



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

239 965

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 29 03 84
(21) (PV 2343-84)

(51) Int. Cl.⁴
C 07 C 45/50

(40) Zveřejněno 13 06 85

(45) Vydáno 01 02 88

(75)

Autor vynálezu

MADRON FRANTIŠEK ing. CSc., ÚSTÍ NAD LABEM;
KOPECKÝ IVAN ing., LITVÍNŮV

(54)

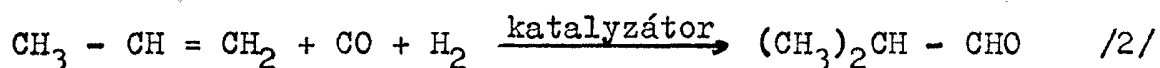
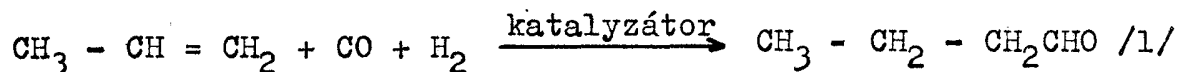
Způsob stabilizace okamžité teploty v hydroformylačním reaktoru

Zamezení oscilací teploty v hydroformylačním reaktoru se dosáhne tak, že se zvýší střední teplota v reaktoru nebo se zvýší nátok roztoku katalyzátoru do reaktoru nebo se zvýší koncentrace aktivní složky katalyzátoru.

239 965

Vynález se týká způsobu stabilizace okamžité teploty v hydroformylačním reaktoru, v němž probíhá hydroformylace olefinů při tlaku okolo 30 MPa za přítomnosti syntézního plynu obsahujícího vodík a oxid uhelnatý a za působení katalyzátoru.

Hydroformylace olefinů je základní průmyslový postup pro syntézu aldehydů, jež jsou většinou dále zpracovány na alkoholy. Hydroformylace olefinů je exothermní reakce, již můžeme například pro propylen zapsat rovnicemi:



Jako katalyzátor se používá například hydrotetrakarbonyl kobaltu $\text{HCo}(\text{CO})_4$. Tento katalyzátor je za atmosferického tlaku nestabilní a připravuje se až za reakčních podmínek reakcí oxidu uhelnatého s kobaltnatými solemi organických kyselin, například lauranem nebo 2-ethylhexanátem kobaltnatým. Katalyzátor se do reaktoru dávkuje většinou rozpuštěn v organickém

rozpustidle, které je spolu s propylenem dávkováno do hydroformylačního reaktoru.

Důležitou technologickou proměnnou, mající silný vliv na kinetiku i stechiometrii hydroformylačních reakcí, je teplota v reaktoru. Teplota obecně zvyšuje reakční rychlost a tak zvyšuje konverzi propyleny na reakční produkty. Zvyšování teploty má však též některé nepříznivé důsledky. Teplota určuje poměr aldehydů s přímým a rozvětveným řetězcem. Se zvyšující se teplotou klesá podíl aldehydů s přímým řetězcem, což je většinou nežádoucí, neboť o produkty s přímým řetězcem je větší komerční zájem, než o produkty s řetězcem rozvětveným.

Dalším nepříznivým důsledkem zvyšování teploty je vznik nežádoucích vedlejších a následných produktů hydroformylace. Jednak dochází k hydrogenaci olefinu, již můžeme pro případ propyleny zapsat rovnicí



jednak mohou vznikat estery kyseliny mravenčí a ketony. Významné jsou tzv. těžké podíly hydroformylace, které představují těžko definovatelnou směs látek. Většinou se jedná o produkty vznikající kondenzací, trimerizací, aldolizací a dalšími reakcemi aldehydů.

Z hlediska maximálního výtěžku aldehydů existuje optimální teplota v hydroformylačním reaktoru, při níž je konverze olefinu již dosti velká, přičemž ztráty způsobené vedlejšími a následnými reakcemi jsou ještě přijatelné.

Základním problémem vedení hydroformylačních procesů v průmyslovém měřítku je stabilizace teploty v reaktoru v co nejužším rozmezí teplot. K tomuto účelu se využívá ve většině případů odvod reakčního tepla chladicími okruhy. Proměnné, které určují množství odvedeného tepla a tím i teplotu v reaktoru jsou zejména dvě: teplota chladicího média v chladicím okruhu a průtok chladicího média. Jedna z těchto veličin obvykle slouží jako akční veličina regulátoru.

