



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 13.08.73 (P. 164662)

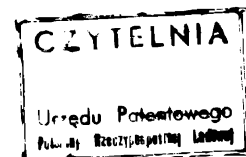
Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 02.05.75

Opis patentowy opublikowano: 31.05.1977

MKP B01j 1/00

Int. Cl². B01J 1/00



Twórcy wynalazku: Lucja Matuszewska, Andrzej Krzysztoforski, Marek Pochwalski

Uprawniony z patentu: Zakłady Azotowe „Puławy”, Puławy (Polska)

Sposób prowadzenia reakcji w układzie gaz-ciecz w reaktorach barbotażowych

1

Reaktory typu barbotażowego stanowią szeroko stosowany typ aparatu w przemyśle chemicznym i przemysłach pokrewnych. Szczególnie przydatne są one w procesach utleniania i uwodornienia, przy czym reakcje mogą przebiegać zarówno między gazem a cieczą, jak i między reagentami gazowymi w obecności katalizatora zawieszonego w cieczy, stanowiącej produkt reakcji. Znane są liczne przykłady zarówno prowadzenia tego typu procesów, jak i rozwiązań aparaturowych reaktorów, np. patent polski Nr 64 449.

Procesy, które można realizować w reaktorach barbotażowych mogą przebiegać w strefie kinetycznej, a wówczas strona hydrodynamiczna procesu nie gra istotnej roli, gdyż rozpuszczanie reagentów gazowych w cieczy następuje znacznie szybciej niż sama reakcja. Procesy takie mogą operować takim reagentem gazowym, którego stopień wykorzystania jest z ekonomicznego punktu widzenia mało istotny. Przykładem tego typu procesów może być utlenianie węglowodorów tlenem z powietrza, np. utlenianie cykloheksanu do cykloheksanolu i cykloheksanonu.

Liczne jednak są procesy przebiegające w strefie dyfuzyjnej lub przejściowej (dyfuzyjno-kinetycznej), w którym to wypadku warunki hydrodynamiczne, jak szybkość przepływu cieczy, wielkość pęcherzy gazowych, związana z tym szybkość ich wznoszenia się, a co za tym idzie czas przebywa-

2

nia pęcherzy gazowych w cieczy reakcyjnej mają istotne znaczenie dla przebiegu procesu.

W procesach takich mogą być ponadto stosowane reagenty gazowe stanowiące produkt poprzedniej syntezy, a zatem reagenty o stosunkowo dużej wartości jednostkowej, wobec czego zagadnieniem istotnym jest maksymalne wyczerpanie z nich składnika stanowiącego reagent. Przykładem tego typu procesu może być proces produkcji siarczanu hydroksyloaminy drogą redukcji tlenku azotu wodorem w środowisku kwasu siarkowego w obecności zawieszonego katalizatora (np. platynowego), bądź też proces produkcji podtlenku azotu drogą reakcji tlenu bądź tlenku azotu z siarczanem hydroksyloaminy znajdującym się w roztworze kwasu siarkowego.

W znanych dotąd procesach prowadzonych w reaktorach barbotażowych stosuje się oddzielony odbiór cieczy reakcyjnej (z reguły z dolnej części reaktora) i gazu poreakcyjnego (z reguły z górnej części reaktora). Jest rzeczą znaną, że ciecz poreakcyjna zwykle unosi z sobą pewną ilość gazu poreakcyjnego, bądź wskutek porywania pęcherzy gazowych z odpływającą cieczą, bądź w następstwie rozpuszczalności gazów w cieczy poreakcyjnej. Jednakże w znanych dotąd rozwiązaniach, unoszenie gazów poreakcyjnych z cieczą reakcyjną traktuje się jako zjawisko niekorzystne, które w miarę możliwości usiłuje się ograniczyć, stosując odpowiednie środki zaradcze, jak np. zachowanie od-

powiednio dużej odległości między bęłkotką wprowadzającą gaz z punktem odpływu cieczy z reaktora, wprowadzenie szykan i przesłon i inne.

