

Opublikowano dnia 20 sierpnia 1963 r.



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 47198

Kl. 12 g, 1/02
Kl. internat. B 01 j 9/08

VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“

Leuna, Niemiecka Republika Demokratyczna

Sposób prowadzenia procesów katalitycznych w fazie gazowej oraz urządzenie do stosowania tego sposobu

Patent trwa od dnia 18 lutego 1961 r.

Pierwszeństwo: 26 lutego 1960 r. (Niemiecka Republika Demokratyczna)

Wiadomo, że katalityczne procesy w fazie gazowej jak np. uwodorniająca destylacja produktów destylacji ropy naftowej, reformowanie lub izomeryzacja frakcji benzyny, odalkilowanie węglowodorów aromatycznych, odwodornienie, kraming przez uwodornianie lub rozszczepianie węglowodorów i uwodornianie tlenku węgla przebiegają tym szybciej i pełniej, im większa jest powierzchnia katalizatora stojącego do dyspozycji, w odniesieniu do ilości reagujących składników reakcji.

W celu powiększenia powierzchni danej ilości katalizatora dąży się naogół do możliwie małej wielkości ziarna katalizatora. Krańcowemu rozdrobnieniu ziarna katalizatora przeszkadza jednak silnie zwiększający się przez to opór przy przepływie przez złożo katalizatora. W celu obniżenia tego oporu budowano reaktory, w których, patrząc w kierunku prze-

plywu, umieszczone jest możliwie niskie i szerokie złożo katalizatora. W nowoczesnych procesach ze stałym złożem katalizatora stosuje się z tego względu w reaktorach katalizatory o wielkości ziarna 1,0—0,5 mm przy stosunku długości do szerokości złoża katalizatora do 0,1:1 i poniżej.

Znane są różne konstrukcyjne rozwiązania takich reaktorów. Znane są np. stojące reaktory cylindryczne, których średnica jest taka sama lub większa od ich wysokości i w których umieszczone jest złożo katalizatora, przez które następuje prostopadle przepływ, o stosunku wysokości do szerokości 0,2—0,4:1.

Odmianą takiej konstrukcji są reaktory kuliste, w których w obrębie największego przekroju znajduje się złożo katalizatora, podobnie zwympiarowane jak w reaktorach cylindrycznych.

Dalsze rozwiązanie stanowi znany tak zwany reaktor z promieniowym przepływem. Składa się on z cylindrycznego płaszcza wyłożonego rurą izolacyjną, oraz z umieszczonej w nim współosiowo cylindrycznej, perforowanej albo w inny sposób ukształtowanej w postaci sita, rury kontaktowej, której odległość od rury izolacyjnej jest ustalona za pomocą żeber lub występów i jest tak dobrana, że opór przepływu przez zewnętrzną przestrzeń pierścieniową utworzoną między rurą izolacyjną i rurą kontaktową, wzdłuż całej długości reaktora jest mały, w porównaniu z oporem przepływu przez warstwę katalizatora, oraz z również umieszczonej współosiowo, perforowanej albo w inny sposób ukształtowanej w postaci sita, rury centralnej, której średnicę dobiera się tak, że posiada ona taki sam opór przepływu jak zewnętrzna przestrzeń pierścieniowa, dzięki czemu powstaje przestrzeń pierścieniowa ograniczona cylindrycznymi powierzchniami sitowymi, w której znajduje się katalizator. Gazowa mieszanina składników reakcji wchodzi do reaktora z jednego końca przez rurę centralną, dochodzi do złoża katalizatora przez ścianę rury centralnej ukształtowanej w postaci sita, przepływa przez nie promieniowo w kierunku od środka na zewnątrz, przechodzi przez rurę kontaktową ukształtowaną w postaci sita do zewnętrznej przestrzeni pierścieniowej, skąd zostaje odciągnięta na końcu, przeciwnym do wejścia do reaktora.

Tak ukształtowany reaktor z promieniowym przepływem umożliwia ze względów konstrukcyjnych stosowanie prawie krańcowych stosunków długości do szerokości złoża katalizatora. W praktyce jednak zmniejszenie tego stosunku poniżej 0,05:1 ograniczone jest przez wzrastające przy tym trudności równomiernego rozdziału substratów na całej szerokości złoża katalizatora.

