



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

258375 ✓

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.⁴

B 01 J 23/72

(22) Přihlášeno 20 02 86

(21) PV 1171-86.I

(40) Zveřejněno 17 12 87

(45) Vydáno 14 04 89

(75)

Autor vynálezu

PAVLAS PAVEL ing., OSTRAVA, LUBOJACKÝ JAROMÍR ing., JISTEBNÍK,
PAŠEK JOSEF doc. ing. DrSc., DVORÁK BOHUMÍR ing., CSc., PRAHA,
NEUWIRTH IVO ing., ROZINEK RADOVAN ing., OSTRAVA, BANCÍŘ KAREL ing.,
VRATIMOV

(54) Způsob dokonalejšího využití katalyzátoru v adiabatickém reaktoru
zapojeném v sérii za reaktorem s odvodem tepla

Řešení je z oboru chemie a řeší způsob dokonalejšího využití katalyzátoru v adiabatickém reaktoru zapojeném v sérii za reaktorem s odvodem tepla při exotermních reakcích, kde většina suroviny zreaguje v reaktoru s odvodem tepla a adiabatický reaktor slouží k doreagování suroviny nezreagované v reaktoru s odvodem tepla. Podstata řešení spočívá v postupném přidávání vrstvy čerstvého katalyzátoru k první náplni adiabatického reaktoru vždy při poklesu konverze v tomto reaktoru pod požadovanou úroveň a odstraňování deaktivovaného katalyzátoru ze vstupní strany v případě naplnění adiabatického reaktoru katalyzátorem a zároveň ve využití katalyzátoru použitým v reaktoru s odvodem tepla v adiabatickém reaktoru. Řešení je možno využít při chemických procesech používajících výše uvedenou kombinaci reaktorů, například při hydrogenaci nitrobenzenu na anilin v plynné fázi (čs. AO 171 777 a AO 193 908).

Vynález se týká způsobu dokonalejšího využití katalyzátoru v adiabatickém reaktoru zapojeném v sérii za reaktorem s odvodem tepla při exotermních reakcích, kde většina suroviny zreaguje v reaktoru s odvodem tepla a adiabatický reaktor slouží k doreagování suroviny nezreagované v reaktoru s odvodem tepla. Takovým procesem je například hydrogenace nitrobenzenu vodíkem v plynné fázi za použití měděného katalyzátoru na anilin (československé AO 171 777 a AO 193 908).

Při dosud známých procesech při provozování s reakčním uzlem sestávajícím z reaktoru s odvodem tepla a adiabatického reaktoru zapojených v sérii tak, že reakční směs vstupuje nejdříve do reaktoru s odvodem tepla a poté zespodu do adiabatického reaktoru, se oba reaktory naplní katalyzátorem, tento se převede do aktivní formy, například při hydrogenaci nitrobenzenu na anilin se vodíkem zredukuje CuO v katalyzátoru na kovovou měď a s takto připraveným reakčním uzlem se začne provozovat. Při poklesu konverze v adiabatickém reaktoru, nebo reaktoru s odvodem tepla pod požadovanou úroveň se zařízení odstaví.

Poté následuje regenerace nebo výměna katalyzátoru v adiabatickém reaktoru nebo reaktoru s odvodem tepla nebo v obou současně.

Nevýhoda tohoto postupu spočívá v tom, že životnost katalyzátoru v adiabatickém reaktoru je jednoznačně limitována poklesem konverze na výstupu z reaktorového uzlu na požadovanou úroveň, která při těchto kombinacích reaktoru bývá zpravidla vysoká a činí např. při hydrogenaci nitrobenzenu na anilin 99,5 %. Znamená to tedy, že je nutno vyměnit katalyzátor, jehož aktivita je natolik vysoká, že umožňuje zreagování až 99,0 % suroviny do něj vstupující. Přitom v horní části katalytického lože je podrobován desaktivujícím vlivům prostředí zejména vysoké teploty/ katalyzátor, na kterém po většinu doby neprobíhá žádná konverze suroviny.