Jednym z najbardziej efektywnych i często stosowanych sposobów zapobiegających porywaniu pęcherzy gazowych z cieczą poreakcyjną jest zwiększenie powierzchni przekroju reaktora w jego dolnej części. W ten sposób zmniejsza się szybkość cieczy w tej części reaktora, powodując wznoszenie się pęcherzy gazowych z powrotem do strefy, do której wprowadza się reagenty gazowe.

W praktyce stwierdzono nieoczekiwanie, że w określonych warunkach, a zwłaszcza w wypadku omówionych wyżej procesów przebiegających w strefie dyfuzyjnej i stosujących wartościowe reagenty gazowe, zjawisko unoszenia gazu z cieczą reakcyjną opuszczającą system reakcyjny nie tylko nie jest szkodliwe ale może mieć pozytywne znaczenie dla realizacji procesów w reaktorach barbotażowych. W tych wypadkach tego zjawiska nie tylko nie należy unikać ale można nim sterować i wykorzystać go świadomie. Uzyskuje się w efekcie wyższy niż w znanych dotąd rozwiązaniach stopień przereagowania reagentów gazowych, co w konsekwencji pozwala obniżyć jednostkowe wskaźniki zużycia surowców w danym procesie, bądź też może prowadzić do otrzymania produktów gazowych o znacznie większej czystości niż przy zastosowaniu znanych dotąd sposobów.

Istotę sposobu według wynalazku da się wyjaśnić interpretując zjawiska hydrodynamiczne i dyfuzyjne zachodzące w reaktorach barbotażowych.

Wielkość pęcherzy gazowych wytwarzanych przez przemysłowe urządzenia barbotażowe nigdy nie jest jednakowa i zawarta jest zwykle w pewnym przedziale średnic. Zjawisko aglomeracji pojedynczych pęcherzy stanowi tu dodatkowy powód zróżnicowania średnic pęcherzy. Dalsza zmiana wielkości pęcherzy zachodzi wskutek przereagowania gazowych substratów reakcji. Ponieważ od wielkości pęcherzy zależna jest szybkość ich unoszenia, a niezależnie od tego, ciecz spływająca z góry ku dołowi reaktora posiada określoną w niektórych wypadkach dość dużą szybkość, efektywne szybkości wznoszenia się poszczególnych pęcherzy gazowych różnią się między sobą znacznie, co powoduje selekcję pęcherzy gazowych.

Pęcherze o największej średnicy wznoszą się najszybciej i przebywają w strefie reakcyjnej najkrócej, uchodzą do górnej części reaktora, natomiast pęcherze o najmniejszej średnicy przebywają w strefie reakcyjnej znacznie dłużej, a odprowadzane z niej są głównie ku dołowi reaktora i dalej na zewnątrz razem ze strumieniem cieczy poreakcyjnej. Ponieważ z kolei pęcherze o małej średnicy posiadają znacznie lepsze rozwinięcie powierzchni styku faz, a zatem lepsze warunki dyfuzji reagentów gazowych do cieczy, stąd gaz poreakcyjny porywany przez ciecz reakcyjną jest znacznie uboższy w substraty reakcji niż gaz poreakcyjny odprowadzany z górnej części reaktora.

Również zjawisko rozpuszczalności składników gazowej mieszaniny reakcyjnej w ciekłej mieszaninie reakcyjnej może wywierać znaczny wpływ na

różnicę w zawartości reagentów gazowych w gazie unoszonym wraz z cieczą reakcyjną, w porównaniu do gazu odprowadzanego z górnej części reaktora. Wystąpi to szczególnie jeśli substraty reakcji są mniej rozpuszczalne w cieczy reakcyjnej niż inertne składniki mieszaniny gazowej. Ponieważ rozpuszczalność gazów wzrasta ze wzrostem ich ciśnienia cząstkowego, wzrost ciśnienia hydrostatycznego ku dołowi deaktora będzie potęgował omówione zjawisko. Również wzrost ciśnienia procesu przy równoczesnym zastosowaniu rozdzielu uniesionego gazu od cieczy reakcyjnej poza reaktorem pod ciśnieniem niższym niż ciśnienie procesu ułatwi odprowadzenie części gazów poreakcyjnych wraz z cieczą reakcyjną. Dobierając zatem odpowiednio ciśnienie procesu względnie wysokość słupa cieczy w reaktorze (o ile nie są one ściśle zdeterminowane wymaganiami procesu) można wpływać na rozmiary tego zjawiska.

