

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

Egz. SŁUŻBOWY
64449

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 26.II.1969 (P 131 970)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 29.II.1972

Kl. 12 g, 1/01

MKP B 01 j, 1/00

UKD

Współtwórcy wynalazku: Stanisław Ciborowski, Andrzej Krzysztoforski, Jerzy
Osoba

Właściciel patentu: Zakłady Azotowe im. F. Dzierżyńskiego, Tarnów (Polska)

Reaktor do selektywnego utleniania związków organicznych w fa- zie ciekłej gazami zawierającymi tlen

1

Przedmiotem wynalazku jest reaktor do selektywnego utleniania związków organicznych w fazie ciekłej gazami zawierającymi tlen.

Procesy utleniania związków organicznych w fazie ciekłej gazami zawierającymi tlen prowadzi się na ogół w temperaturze 130—180°C. W większości przypadków konieczne jest stosowanie zwiększonego ciśnienia z uwagi na wysoką prężność par reagentów w temperaturze reakcji. Na przykład proces utleniania cykloheksanu powietrzem prowadzi się na ogół w temperaturze 140—160°C pod ciśnieniem 8—10 atn, proces utleniania toluenu powietrzem prowadzi się na ogół w temperaturze 140—160°C pod ciśnieniem 5—10 atn.

W procesach utleniania związków organicznych otrzymuje się produkty o różnym stopniu utlenienia. Na przykład z węglowodorów można otrzymać między innymi następujące produkty o coraz wyższym stopniu utlenienia: alkohole, ketony, aldehydy, kwasy karboksylowe, hydroksy i ketokwasy i wreszcie dwutlenek węgla i wodę. Na ogół produkty o wyższym stopniu utlenienia nie powstają bezpośrednio z substratu, lecz poprzez związki o niższym stopniu utlenienia. Często cennymi produktami są związki o niskim stopniu utlenienia.

Na przykład w wypadku utleniania cykloheksanu najcenniejszymi produktami są cykloheksanol i cykloheksanon, natomiast produktami o małej wartości są związki powstające w wyniku dalszego utleniania wspomnianych cennych produktów, a zwłaszcza kwasy karboksylowe, hydroksykwasy, estry cykloheksylowe i laktony. W takim przypadku proces należy prowadzić selektywnie.

2

Wysoką selektywność uzyskać można stosując niską konwersję substratu, na przykład w przypadku utleniania cykloheksanu stosuje się na ogół konwersję 3—8%. Selektywność procesu można też podwyższyć przez odpowiednią konstrukcję urządzeń, w których procesy te są prowadzone.

Jako reaktory do procesów utleniania związków organicznych w fazie ciekłej stosuje się zazwyczaj pionowe zbiorniki cylindryczne, które są zaopatrzone w urządzenia umożliwiające wprowadzenie na przykład powietrza w formie pęcherzyków. Część ciepła reakcji odprowadza się przez odparowywanie reagentów, głównie substratu, w strumieniu gazów poreakcyjnych wychodzących z reaktora. Pozostałą część ciepła reakcji odbiera się przeponowo za pomocą węzownic chłodzących zanurzonych w reaktorze, wewnątrz których znajduje się medium chłodzące, na przykład woda wrząca pod ciśnieniem. Możliwe jest również takie dobranie ciśnienia procesu, że cała ilość ciepła reakcji zostanie odprowadzona bezprzeponowo przez odparowanie reagentów. Taki sposób jest ostatnio najpowszechniej stosowany.

Znanym rozwiązaniem podwyższającym selektywność procesu jest zastosowanie baterii reaktorów połączonych szeregowo. Substrat organiczny doprowadza się do pierwszego reaktora baterii, produkt odbiera się z ostatniego, natomiast gazy zawierające tlen doprowadza się równolegle do wszystkich, bądź prawie wszystkich reaktorów.

Układ taki stanowi najprostsze, lecz niezadowalające rozwiązanie problemu. Łączenie pojedynczych reaktó-

rów wymaga dużej powierzchni zabudowy, rurociągi przelewowe wymagają z uwagi na temperaturę reakcji dobrej kompensacji cieplnej i stanowią — ze względu na swój ograniczony przekrój — punkt, gdzie najłatwiej odkładają się osady, zmuszające do okresowych postojów na czyszczenie aparatury. Tonaż i koszt układu reakcyjnego silnie wzrasta ze wzrostem ilości stopni. Wadą jest też zwiększenie się (w porównaniu do jednego reaktora o tej samej objętości) stosunku powierzchni do objętości, z uwagi na niekorzystny niekiedy katalityczny wpływ powierzchni metalicznych na reagenty. W związku z powyższym zazwyczaj ogranicza się ilość reaktorów w układzie; wybór ilości reaktorów stanowi zwykle kompromis między wysokością kosztów inwestycyjnych, a wymogami selektywności procesu. W znanych układach tego typu najczęściej stosuje się 2 lub najwyżej 3 reaktory.