Další nevýhodou je ta skutečnost, že málokdy aktivita katalyzátoru v adiabatickém reaktoru a reaktoru s odvodem tepla je v takovém vhodném poměru, že nutnost výměny katalyzátoru obou reaktorech nastává současně. Poté dochází k tomu, že se buď vymění katalyzátor současně v obou reaktorech při vědomí, že aktivita v jednom z nich byla ještě dostatečná, nebo se vymění jen v jednom reaktoru, což ovšem reprezentuje ztrátu fondu činnosti zařízení, jelikož novou katalytickou náplň je nutno před uvedením do provozu převést do aktivní formy. Nevýhodou také je, že zejména při převádění do aktivní formy, ale také v průběhu pracovního cyklu, dochází k výrazné objemové kontrakci katalyzátoru až o 40 %, čímž zůstává značná část objemu adiabatického reaktoru nevyužita.

Výše uvedené nedostatky řeší způsob dle vynálezu, který vychází ze skutečnosti, že proměřováním a vyhodnocováním axiálního teplotního profilu v adiabatickém reaktoru lze spolehlivě určit min. výšku vrstvy v adiabatickém reaktoru potřebnou k tomu, aby adiabatický reaktor zajistil finální požadovanou konverzi v průběhu životnosti katalyzátoru v jednom pracovním cyklu reaktoru s odvodem tepla. Při výměně katalyzátoru v reaktoru s odvodem tepla se zároveň vrstva katalyzátoru v adiabatickém reaktoru, které kontrakcí snížila svoji výšku až o 40 %, převrství čerstvým katalyzátorem v množství 5 až 30 % původní katalytické náplně.

Tento čerstvý katalyzátor se převede do aktivní formy současně s čerstvým katalyzátorem v reaktoru s odvodem tepla. Takto se postupně dle potřeby přidává čerstvý katalyzátor do adiabatického reaktoru a když dojde k nasypání celého objemu adiabatického reaktoru, odstraní se části desaktivované katalytické vrstvy ze strany vstupu reakční směsi, zbytek vrstvy v adiabatickém reaktoru se tak posune dolů a získá se tak v horní části prostor pro další postupné dosypávání čerstvého katalyzátoru. Tento postup se opakuje. K rozhodnutí o tom zda a kolik čerstvého katalyzátoru do adiabatického reaktoru přidat resp. jakou vrstvu ze strany vstupu odstranit, slouží průběžné proměřování axiálního teplotního profilu. S ohledem na exotermní reakci probíhající v reaktoru roste teplota ve vrstvě katalyzátoru směrem od vstupu v reakční směsi až do výšky vrstvy, kde zreaguje veškerá surovina a poté je již teplota konstantní. S postupem desaktivaci se tato výška zvětšuje.

Podstatou vynálezu je způsob postupného přidávání čerstvého katalyzátoru k první náplni katalyzátoru v množství 5 až 30 % první náplně vždy při poklesu aktivity katalyzátoru v adiabatickém reaktoru pod požadovanou úroveň, přičemž při naplnění celého objemu adiabatického reaktoru se odstraní 20 až 60 % nejvíce deaktivovaného katalyzátoru ze strany vstupu reakční směsi čímž se vytvoří dostatečný prostor pro další postupné přidávání čerstvého katalyzátoru.

Protože v adiabatickém reaktoru se provozuje při vyšších teplotách než v reaktoru s odvodem tepla, lze jako část základní náplně adiabatického reaktoru použít částečně deaktivovaný katalyzátor např. katalyzátor získaný při vyprázdnění reaktoru s odvodem tepla.

