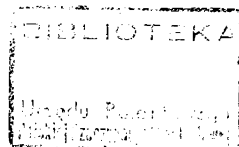


21 marca 1932 r.

BO1j 9/08  
hale

URZĄD PATENTOWY



# RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

## OPIS PATENTOWY

Nr 15485.

Kl. 12 g 4.

MRP BO1j 9/08

The Selden Company  
(Pittsburgh, Pennsylvania, Stany Zjednoczone Ameryki).

### Aparat do reakcyj katalitycznych.

Zgłoszono 1 grudnia 1928 r.

Udzielono 23 stycznia 1932 r.

Pierwszeństwo: 2 grudnia 1927 r. (Stany Zjednoczone Ameryki).

Wynalazek niniejszy dotyczy aparatu do reakcyj katalitycznych odbywających się w fazie parowej i wymagających dokładnej kontroli temperatur.

Wielka ilość reakcyj przeprowadzanych w fazie parowej wymaga bardzo dokładnej kontroli temperatury powstającego ciepła, które czasami osiąga bardzo wysokie granice. Regulowanie to jest niezbędne dla utrzymania warunków reakcji, zapomocą których osiąga się najkorzystniejsze wyniki. Koniecznem jest to szczególnie przy reakcjach utleniających, jak np. przy utlenianiu dwutlenku siarki na trójtlenek oraz

związków organicznych na produkty pośrednie. Do takich reakcyj należy utlenianie materiałów zawierających antracen na antrachinon, toluenu lub jego pochodnych na odpowiednie aldehydy benzenowe lub kwas benzoesowy, benzenu na kwas maleinowy, acenaftenu na acenaftachinon, dwuacenaftyлідendjon, kwas nafto-aldehydowy, bezwodnik kwasu naftalowego i kwas półmelitowy, fluorenu na fluorenon, eugenolu i izoeugenolu na wanilinę i kwas wanilinowy, metylalkoholu i metanu na formaldehyd, etylalkoholu na kwas octowy i podobne. Również reakcje organiczne, służące do

spalania zanieczyszczeń lub przekształcania ich w substancje, dające się łatwo wydzielić, wymagają dokładnej kontroli temperatur. Do reakcji tego rodzaju należy oczyszczanie surowego antracenu lub fenantrenu, osiągane katalitycznym spalaniem karbazolu, oczyszczanie surowej naftaliny, surowych jednordzennych aromatycznych węglowodorów i takich związków alifatycznych, jak np. olejów zawierających siarkę i paliw silnikowych. Również amonjak otrzypywany ze smoły gazowej może być oczyszczany w ten sposób.

Dotychczas stosowane aparaty posiadały komory ochładzane gazami przeznaczonymi do reakcji, lub też cieczami wrzącymi albo niewrzącymi. Pierwszego rodzaju aparaty nadają się głównie do katalitycznego utleniania dwutlenku siarki na trójtlenek siarki, podczas gdy aparaty drugiego rodzaju stosuje się przy katalitycznym utlenianiu związków organicznych na produkty pośrednie. W komorach ochładzanych gazem, jak np. w komorach używanych dla kwasu siarkowego, warstwy katalizatora zostają ochładzane do pewnego stopnia przez gazy reakcji i promieniowanie ciepła osłony, lub też katalizator znajduje się w komorach rurowych i zostaje ochładzany przez gazy, opływające te rury. Do komór pierwszego rodzaju należą komory typu Grillo, zaś do drugiego—komory typu Kniettscha.

Oba rodzaje komór posiadają jednak znaczne wady. Aparaty warstwowe umożliwiają tylko nierównomierne ochładzanie, za wyjątkiem umożliwiającym bardzo małe ich obciążenie, i nie nadają się zupełnie przy silnie egzotermicznych utlenieniach. Skuteczność ochładzająca komór rurowych jest wprawdzie bardzo wielka, ochładzanie nie jest jednak samoczynne, a oprócz tego niezbędna znaczna ilość szczelnych połączeń czyni komory tego rodzaju bardzo kosztownymi.