Znane są także reaktory poziome składające się z jednego naczynia zaopatrzonego w przegrody tworzące rodzaj labiryntu, wydłużającego drogę cieczy, przez co ogranicza się nieco zwrotne mieszanie i osiąga się efekt zbliżony w pewnym stopniu do baterii reaktorów. Nie udaje się jednak tym sposobem uniknąć mieszania zwrotnego w decydującym stopniu, co niekorzystnie wpływa na selektywność reakcji w porównaniu z opisanym wyżej systemem baterii reaktorów. Ponadto — w porównaniu do baterii reaktorów — niekorzystnym momentem jest całkowite połączenie przestrzeni parowej całego układu reakcyjnego. Uniemożliwia to skuteczną lokalną kontrolę stężenia tlenu, która odzwierciedla przebieg reakcji i pozwala zapobiec (na przykład drogą zastosowania automatycznej blokady) ewentualnemu tworzeniu się mieszaniny wybuchowej. Oprócz tego zmieszanie wszystkich gazów poreakcyjnych może być niekorzystne również z innego względu. Jeśli prowadzić proces w kaskadowym systemie połączeń kilku reaktorów — gazy odlotowe z każdego reaktora, nasycone w różnym stopniu (zależnym od stopnia przereagowania w danym reaktorze) produktami reakcji, mogą być osobno lub w części poddawane odpowiedniemu postępowaniu. W wypadku reaktora z przegrodami typu labiryntowego osobne traktowanie gazów odlotowych z poszczególnych etapów reakcji jest niemożliwe.

Osobnym zagadnieniem występującym w przypadku reaktorów służących do utleniania związków organicznych w fazie ciekłej gazami zawierającymi tlen jest sprawa mieszania reagującej cieczy. Dobre mieszanie ma zasadniczy wpływ na selektywność reakcji wskutek ujednolicenia stężeń i temperatur oraz likwidacji tak zwanych ognisk reakcji. Jednak uzyskanie dobrego wymieszania nie jest proste, zwłaszcza jeśli — jak w szeregu wypadków opisanych wyżej znanych rozwiązań — należy wprowadzić gaz do cieczy w jednym lub niewiele punktach w obrębie jednego stopnia reakcyjnego. Niekiedy oprócz mieszania reagującym gazem stosuje się mieszadła mechaniczne, co jednak znacznie komplikuje konstrukcję aparatu.

Stwierdzono, że wady i braki przedstawionych wyżej rozwiązań pozwala skutecznie uniknąć reaktor będący przedmiotem niniejszego wynalazku. Posiada on wszystkie zalety prostego układu kaskadowego połączenia kilku reaktorów, nie posiadając równocześnie jego wad. Reaktor według wynalazku umożliwia stworzenie praktycznie dowolnej ilości stopni, najkorzystniej 4—8, przy nieznacznym wzroście kosztów, pozwalając na zbliżenie

się do układu idealnego pod względem selektywności. Stanowi on zwarte rozwiązanie konstrukcyjne, umożliwiające uzyskanie w jednym aparacie kilku stopni reakcyjnych odciętych również w przestrzeni parowej, przy znacznie zmniejszonym zużyciu kwasoodpornego tworzywa w porównaniu z układem szeregowo połączonych oddzielnych reaktorów o takiej samej ilości stopni i łącznej objętości.

Połączenie poszczególnych stopni może być rozwiązane bez połączeń rurowych, dużymi przekrojami, co w znacznym stopniu zapobiega odkładaniu się osadów i zwiększa czas nieprzerwanej pracy reaktora. Odpływ cieczy z poszczególnych stopni i dopływ do poszczególnych stopni może być rozwiązany na dowolnej wysokości przekroju poprzecznego reaktora, w zależności od potrzeb. Gazy odlotowe mogą być odprowadzane oddzielnie z każdego stopnia, co ma znaczenie z uwagi na kontrolę stężenia tlenu, oraz z uwagi na ewentualne osobne postępowanie z gazami z poszczególnych stopni, zawierającymi pary reagentów o różnym składzie.