Istotą sposobu według wynalazku stanowi dobór wielkości pęcherzyków gazowych i szybkości przepływu cieczy, tak aby szybkość wznoszenia się części pęcherzyków gazowych była mniejsza niż szybkość przepływu cieczy, wskutek czego ta część pęcherzyków gazowych zostaje porywana przez ciecz reakcyjną, a następnie oddzielnie uniesionego gazu od cieczy z uzyskaniem w ten sposób strumienia gazu różniącego się składem od strumienia gazu poreakcyjnego odprowadzanego z górnej części reaktora.

Istotą wynalazku jest również wykorzystanie różnej rozpuszczalności składników gazowej mieszaniny reakcyjnej w cieczy reakcyjnej do zwiększenia różnic składu gazu unoszonego z cieczą reakcyjną w porównaniu do składu gazu odbieranego z górnej części reaktora ze zwiększeniem uzyskanego efektu w drodze zastosowania wyższego ciśnienia w procesie a niższego w operacji oddzielania gazu uniesionego z cieczą reakcyjną poza reaktor.

Sposób według wynalazku może być szczególnie korzystnie zastosowany w wypadku procesów, w których konieczne jest zwracanie gazów odlotowych z powrotem do reaktorów w związku z ograniczoną konwersją w jednym przejściu przez system reakcyjny. Zazwyczaj w takim wypadku z obiegu odbiera się część gazu celem nie dopuszczenia do nadmiernego wzrostu stężenia gazów inertnych i odprowadza się ją poza układ reakcyjny, np. do atmosfery, do wykorzystania jako produkt uboczny, do spalania lub innego typu nieszkodliwienia.

Odprowadzenie tego gazu wiąże się z nieuniknionymi stratami substratów reakcji, obecnych w gazie obiegowym w określonym stężeniu obok gazów inertnych. W sposobie według wynalazku możliwe jest odbieranie części gazu z układu reakcyjnego, w ten sposób że utrzymując celowe warunki sprzyjające unoszeniu gazów poreakcyjnych z cieczą poreakcyjną oddziela się następnie te gazy od cieczy, ograniczając lub rezygnując w ogóle z odprowadzenia gazów z obiegu, posiadających znacznie wyższe stężenie substratów reakcji.

Sposób według wynalazku może być również szczególnie korzystnie zastosowany w wypadku

procesów prowadzonych z recyrkulacją cieczy, zwłaszcza jeśli objętość godzinowa recyrkulowanej cieczy wielokrotnie przewyższa objętość godzinową produktu wyprowadzanego z układu. Może to mieć miejsce, np. gdy chodzi o zapewnienie dobrego odbioru ciepła w chłodnicach cyrkulacyjnych umieszczonych poza reaktorem. Duża objętość cieczy po reakcyjnej odprowadzonej z reaktora do obiegu zwiększa proporcjonalnie zarówno ilość pęcherzy gazowych porywanych przez tę ciecz jak i ilość gazu uniesionego z tą cieczą w formie rozpuszczonej.

Sposób według wynalazku zostanie bliżej przedstawiony na przykładach procesu produkcji siarczanu hydroksyloaminy, drogą redukcji tlenku azotu wodorem w środowisku kwasu siarkowego w obecności zawieszonego katalizatora oraz procesu produkcji podtlenku azotu drogą reakcji tlenu z siarczanem hydroksyloaminy zawartym w roztworze co nie ogranicza możliwości zastosowania sposobu według wynalazku do wymienionych procesów.

Przykład I. Przez reaktor barbotażowy wysokości 6 m, którego dolna część poniżej zasilania gazem reakcyjnym posiada poszerzenie wysokości 1 m i średnicy 1,2 m, a górna część wysokości 5 m posiada średnicę 0,93 m, przepływa znajdująca się w obiegu ciecz reakcyjna z zawieszonym katalizatorem w kierunku z góry na dół z szybkością 160 m³/h o następującym składzie:

(NH ₂ OH) ₂ H ₂ SO ₄	22,74% wag.
(NH ₄) ₂ SO ₄	3,65% wag.
H ₂ SO ₄	5,18% wag.
H ₂ O	68,43% wag.