Výhody způsobu dle vynálezu spočívají v tom, že se dokonale využije katalyzátor v adiabatickém reaktoru, v reaktoru není zbytečně deaktivovaný katalyzátor, na kterém neprobíhá reakce a na výstupní straně katalytické vrstvy je trvale katalyzátor s výrazně vyšší aktivitou, čímž se minimalizuje obsah nezreagované suroviny v produktu. Sníží se tak jednicová spotřeba katalyzátoru a zlepší kvalita produktu.

P ř í k l a d 1

Předmětem vynálezu byl použit v reaktorovém uzlu při hydrogenaci nitrobenzenu na anilin vodíkem v plynné fázi za přítomnosti měděného katalyzátoru. Reaktorový uzel sestával z trubkového reaktoru chlazeného vroucí vodou a z adiabatického reaktoru. Adiabatický reaktor byl stojatá válcová nádoba se třemi axiálně pohyblivými rošty, které umožňovaly postupné odstraňování vstupní vrstvy katalyzátoru. Adiabatický reaktor byl vybaven měřením axiálního teplotního profilu. Oba reaktory byly zapojeny v sérii tak, že reakční směs vstupovala shora do trubkového reaktoru a po výstupu z něj pak zdola do adiabatického reaktoru. Maximální kapacita adiabatického reaktoru činila 1 980 kg katalyzátoru, což respektovalo výšku vrstvy 110 cm. Při provozování reaktorového uzlu bylo proměřováním axiálního teplotního profilu katalytické vrstvy v adiabatickém reaktoru zjištěno, že při životnosti katalyzátoru v trubkovém reaktoru 3 000 hodin, je po této době aktivita katalyzátoru v adiabatickém reaktoru, který byl naplněn současně s trubkovým reaktorem čerstvým katalyzátorem, taková, že veškerý nitrobenzen zreaguje na výšce vrstvy 80 cm vztaženo na čerstvý neredukovaný katalyzátor bez kontrakce. Do adiabatického reaktoru bylo tedy nasypáno 80 cm čerstvého katalyzátoru, tj. 1 440 kg a do reaktoru s odvodem tepla 2 400 kg. Katalyzátor v obou reaktorech byl zredukován vodíkem a bylo započato s dávkováním reakční směsi. Po 3 000 h. provozu poklesla konverze v reaktorovém uzlu pod 99,5 % pro nízkou aktivitu katalyzátoru v obou reaktorech. Provoz byl odstaven, katalyzátor v trubkovém reaktoru byl vyměněn a katalyzátor v adiabatickém reaktoru byl převrstven 20 cm vrstvou čerstvého katalyzátoru, což činilo 360 kg. Při tom kontrakci katalyzátoru v adiabatickém reaktoru poklesla výška vrstvy na 57 cm, tzn., že převrstvením 20 cm čerstvého katalyzátoru vznikla vrstva vysoká 77 cm. Po redukci katalyzátoru byl reaktorový uzel standartním způsobem najet.

Po 3 000 h. provozu musel být provoz pro nízkou aktivitu katalyzátoru v trubkovém reaktoru odstaven. Aktivita katalyzátoru v adiabatickém reaktoru byla postačující. Po výměně katalyzátoru v trubkovém reaktoru byl další pracovní cyklus ukončen po 2 800 h. pro nízkou aktivitu katalyzátoru v trubkovém reaktoru i adiabatickém reaktoru. Katalyzátor v trubkovém reaktoru byl vyměněn. Při této třetí výměně katalyzátoru v trubkovém reaktoru byla výška katalyzátoru v adiabatickém reaktoru po kontrakci 70 cm. Katalyzátor v adiabatickém reaktoru byl převrstven 20 cm čerstvého katalyzátoru. Při čtvrté výměně katalyzátoru v trubkovém reaktoru byla aktivita katalyzátoru v adiabatickém reaktoru dostatečná. Při páté výměně katalyzátoru v trubkovém reaktoru byla vrstva katalyzátoru v adiabatickém reaktoru, která po kontrakci činila 82 cm, upravena tak, že se odstranila vrstva 30 cm deaktivovaného katalyzátoru ze vstupu, čímž se o stejnou výšku snížila vrstva v reaktoru, tj. na 52 cm, spodní rošt se namístit nad tuto vrstvu a na rošt bylo nasypáno 25 cm čerstvého katalyzátoru. Dále bylo postupováno obdobným způsobem s tím, že výška vrstvy přidávaného katalyzátorem i množství odstraňovaného