Ze względów termodynamiki i kinetyki reakcji pożądane jest ukształtowanie szczególnie dużego reaktora lub złoża katalizatora a z drugiej strony potrzebne jest zachowanie średnicy reaktora poniżej jego wartości maksymalnej; jeżeli oprócz tego chce się stosować możliwie małe uziarnienie katalizatora, wówczas przy wykonywaniu tego reaktora w postaci reaktora z promieniowym przepływem mogą powstawać na skutek nierównomiernego rozdzielenia strumienia produktu w katalizatorze najróżniejsze trudności, np. tworzenie się punktów o wysokiej temperaturze, powstawanie kanałów, reakcje uboczne itd.

Przyczyna tych trudności polega na tym, że przy skrajnie niskim stosunku długości do szerokości różnica ciśnień, a tym samym liniowa szybkość przepływu przez złożo katalizatora staje się skrajnie niska z czego wynika, że niepożądana, wywołana przez zanieczyszczenia lub inne czynniki, dodatkowa, miejscowa różnica ciśnień w jakimkolwiek miejscu złoża katalizatora, które posiada bardzo małą wysokość bezwzględną, może być już znaczna w porównaniu z różnicą ciśnienia podstawowego, panującego w złożu i może prowadzić do silnych zakłóceń przy przepływie przez katalizator, a w skrajnym przypadku do całkowitego unieruchomienia w tym miejscu substratu. Taka sama bezwzględna dodatkowa różnica ciśnień wykazywałaby tylko nieznaczne albo żadne działanie przy wyższej różnicy ciśnienia podstawowego np. w osiowym reaktorze przepływowym.

W taki sam sposób, w odwrotnym sensie, działają negatywne odchylenia od różnicy ciśnienia podstawowego.

Stwierdzono, że można przezwyciężyć trudności występujące przy stosowaniu dużego reaktora, jeżeli całkowity strumień substratów przepuści się promieniowo najpierw przez jedną np. górną część złoża katalizatora a następnie przez drugą np. przez dolną część złoża katalizatora.

Osiąga się to według wynalazku w ten sposób, że strumień produktu prowadzi się przez katalizator w pierwszej części reaktora od środka na zewnątrz, w środkowej części, stanowiącej $\frac{1}{3}$ część reaktora, korzystnie w środku, osiowo mierzonej długości złoża katalizatora, a w drugiej części reaktora w odwrotnym kierunku przepływu — od zewnątrz do środka.

Przez to szeregowo połączenie obu części reaktora, pierwotnie połączonych równolegle zostaje np. w przypadku jednakowej wielkości tych części prawie czterokrotnie zwiększona różnica ciśnienia podstawowego i podwojona liniowa szybkość przepływu przez złożo katalizatora, a więc osiąga się taki sam efekt, który możnaby było uzyskać przez przepołowienie szerokości złoża katalizatora, względnie długości reaktora i przez równoczesne podwojenie długości złoża względnie średnicy reaktora.

To szeregowo połączenie dwóch połówek reaktora z promieniowym przepływem można przeprowadzić w różny sposób. Fig. 1, 2 i 3 przedstawia przykładowo w przekroju prostopadłym schematy trzech postaci wykonania

reaktora z promieniowym przepływem do prowadzenia sposobu według wynalazku.