Jako katalizator stosuje się platynę naniesioną na drobno sproszkowany nośnik węglowy. Do reaktora doprowadza się 0,078 m³/h 24,2% kwasu siarkowego z zawieszonym katalizatorem i 80,4 m³/h gazu reakcyjnego w postaci drobnych pęcherzyków o średnicy 0,5—1,0 mm, wytwarzanych za pomocą odpowiedniego dystrybutora, powstałego z 51,4 Nm³/h gazu cyrkulacyjnego i 29,0 Nm³/h gazu świeżego. Prowadząc proces w temperaturze 40°C pod ciśnieniem 1,6 atm przy ustalonej wysokości słupa cieczy w reaktorze otrzymuje się w ciągu godziny 23,5 kg (NH₂OH)₂·H₂SO₄ odprowadzanego w postaci roztworu ze strumienia cyrkulacyjnego roztworu reakcyjnego z zawieszonym katalizatorem.

Gazy wylotowe zawierające nieprzereagowane w pełni substraty reakcji w ilości 5,6 Nm³ NO/h i 37,2 Nm³ H₂/h, powstający jako gazowy produkt uboczny N₂O oraz wyprowadzone z gazem świeżym inerty uchodzą w górnej części reaktora.

Ze strumienia gazu uchodzącego w górnej części reaktora dla zapobieżenia gromadzenia się inerty w gazie cyrkulującym, odprowadza się na zewnątrz układu reakcyjnego 7,8 Nm³/h gazu w tym 0,735 Nm³ NO/h i 4,887 Nm³/h. Zużycie gazowych surowców na jedną tonę wytwarzanego siarczanu hydroksyloaminy wynosi 388,1 Nm³ 100% NO i 767,2 Nm³ 100% H₂.

Przykład II. Proces katalitycznej redukcji tlenku azotu wodorem w środowisku kwasu siar-

kowego prowadzi się w reaktorze barbotażowym, jak podano w przykładzie I, przy zastosowaniu takich samych parametrów, jak wielkość pęcherzyków gazu, temperatura, ciśnienie, ilość i skład cieczy, gazu zasilającego, dodawanego kwasu siarkowego i odbieranego gotowego produktu. Gaz po reakcyjny odbiera się z dwóch punktów, to jest z górnej części reaktora oraz ze specjalnego aparatu zabudowanego na odpływie cieczy z reaktora. Gaz z górnej części reaktora jest cyrkulowany. Z aparatu zabudowanego na odpływie cieczy z reaktora odprowadza się poza układ reakcyjny gaz w ilości 5,12 Nm³/h, przy czym ilość nieprzereagowanego tlenku azotu w tym gazie wynosi 0,001 Nm³/h i wodoru 3,123 Nm³/h.

Do układu reakcyjnego doprowadza się gaz świeży w ilości 26,30 Nm³/h. W porównaniu do przykładu I oddzielenie i wyprowadzenie z układu głęboko przereagowanego gazu uniesionego z cieczą reakcyjną spowodowało obniżenie wskaźników zużycia tlenku azotu o 31,3 Nm³ i wodoru o 75,0 Nm³ na tonę siarczanu hydroksyloaminy. Bardzo niskie stężenie tlenku azotu w gazie odprowadzanym ze strumienia cieczy opuszczającej reaktor pozwala na wypuszczanie go bezpośrednio do atmosfery.

Przykład III. Do górnej części reaktora barbotażowego wysokości 15 m o średnicy 0,93 m doprowadza się w ciągu godziny w sposób ciągły ciecz reakcyjną składającą się ze 100 m³ roztworu cyrkulacyjnego o składzie wagowym:

(NH ₂ OH) ₂ H ₂ SO ₄	3,4%
(NH ₄) ₂ SO ₄	3,7%
H ₂ SO ₄	16,9%
H ₂ O	76,0%

i 2,12 m³ świeżego roztworu o składzie:

