowy stanowiący głównie gaz obojętny, zaś wykroplony częściowo uwodorniony substrat kieruje się do procesu uwodorniania do reaktora głównego, do którego wprowadza się równocześnie pozostałą część substratu.