Reaktor według fig. 1 posiada w połowie wysokości złoża katalizatora 1, w perforowanej centralnej rurze 2 umieszczoną na stałe zaślepkę 3, jak też w złożu katalizatora 1 na takiej samej wysokości jak zaślepka 3, przegrodę 4, szczelnie przylegającą do rury 2 wbudowaną poziomo i zakrywającą cały przekrój przestrzeni katalitycznej. Korzystnie, przegroda 4 nie jest wbudowana na stałe lecz luźno ułożona w złożu katalizatora 1 i w stosunku do rury centralnej 2 i ewentualnie dalszych pionowych wkładek jak np. termotulejek, tj. rurek osadzonych w komorze reakcyjnej prowadzących na zewnątrz, odpornych na istniejące w niej ciśnienie, do których wprowadzone są instrumenty służące do pomiaru temperatury panującej w komorze reakcyjnej. Komora ta uszczelniona jest ślizgowo i ewentualnie w celu ułatwienia prac montażowych wykonana jest w odpowiedniej postaci, dającej się dzielić na segmenty, przy czym równocześnie rura centralna wykonana jest w tym zakresie wysokości jako nieperforowany odcinek 5, w tym celu aby stanowiła pewne uszczelnienie między górną a dolną częścią przestrzeni katalizatora, przy czym na tym odcinku dopuszczalne jest ślizganie się przegrody na skutek wstrząsów wypełnienia katalizatora.

Droga gazowych składników reakcji przez reaktor tak wykonany zaznaczona jest strzałkami na fig. 1.

Produkty wchodzi do reaktora u góry przez rurę centralną 2 i dochodzą w nim do zaślepki 3 następnie przepływają przez górną część złoża katalizatora 1, promieniowo od środka na zewnątrz, przechodzą przez perforowaną rurę 6 do zewnętrznej przestrzeni pierścieniowej 7, która nie jest połączona z wejściem lub wyjściem reaktora, przepływają przez niego w kierunku ku dołowi i mijają przy tym przegrodę 4, po czym w dolnej części reaktora przepływają one powtórnie promieniowo przez złożo katalizatora 1 jednak teraz od zewnątrz do środka, ażeby w końcu opuścić reaktor u dołu przez rurę centralną 2.

W taki sam sposób przez reaktor może nastąpić przepływ w kierunku odwrotnym, to znaczy od dołu do góry.

Reaktor według fig. 2 posiada również i w takim samym układzie jak reaktor według fig. 1 — zaślepkę 8 umieszczoną w rurze centralnej, jednak nie posiada przegrody w złożu katalizatora.

Odwroćenie kierunku przepływu między obydwoma częściami reaktora z uniknięciem zaburzeń, które mogłyby wystąpić między górną i dolną częścią rury centralnej bezpośrednio wokół zaślepki 8 na skutek perforacji rury centralnej następuje dzięki zaślepce i stykającej się z nią bezpośrednio nieperforowanej części odcinka 9 rury centralnej, przy czym te nieperforowane odcinki połączone są z zaślepką z dwóch albo z jednej strony.

Całkowitą długość tej nieperforowanej części odcinka rury centralnej korzystnie dobiera się tak, że opór przepływu przez złożo katalizatora na najkrótszej drodze między górną i dolną częścią rury centralnej jest dokładnie tak duży, jak przeciętny opór przepływu przez złożo katalizatora na drodze przez zewnętrzną przestrzeń pierścieniową.

Przepływ składników reakcji przez tak ukształtowany reaktor zaznaczony jest strzałkami na fig. 2. Może on równie dobrze przebiegać w kierunku przeciwnym do kierunku strzałek, a więc od dołu do góry.

Reaktor przedstawiony na fig. 3 nie posiada rury centralnej przechodzącej od góry do dołu, lecz dwie całkowicie oddzielone od siebie części rury centralnej 10 i 11, z których każda wchodzi do złoża katalizatora z każdego końca reaktora aż do środkowej trzeciej części długości, mierzonej osiowo, przy czym końce 12 obu części rury centralnej, znajdujące się na przeciw siebie w środkowej trzeciej części długości, znajdują się w takim samym odstępie od środka długości złoża katalizatora, mierzonej osiowo i na stronie czołowej są perforowane, podczas gdy między tymi dwoma stronami czołowymi znajduje się złożo katalizatora na wszystkich stronach obwodu aż do środka reaktora wzdłuż promienia.