W celu usunięcia tych wad stosuje Ten-

telev w komorze pewną ilość rur, wykonanych według typu warstwowego i napełnionych katalizatorem. Gazy dopływające płyną przez te rury wdół. Komory tego rodzaju są wprawdzie tanie, gdyż nie wymagają gazoszczelnych połączeń, a skuteczność ochładzająca jest lepsza, niż skuteczność zwykłych komór typu warstwowego, dzięki większej powierzchni promieniującej rur. Ciepło przepływa jednak z rur do otaczającego je gazu bardzo powoli, ponieważ gazu tego nie można przeprowadzać wzdłuż rur z tak wielką prędkością, jakiej wymaga skuteczne przenoszenie ciepła z metalu na gaz.

Aparat według wynalazku posiada prostą budowę i niezawodność komór Tenteleva, przy stosowaniu samoczynnego ochładzania, skuteczniejszego nawet niż ochładzanie komór rurowych. Oprócz tego ochładzanie aparatami według wynalazku jest proporcjonalne do ilości gazów, przepływających przez komorę, a więc proporcjonalne do ilości ciepła, wytwarzanego każdorazowo w tej komorze. Osiąga się w ten sposób bardzo równomierną temperaturę w wielkich zakresach, oraz wielką wydajność przy wysokiej sprawności. Komory tego rodzaju działają nadzwyczaj skutecznie nie tylko przy egzotermicznych reakcjach, względnie słabych, jak np. przy katalitycznym utlenianiu dwutlenku siarki na trójtlenek siarki, utlenianiu metylalkoholu na formaldehyd i innych reakcjach redukujących, lecz mogą być również stosowane przy silnie egzotermicznych utlenieniach związków organicznych, dla których dotychczas nie nadawały się komory ochładzane gazem, i które w wielu wypadkach wymagały kosztownych komór, ochładzanych kąpielą. Wynalazek niniejszy stosuje rury dla katalizatorów, podobnie jak przy zwykłym typie Tenteleva, natomiast ściany rur nie oddają ciepła gazom, względnie nieruchomym, lecz gazy te zostają przeprowadzane przez urządzenie, wymieniające ciepło, umieszczo-

ne przy rurach i wymieniające pośrednio ciepło z temi rurami. Kierunek przepływu gazu zostaje następnie zmieniony tak, że przepływają one wzdłuż katalizatorów, wymieniając z nimi ciepło bezpośrednio. Po ponownej zmianie kierunku gazy te płyną znowu przez rury. W ten sposób gazy, przepływające wzdłuż katalizatorów, otrzymują znacznie zwiększoną i równomierną szybkość, co umożliwia nie tylko znaczną zwiększoną efektywność działania ochładzającego, lecz także dokładne regulowanie tego działania w stosunku do każdej rury.

Na rysunku przedstawione są przykłady wykonania wynalazku. Fig. 1 uwidocznia w przekroju pionowym aparat, odpowiadający wynalazkowi, fig. 2, 3 i 4 pokazują w przekrojach poprzecznych rozmaite typy rur, fig. 6 jest przekrojem pionowym odmiennej konstrukcji, fig. 7 — przekrojem wykonania, odpowiadającego fig. 6, lecz posiadającego innego rodzaju rury, fig. 8 — przekrojem aparatu, przy którym gaz opływa rury strumieniem ściśniętym, fig. 9 — przekrojem przez komorę, odpowiadającą fig. 8, lecz posiadającą bezpośredni dodatkowy dopływ gazu.

Komorę reakcyjną (fig. 1) składa się z osłony 1, nakrywy 2, dna 3 i izolacji 4. Przez nakrywę 2 przeprowadzona jest rura dopływowa 5, zaopatrzona w zawór 7 i odgałęzienie 8, zamykane zaworem 9. Gazy odpływają rurą 6 w dolnej części komory. Aparat posiada dolną komorę i rury 12 napełnione katalizatorem, który tworzy pod temi rurami bardzo cienką warstwę, umieszczoną na dnie sitowem 16. Pod nakrywą 2 znajduje się przedziurawiona ściana 15, której rury 13 sięgają w dół pomiędzy rury 12 i są na dolnych końcach przedziurawione. Czopy 14 umożliwiają przeprowadzanie przez rury 13 większych ilości gazów tak, że zostaje wyrównane silniejsze działanie ochładzające w częściach bliższych osłonie aparatu. Pod płytą 17 umieszczoną pod dnem 16 znajduje się war-