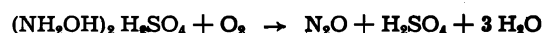
(NH ₂ OH) ₂ H ₂ SO ₄	22,75%
(NH ₄) ₂ SO ₄	3,65%
H ₂ SO ₄	5,17%
H ₂ O	68,43%

z zawieszonym 5% katalizatorem platynowym. Na wysokości 1 do 3 m licząc od dołu kolumny doprowadza się w ciągu godziny za pomocą układu dystrybucyjnego 246 Nm³ gazu reakcyjnego w postaci pęcherzyków o średnicy 0,3 do 0,6 mm o następującym składzie objętościowym:

N ₂ O	50%
O ₂	50%

gaz ten składa się z 150 Nm³ gazu cyrkulacyjnego zawierającego 123 Nm³ N₂O i 27 Nm³ O₂ oraz z 96 Nm³ świeżego tlenu doprowadzanego do układu.

Celem zachowania stałości ilości i składu roztworu cyrkulacyjnego z układu odprowadza się 2,5 m³ tego roztworu na godzinę. Prowadząc proces pod ciśnieniem 2,0 atm w temperaturze 25°C przy stałym słupie cieczy w reaktorze wysokości 9 m licząc na ciecz uspokojoną powstaje w reaktorze 78,7 Nm³ N₂O w myśl reakcji:



Odprowadzany wytworzony podtlenek azotu z górnej części kolumny posiada czystość 82% (zawie-

rając 18% tlenu). Wskaźnik zużycia tlenu wynosi 1,22 Nm³ O₂/Nm³ N₂O.

Przykład IV. Proces katalitycznego otrzymywania podtlenku azotu z tlenem i siarczanem hydroksyloaminy prowadzi się w takim samym reaktorze przy identycznych parametrach jak to opisano w przykładzie 3, z tym, że na odpływie cieczy z reaktora zabudowano aparat pracujący pod ciśnieniem 1 atm, w którym następuje wydzielanie i odprowadzenie 82 Nm³/h gazu zamiast z górnej części reaktora.

Przy takim rozwiązaniu odprowadzany gaz charakteryzuje się wysoką zawartością podtlenku azotu (96% przy niskiej t zawartości tlenu 4%) co jest spowodowane zarówno porywaniem gazu głębiej prze-reagowanego w dolnej części reaktora, jak również wydzielaniem się znacznych ilości bardziej rozpuszczalnego N₂O niż tlenu. W górnej części kolumny skład objętościowy gazu przedstawia się następująco:

N ₂ O	75%
O ₂	25%

Do zasilania kolumny stosuje się 164 Nm³ tego gazu oraz 82 Nm³ świeżego tlenu, uzyskując wskaźnik zużycia tlenu 1,04 Nm³/Nm³ N₂O.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób prowadzenia reakcji w układzie gaz-ciecz w reaktorach barbotażowych, zwłaszcza w procesach chemicznych prowadzonych z recyrkulacją strumienia gazów opuszczających reaktor i/lub z recyrkulacją cieczy opuszczającej reaktor, **znamienny tym**, że parametry hydrodynamiczne, zwłaszcza szybkość przepływu cieczy i/lub wielkość pęcherzyków gazowych dobiera się tak, aby szybkość wznoszenia się części pęcherzy gazowych była mniejsza niż szybkość przepływu cieczy, wskutek czego ta część pęcherzy gazowych zostaje porywana przez ciecz reakcyjną, i/lub parametry mające wpływ na rozpuszczalność składników gazowej mieszaniny reakcyjnej, zwłaszcza ciśnienie procesu i wysokość słupa cieczy w reaktorze dobiera się tak, aby zwiększyć rozpuszczalność składników gazowych, a następnie oddziela się uniesiony gaz od cieczy w części lub w całości, uzyskując w ten sposób strumień gazu różniący się składem od strumienia gazu póreakcyjnego odprowadzanego z górnej części reaktora i poddaje się te dwa strumienie dalszemu postępowaniu oddzielnie.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że uniesiony gaz oddziela się od cieczy pod ciśnieniem niższym niż panujące w reaktorze.

ERRATA

W łamie 5, w wierszu 54 **jest**:
uboczny N₂O oraz wyprowadzone z gazem świeżym

powinno być:

utoczny N₂O oraz wprowadzone z gazem świeżym