Odstęp między perforowanymi stronami czołowymi obydwu części rury centralnej dobiera się przy tym tak, że opór przepływu przez złożo katalizatora na najkrótszej drodze między wymienionymi stronami czołowymi jest tak samo duży, jak przeciętny opór przepływu przez złożo katalizatora na drodze przez zewnętrzną przestrzeń pierścieniową. Odstęp ten można także tak dobrać, że opór przepływu przez złożo katalizatora na najkrótszej drodze między wymienionymi stronami czołowymi jest mniejszy, aniżeli przeciętny opór przepływu przez złożo katalizatora na drodze przez zewnętrzną przestrzeń pierścieniową, przy czym równocześnie perforację wymienionych stron czołowych wykonuje się tak, że ich opór przepływu,

podwyższony w stosunku do oporu perforacji na obwodzie rury centralnej wyrównuje obniżony w stosunku do oporu drogi przez zewnętrzną przestrzeń pierścieniową, opór przepływu przez złoża katalizatora między stronami czołowymi.

Drogę składników reakcji przez taki reaktor przedstawiają strzałki na fig. 3, przy czym również i w tym przypadku może ona równie dobrze przebiegać w kierunku przeciwnym do kierunku strzałek.

Sposób według wynalazku i zastosowanie jednego z reaktorów według wynalazku jest szczególnie odpowiedni dla trzeciego i (lub) czwartego stopnia w procesach reformowania na złożu stałym, w których korzystnie stosuje się kilka szeregowo ustawionych reaktorów o wzrastającej objętości. Ponieważ w ostatnich reaktorach ze względu na kinetykę, termodynamikę reakcji i technikę przepływu istnieje bardzo duża tendencja wydzielania się na katalizatorze wysokowrzących substancji, rośnie w związku z tym tendencja do nierównomiernego rozkładu przepływu przez katalizator, a w związku z tym do silniejszego tworzenia się i odkładania wysoko wrzących substancji w miejscach o małej szybkości przepływu. Zostaje przez to obniżona aktywność katalizatora, co znowu zwiększa skłonność do niepożądanych procesów tak, że w takim miejscu wzajemnie wzmagają się temperatura, opór przepływu, osadanie i reakcje uboczne, aż dochodzi do poważnych zakłóceń. Dzięki zastosowaniu sposobu według wynalazku w jednym z reaktorów według wynalazku i przez związane z tym podwyższenie szybkości przepływu zostają w wysokim stopniu usunięte wymienione trudności.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób prowadzenia procesów w fazie gazowej z katalizatorem umieszczonym na stałe w cylindrycznym reaktorze, składającym się z płaszcza wyłożonego rurą izolacyjną, z umieszczonej w nim współosiowo cylindrycznej, perforowanej albo w inny sposób ukształtowanej, w postaci sita, rury kontaktowej, której odległość od rury izolacyjnej ustalona za pomocą żeberk albo występow jest tak dobrana, że opór przepływu przez zewnętrzną przestrzeń pierścieniową utworzoną między rurą izolacyjną i rurą kontaktową wzdłuż całej długości reaktora jest mały w porównaniu z oporem przepływu

przez warstwę katalizatora oraz z również umieszczonej współosiowo, perforowanej albo w inny sposób ukształtowanej w postaci sita, rury centralnej, której średnicę dobiera się tak, że posiada ona taki sam opór przepływu jak zewnętrzna przestrzeń pierścieniowa, dzięki czemu powstaje przestrzeń pierścieniowa ograniczona cylindrycznymi powierzchniami sitowymi, w której znajduje się katalizator i przez którą w czasie procesu przepływają promieniowo składniki reakcji, znamienne tym, że strumień składników reakcji wprowadza się do jednego końca reaktora przez rurę centralną, a następnie prowadzi najpierw przez pierwszą część złoża katalizatora od wewnątrz na zewnątrz w środkowej części stanowiącej $\frac{1}{3}$ część reaktora, korzystnie w środku, osiowo mierzonej długości, a następnie przez drugą część złoża katalizatora od zewnątrz do środka, a w końcu odprowadza z końca reaktora, przeciwnieległego do miejsca doprowadzania, po przez rurę centralną.