stwa katalizatora 20, spoczywająca na dnie sitowem 21. Ściana 15 posiada zamykane czopami otwory, przez które rury 12 zostają napełniane katalizatorem, odprowadzanym rurą 18. W podobny sposób można doprowadzać warstwę 20 rurą 19, a odprowadzać rurą 22. Po uruchomieniu gazy dopływają rurą 5, zostają rozdzielone płytami 11 i dostają się przez rury 13, wymieniające ciepło, na dno przestrzeni pomiędzy rurami 12. Następnie kierunek gazów tych zmienia się, gdyż płyną one w górę, wymieniając ciepło z rurami 12, po czym płyną ponownie przez te rury w dół. W danym wypadku rury te mogą posiadać otwory 40, tak że gazy dopływają powoli i zostają rozdzielone na większej płaszczyźnie. Gazy odpływające dnem 16 i częściowo doprowadzone do reakcji, natrafiają na płytę 17, przez co zmieniają kierunek w dół, dokładnie i równomiernie zmieszane oraz ochładzane, dzięki zetknięciu się z osłoną. Zwiększenie tego ochładzania osiąga się, ochładzając osłonę wentylatorami 23. Gazy te, dobrze zmieszane i ochłodzone, przepływają następnie przez warstwę 20, w której odbywa się ostateczna reakcja, i dostają się rurą 6 na zewnątrz aparatu.

Rury 12 mogą posiadać dowolny przekrój (np. fig. 2, 3, 4). Rury okrągłe są najtańsze, najodporniejsze i nadają się dla wielu reakcji. Jeżeli jednak gazy przy powrocie ich mają być przeprowadzane wzdłuż rur 12, rury te muszą być umieszczone bardzo blisko jedna obok drugiej, co osiąga się zapomocą przekrojów wielokątnych. Szybkość gazów przeprowadzanych wzdłuż rur i doprowadzanych do reakcji zwiększa się wraz ze zmniejszeniem oddalenia rur od siebie, czego następstwem jest również zwiększenie wymiany ciepła.

Wykonanie według fig. 1 nadaje się do katalizacyjnego utleniania dwutlenku siarki na trójtlenek oraz do pewnego rodzaju łagodnych reakcji egzotermicznych. Samoczynne utlenianie jest bardzo skuteczne i

utrzymuje temperaturę w wielkich zakresach na stałej wysokości. Nagłym wzrostem temperatury można zapobiec, doprowadzając gorące lub zimne gazy rurą 10.

Przy silnie egzotermicznych reakcjach katalitycznych pożądanem jest oprócz umieszczenia rur katalitycznych jednej blisko drugiej celem zwiększenia szybkości przepływających gazów, stosowanie stosunkowo małych rur tak, że wszelkie części katalizatora znajdują się blisko powierzchni rur. Powstawanie miejsc przegrzanych jest wtedy bardzo trudnem, co posiada szczególne znaczenie, jeżeli katalizator jest złym przewodnikiem ciepła. W niektórych wypadkach należy omijać niechłodzone warstwy katalizatora, a mianowicie wówczas, gdy chodzi o silnie egzotermiczne reakcje, jak np. wiele rodzajów utleniania organicznych.

Przy wykonaniu według fig. 6 główna ilość gazu dopływa rurą 5 i przepływa przez rury, wymieniające ciepło, w podobny sposób, jak w urządzeniu, przedstawionem na fig. 1. Oprócz tego gazy poddane reakcji dopływają bezpośrednio zapomocą rury 25, regulowanej zaworem 27 i umieszczonej w nakrywie 2. Płyty 24 rozdzielają gazy, płynące wdół przez rury 26, zaopatrzone w dna usuwalne 28 i przedziurawione w dolnej części. Gazy dostają się przez te otwory do katalizatora, przyczem nie przepływają przez rury 13, wymieniające ciepło. Urządzenie tego rodzaju nadaje się do reakcyj, wymienionych w związku z fig. 1.

Urządzenie, przedstawione na fig. 7, posiada rury katalityczne 12, zaopatrzone w dna sitowe 41, nie zezwalające na przepadanie katalizatora. Dna te umocowane są zapomocą drutów 42 do urządzeń 43. Rury wymieniające ciepło 13 sięgają ponad rurami katalizującymi 12 w rury 30, tak, że gorące gazy, które zostały już poddane reakcji, działają na rury 13 i zapobiegają łatwiej powstawaniu chłodnych miejsc na górnych końcach rur katalitycznych.

Zapomocą czopów 29 może być zmieniana ilość gazów doprowadzanych bezpośrednio rurami 26. Urządzenia takie, służące do regulowania strumienia gazu, mogą być stosowane również przy aparacie według fig. 6.