katalyzátoru byly určovány na základě axiálního profilu katalyzátoru po délce vrstvy katalyzátoru indikovaného tvarem teplotního profilu. Do páté výměny katalyzátoru v trubkovém reaktoru bylo do adiabatického reaktoru nasypáno celkem 2 100 kg katalyzátoru. Při dosud používaném způsobu se jedna náplň katalyzátoru v adiabatickém reaktoru v množství 1 980 kg musela vyměnit při třetí výměně katalyzátoru v trubkovém reaktoru. Způsobem dle vynálezu se tak v průběhu pěti hydrogenačních cyklů ušetřilo $1980 \cdot \frac{5}{3} - 2\,170 = 1\,130$ kg katalyzátoru.

P ř í k l a d 2

Ve stejném zařízení jako v příkladě 1 byla první vrstva v adiabatickém reaktoru uspořádána tak, že se do reaktoru nasypalo 50 cm, tj. 900 kg částečně deaktivovaného katalyzátoru, který byl vysypán z trubkového reaktoru, a který již běžně není dále využíván a tento byl převrstven 40 cm, tj. 720 kg čerstvého katalyzátoru. Při první výměně katalyzátoru v trubkovém reaktoru byla v důsledku kontrakce výška vrstvy 70 cm. Na tuto vrstvu bylo nasypáno 25 cm čerstvého katalyzátoru. Při druhé výměně katalyzátoru v trubkovém reaktoru byla výška vrstvy v adiabatickém reaktoru v důsledku kontrakce 80 cm a na tuto vrstvu se nasypalo 25 cm čerstvého katalyzátoru. Při této výměně katalyzátoru v trubkovém reaktoru byla aktivita katalyzátoru v adiabatickém reaktoru ještě dostatečná. Při 4. výměně katalyzátoru v trubkovém reaktoru se ze vstupní strany adiabatického reaktoru odstranilo 30 cm deaktivovaného katalyzátoru a celá vrstva se převrstvila 25 cm čerstvého katalyzátoru atd., tj. viz postup příkladu 1. V průběhu 3 hydrogenačních cyklů se tak spotřebovalo 1 620 kg čerstvého katalyzátoru, zatím co dle postupu uvedeného v příkladu 1 to činilo 1 810 kg.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob dokonalejšího využití katalyzátoru v adiabatickém reaktoru zapojeném v sérii za reaktorem s odvodem tepla při exotermních reakcích, kde většina suroviny zreaguje v reaktoru s odvodem tepla a adiabatický reaktor slouží k doreagování suroviny nezreagované v reaktoru s odvodem tepla, vyznačený tím, že k první náplni katalyzátoru se postupně přidává čerstvý katalyzátor v množství 5 až 30 % první náplně na stranu výstupu reakční směsi vždy při poklesu aktivity katalyzátoru v adiabatickém reaktoru pod požadovanou úroveň a při naplnění celého objemu adiabatického reaktoru se odstraní 20 až 60 % deaktivovaného katalyzátoru ze strany vstupu reakční směsi, čímž se vytvoří dostatečný prostor pro další postupné přidávání čerstvého katalyzátoru.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že úprava katalytické vrstvy v adiabatickém reaktoru se provádí současně s výměnou katalyzátoru v reaktoru s odvodem tepla.

3. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že při prvním plnění adiabatického reaktoru se na stranu vstupu umístí již použitý katalyzátor z reaktoru s odvodem tepla v množství 30 až 60 % z celkového množství první náplně.