2. Urządzenie do stosowania sposobu według zastrz. 1, znamienne tym, że posiada rurę centralną zamkniętą wewnątrz środkowej trzeciej części, korzystnie w środku osiowo mierzonej długości złoża katalizatora, za pomocą zaślepki, oraz poziomo wbudowaną na tej samej wysokości przegrodę szczelnie przylegającą z jednej strony do rury centralnej, a z drugiej strony do sitowej cylindrycznej rury kontaktowej, przy czym przestrzeń między tą rurą a płaszczem reaktora jest szczelnie zamknięta w stosunku do wejścia do reaktora i wyjścia z reaktora
3. Urządzenie według zastrz. 2, znamienne tym, że przegroda dzieląca przestrzeń dla katalizatora jest ułożona luźno w katalizatorze, przy czym przegroda jest uszczelniona ślizgowo w stosunku do rury centralnej i innych umieszczonych pionowo w złożu katalizatora wkładek, jak np. termotulejek, i ewentualnie podzielona na segmenty, podczas gdy rura centralna jest nieperforowana na przestrzeni, wzdłuż której przegroda się ślizga.
4. Urządzenie według zastrz. 2, znamienne tym, że rura centralna wewnątrz środkowej trzeciej części, korzystnie w środku osiowo mierzonej długości jest zamknięta umieszczoną na stałe zaślepką, a odcinek części rury centralnej stykający się z zaślepką jest nieperforowany, przy czym ten nieperforowany odcinek styka się z zaślepką z dwóch albo

z jednej strony, a zewnętrzna przestrzeń pierścieniowa jest gazoszczelnie zamknięta w stosunku do wejścia do reaktora i do wyjścia z reaktora.

5. Urządzenie według zastrz. 4, znamienne tym, że całkowita długość nieperforowanego odcinka rury centralnej jest tak dobrana, iż opór złoża katalizatora, stawiany składnikom reakcji przepływającym na najkrótszej drodze między górną i dolną częścią rury centralnej, która to droga jest możliwa bez zetknięcia się składników reakcji z zewnętrzną przestrzenią pierścieniową, jest tak samo duży, jak przeciętny opór złoża katalizatora na drodze przez zewnętrzną przestrzeń pierścieniową.
- 6 Odmiana urządzenia do stosowania sposobu według zastrz. 1, znamienna tym, że posiada rurę centralną składającą się z dwóch oddzielnych części, z których każda sięga do środkowej trzeciej części osiowo mierzonej długości złoża katalizatora, przy czym końce obydwu części rury centralnej umieszczone są naprzeciw siebie w środkowej trzeciej części długości i znajdują się korzystnie w jednakowym odstępnie od środka osiowo mierzonej długości złoża katalizatora a na stropach czołowych są perforowane, podczas gdy między tymi dwoma stronami czołowymi znajduje się złoże katalizatora na wszystkich stronach obwodu aż do promieniowo mierzonego środka reaktora, a zewnętrzna przestrzeń pierścieniowa jest ga-

zoszczelnie zamknięta w stosunku do wejścia do reaktora i do wyjścia z reaktora.

7. Urządzenie według zastrz. 6, znamienne tym, że odstęp między perforowanymi stronami czołowymi obydwu części rury centralnej jest tak dobrany, że opór przepływu przez złoże katalizatora na najkrótszej drodze między wymienionymi stronami czołowymi jest tak duży, jak przeciętny opór przepływu przez złoże katalizatora na drodze przez zewnętrzną przestrzeń pierścieniową.
8. Urządzenie według zastrz. 6, znamienne tym, że odstęp między perforowanymi stronami czołowymi obydwu części rury centralnej jest tak dobrany, że opór przepływu przez złoże katalizatora na najkrótszej drodze między wymienionymi stronami czołowymi jest mniejszy, aniżeli przeciętny opór przepływu przez złoże katalizatora na drodze przez zewnętrzną przestrzeń pierścieniową, przy czym wymienione strony czołowe są perforowane tak, że ich opór przepływu podwyższony w stosunku do oporu perforacji na obwodzie rury centralnej wyrównuje obniżony w stosunku do oporu drogi przez zewnętrzną przestrzeń pierścieniową, opór przepływu przez złoże katalizatora między stronami czołowymi.

VEB Leuna-Werke
„Walter Ulbricht”

Zastępca: mgr Józef Kamiński
rzecznik patentowy