Przy wykonaniu według fig. 8 rury 12 otoczone są rurami 31, których końce są zamknięte i które w dolnych częściach posiadają otwory. Gazy płyną wzdłuż zewnętrznych powierzchni tych rur, dostają się następnie otworami do pierścieniowatych przestrzeni pomiędzy rurami 31 a 12, a przepływając wgórę do wnętrza rur 12, płyną one przez katalizator wdół i przez dno nazewnątrż. Gazy zmuszone są gromadzić się naokoło rur katalitycznych, osiąga się więc wielką szybkość i nadzwyczaj skuteczną wymianę ciepła. Wykonanie to nadaje się więc do reakcyj, wymagających bardzo dokładnego regulowania temperatury. Przy tem wykonaniu zastosowana jest większa ilość nieochłodzonych warstw katalizatora, przyczem druga warstwa 33 spoczywa na dnie sitowem 34. Rury 35, 37 służą do doprowadzania katalizatora na dno 34, względnie do odprowadzania go z tego dna. Pomiedzy obiema warstwami umieszczona jest płyta rozdzielająca 32. Przy reakcjach silnie egzotermicznych, jak np. przy pewnych organicznych utlenieniach, stosuje się wykonanie według fig. 8, nie posiadające nieochłodzonych warstw katalizatora. Warstwy te są jednak bardzo skuteczne przy reakcjach ostatecznych, np. przy utlenianiu katalitycznem dwutlenku siarki na trójtlenek. Katalizator może mieć w każdym wypadku dowolny skład, można również stosować kilka rodzajów tego czynnika, np. może on zmieniać się w kierunku strumienia gazu ze względu na siłę i skuteczność lub też przy stopniowych reakcjach każdy stopień może posiadać inną warstwę katalizatora.

Rury 31 w wykonaniu według fig. 9 posiadają zwężone szyjkowate zakończenia

36, umocowane w ścianie przedziurawionej, która umieszczona jest pod nakrywą komory. Zakończenia te umożliwiają bezpośredni dopływ części gazów do górnych komór rur 31, a z nich do katalizatora. Końce 36 zaopatrzone są w czopy 38, za pomocą których osiąga się silniejsze ochładzanie rur znajdujących się w środku komory. Działanie dodatkowego doprowadzania gazu odpowiada działaniu według fig. 6 i 7.

Wynalazek nadaje się również do reakcyj, których przebieg nie jest silnie egzotermiczny, np. przy utlenianiu amoniaku na tlenki azotowe, przyczem jednak nie stosuje się nieochładzanych warstw katalizatora. Masy katalizatora mogą być jednakie lub zmieniać się w kierunku przepływu gazu.

W aparatach tych można przeprowadzać katalityczne reakcje, przy których stosuje się ciśnienie lub nie stosuje się ciśnienia, np. można redukować związki azotowe na odpowiednie aminy lub inne pośrednie produkty redukcji. Do takich związków należy np. nitrobenzen, nitrotoluen, nitrofenol, nitronaftalina. Aparaty te nadają się również do reakcyj hydrogenizujących, jak np. do hydrogenizacji benzenu na cykloheksan, fenolu na cykloheksanol, naftaliny na tetralinę i dekalinę, aldehydu krotonowego na normalny alkohol butylowy, aldehydu octowego na alkohol etylowy i podobnych.

Aparaty według wynalazku mogą być stosowane w dalszym ciągu przy reakcjach syntetycznych, jak np. przy redukcji tlenków węgla na metanol, wyższych alkoholi i ketonów lub syntetycznych mieszanin paliw spalinowych. Procesy te mogą być przeprowadzane przy stosowaniu ciśnienia lub bez niego. Aparatami tego rodzaju można również przeprowadzać innego rodzaju reakcje syntetyczne, jak np. syntezę amoniaku, kwasu cjonowodorowego i podobne.

Bardzo ważne znaczenie posiadają urządzenia według wynalazku przy katalitycz-

nych reakcjach, jak np. przy katalitycznym sposobie wytwarzania gazu wodnego, przy katalitycznych dehydrogenizacjach, dehydracjach, zgęszczeniach i polimeryzacjach. Dalszym polem zastosowania jest katalityczne rozkładanie dwutlenków węgla z kwasów, posiadających większą ilość grup karbohydroksylowych. Tak np. można rozłożyć anhydryd kwasu ftalowego na kwas benzoesowy. W aparatach tego rodzaju można również przeprowadzać złożone reakcje, np. rozkładanie grup karbohydroksylowych anhydrydu kwasu ftalowego w atmosferze redukującej, przyczem wytwarza się aldehyd benzyłowy, alkohol benzyłowy i podobne reakcje, które mogą być egzotermiczne lub endotermiczne.