Reaktor według wynalazku składa się z usytuowanej poziomo cylindrycznej obudowy, podzielonej wewnątrz na szereg komór parami blisko siebie położonych przegród, na przykład typu segmentowego. Z każdej pary przegród jedna przegroda służy jako przegroda przelewowa zapobiegająca zwrotnemu mieszanin cieczy, natomiast druga przegroda służy jako zamknięcie hydrauliczne odcinające kontakt między przestrzeniami parowymi poszczególnych komór. Przegroda przelewowa jest połączona szczelnie z dnem i bokami obudowy, a pozostawia wolny przelot pod górną częścią obudowy, natomiast przegroda służąca jako zamknięcie hydrauliczne połączona jest szczelnie z górną częścią i bokami obudowy, a pozostawia wolny przelot nad dnem obudowy. Aby nastąpiło odcięcie przestrzeni parowych poszczególnych komór, dolna krawędź przelotu przegrody przelewowej znajduje się wyżej niż górna krawędź przelotu przegrody służącej jako zamknięcie hydrauliczne.

Duża powierzchnia lustra cieczy związana z poziomym usytuowaniem reaktora wymaga odpowiedniego rozwiązania mieszania. Stwierdzono eksperymentalnie że najlepsze wyniki uzyskuje się rozpraszając gaz na dużej powierzchni. Wymaga to odpowiedniego ukształtowania bełkotki, na przykład w formie ramy bądź rusztu z równomiernie perforowanych rur, tak aby powierzchnia poziomego przekroju reaktora na której ma miejsce wprowadzanie gazu do cieczy, ograniczona zewnętrznymi wymiarami bełkotki, wynosiła co najmniej 50%, najkorzystniej zaś 80—90% powierzchni lustra cieczy.

Eksperyment w skali pilotowej potwierdził, że przy zastosowaniu tego typu bełkotki w reaktorze według niniejszego wynalazku osiąga się praktycznie całkowitą jednorodność temperatur i stężeń w reaktorze, co warunkuje wysoką selektywność procesu. Bełkotki mogą być umieszczone w każdej komorze reaktora, bądź też w zależności od potrzeb niektóre komory mogą być pozbawione wstrzyku gazu (na przykład ostatnia komora może pracować jedynie jako bufor, lub objętość w której zachodzi termiczny rozkład hydronadtlenków).

Przedmiot wynalazku jest przedstawiony w przykładzie wykonania na rysunku w przekroju podłużnym.

Reaktor składa się z cylindrycznego korpusu 1, podzielonego na kilka oddzielnych komór przegrodami przelewowymi 2. Substrat wchodzi do reaktora króćcem 3 i kolejno przepływa przez wszystkie komory aż do

króćca wylotowego 4, ulegając utlenieniu tlenem powietrza, wprowadzanego bełkotkami 5. Gazy odlotowe nasycone parami reagentów uchodzą z reaktora króćcami 6.

W celu uniknięcia mieszania się gazów odlotowych z poszczególnych stopni, sąsiadujące komory odcięte są zamknięciami hydraulicznymi 7. Każda komora może być dostępna przez osobny włącznik w celu umożliwienia usuwania osadów, oraz przeglądów. Poszczególne komory reaktora mogą być zaopatrzone w węzownice chłodzące, mogą też chłodzić takich nie posiadać, wówczas proces należy prowadzić pod odpowiednio dobranym ciśnieniem, aby przebiegał on autotermicznie.

Zastrzeżenia patentowe

1. Reaktor do selektywnego utleniania związków organicznych w fazie ciekłej gazami zawierającymi tlen, składający się z cylindrycznej obudowy usytuowanej po-

ziomo i zaopatrzony w przegrody wewnętrzne oraz bełkotki służące do wprowadzania gazu do cieczy, **znamienny tym**, że podzielony jest wewnątrz na szereg komór, parami położonych blisko siebie pionowych przegród, przy czym na każdą parę przegród składa się jedna przegroda połączona szczelnie z dnem i bokami obudowy i pozostawiająca wolny przełot pod górną częścią obudowy, oraz jedna przegroda połączona szczelnie z górną częścią i bokami obudowy i pozostawiająca wolny przełot nad dnem obudowy, przy czym dolna krawędź przełotu pierwszej przegrody znajduje się wyżej niż górna krawędź przełotu drugiej przegrody.

2. Reaktor według zastrz. 1, **znamienny tym**, że posiada ilość bełkotek równą lub mniejszą od ilości komór reakcyjnych, przy czym powierzchnia wprowadzania gazu do cieczy, ograniczona zewnętrznymi wymiarami bełkotki wynosi co najmniej 50%, najkorzystniej 80—90% powierzchni lustra cieczy.