Aparaty nadają się również do destruktywnych sposobów krakowania i hydrogenizacji, jak np. do hydrogenizacji surowego fenantrenu, a w ogólności do wszelkiego rodzaju katalitycznych reakcyj, odbywających się w fazie gazowej.

#### Zastrzeżenia patentowe.

1. Aparat do reakcyj katalitycznych, znamienny tem, że stosuje urządzenia, które powodują przepływ co najmniej części gazów reakcji prawie równolegle do rur katalizujących, wymieniających bezpośrednio ciepło ze strumieniem gazu, urządzenia, powodujące następnie odwrócenie kierunku przepływu gazów, poddawanych reakcji, które w dalszym ciągu stykają się bezpośrednio ze ścianami zewnętrznymi rur katalizujących, i urządzenia, które odwracają ponownie kierunek przepływu gazu tak, że płynie on przez katalizator, umieszczony w rurach, przyczem urządzenia te składają się np. z rur otaczających rury katalizujące, posiadających górne końce zamknięte i otwory w dolnej części ścian.

2. Aparat według zastrz. 1, znamienny tem, że posiada urządzenia, doprowadzające dodatkową ilość gazu do rur katalizu-

jących, np. rury wchodzące w górne końce rur, otaczających rury katalizujące i posiadających zamknięte górne końce.

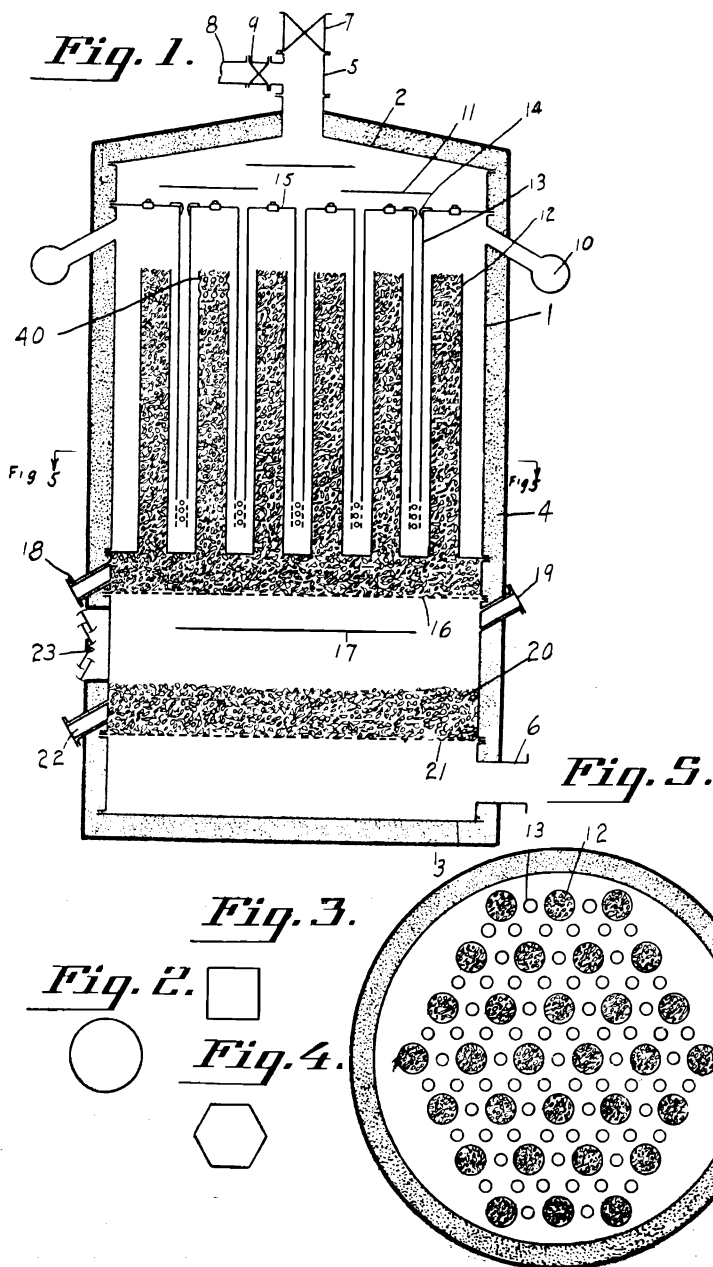
3. Aparat według zastrz. 2, znamieny tem, że posiada urządzenia regulujące ilość bezpośrednio doprowadzanego gazu tak, że do środkowej części aparatu dopływa bez-

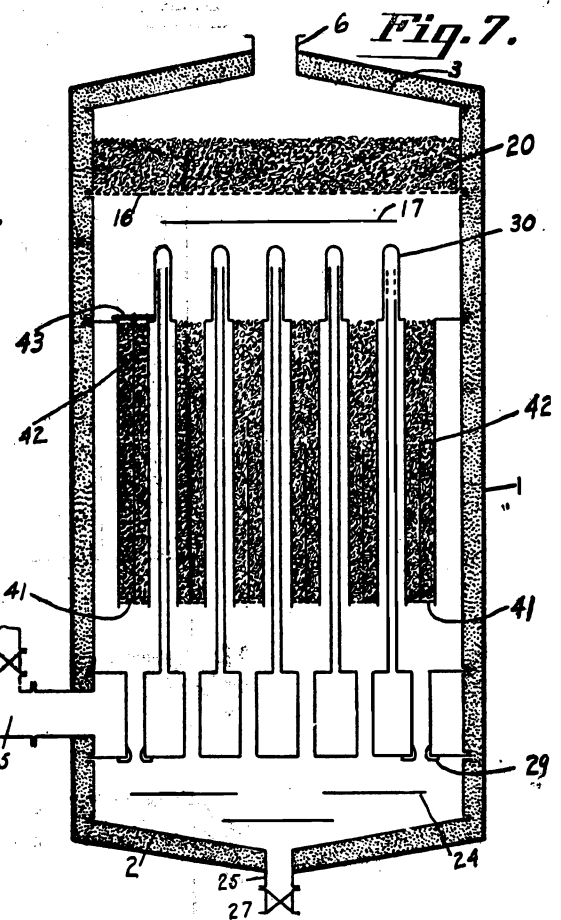
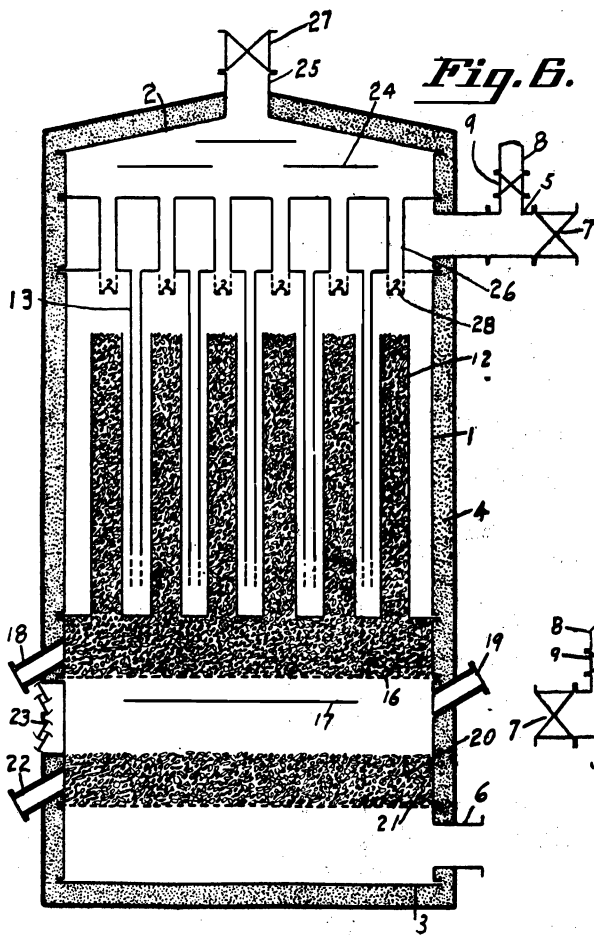
pośrednio większa ilość gazu, niż do części bliższych osłony aparatu.

The Selden Company.

Zastępca: Inż. H. Sokal,

rzecznik patentowy.





***Fig. 8.***