Kvalita řízení reaktoru při využití těchto dvou veličin jako akčních přitom nemusí být vždy uspokojivá. Běžné je řízení teploty v reaktoru chladicím okruhem, v němž cirkuluje chladicí voda, jejíž teplota se upravuje na požadovanou hodnotu dalším chladicím okruhem, tzv. kaskádní regulace. Pro tento způsob regulace je charakteristické značné zpoždění mezi regulovanou veličinou, tj. teplotou v reaktoru a veličinou akční, tj. teplotou chladicí vody v okruhu chladicím hydroformylační reaktory. Druhá známá varianta chlazení využívající jako akční veličinu teplotu chladicí vody na vstupu do reaktoru má příznivější dynamické vlastnosti. I v tomto případě však může být zpoždění regulace značné.

Nedokonalá regulace hydroformylačního reaktoru se v praxi projevuje rozkmitáním, oscilací teploty v reaktoru. I když přitom nemusí dojít k odchylce střední, průměrné teploty od hodnoty optimální, takovéto kolísání má obecně negativní vliv na výtěžek hydroformylace. Je přitom známo, že řízení reaktoru tak, aby teplota v reaktoru nekmitala je značně obtížné. Problémem zde je již zmíněné zpoždění v používaných regulačních systémech.

Nyní bylo zjištěno, že oscilace teploty jsou průvodním jevem vnitřní nestability reaktoru, která je vlastností technolo-

gického režimu, při kterém je reaktor provozován. Kmity teploty vznikají tak, že při náhodném poklesu teploty v reaktoru poklesne reakční rychlost a v reaktoru se začne hromadit nezreagovaný olefin. Při regulaci teploty na původní hodnotu se reakční rychlost zvýší a uvolněné reakční teplo pak v důsledku zpoždění není chladicí systém schopen odvést. Teplota se tak dále zvýší, vzroste i reakční rychlost a dojde k téměř úplnému zreagování přítomného olefinu. V tomto okamžiku reakce v reaktoru téměř neprobíhá, chlazení je však již značně intenzivní. Dojde k podchlazení reaktoru a celý cyklus se opakuje.

Řešením problému se jeví způsob stabilizace okamžité teploty v hydroformylačním reaktoru při konstantním nátoku olefinické suroviny podle předkládaného vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že oscilace teploty se potlačí či zcela odstraní zvýšením střední teploty v reaktoru nebo zvýšením ná toku roztoku katalyzátoru do reaktoru nebo zvýšením koncentrace aktivní složky katalyzátoru v roztoku katalyzátoru.

Bylo totiž zjištěno, že oscilacím lze zamezit řízením reaktoru ve stabilní oblasti, přičemž stabilní oblast je charakterizována vysokými hodnotami koncentrace katalyzátoru v roztoku, vysokým objemovým průtokem roztoku katalyzátoru do reaktoru a vysokou střední teplotou v reaktoru. Ve stabilním stavu pak již oscilace nevznikají a existující systém regulace reaguje pouze na drobné vnější poruchy. Jako akční veličiny regulace je tedy možno použít koncentraci aktivní složky katalyzátoru v roztoku katalyzátoru, který vstupuje do reaktoru, průtok roztoku katalyzátoru a střední požadovanou teplotu v reaktoru. Tyto tři akční veličiny lze využívat nejen jednotlivě, ale v libovolné kombinaci. Pokyn ke změně akční veličiny může přijít buď od přístroje sledujícího vznik oscilací teploty v reaktoru, harmonického analyzátoru nebo od obsluhy reaktoru, která oscilace teploty indikuje vizuálně.

Příklad provedení

239 965

V průmyslovém hydroformylačním reaktoru pracujícím při tlaku 30 MPa a střední teplotě 137 °C docházelo ke vzniku oscilací teploty v závislosti na množství kapalného propylenu dávkovaného do reaktoru. Stabilní režim, při kterém ještě nedocházelo k oscilacím, byl charakterizován průtokem 2500 kg/h propylenu a 4000 kg/h roztoku katalyzátoru o koncentraci 0,2 % hmot. kobaltu. Při zvýšení průtoku propylenu o 5 % nad uvedenou hodnotu, tj. na 2625 kg/h došlo ke vzniku oscilací teploty s amplitudou 18 °C. Tyto oscilace nebyl schopen stávající systém regulace utlumit. Bylo zjištěno, že teplotu lze opět stabilizovat jedním z následujících zásahů:

- zvýšením střední teploty v reaktoru o 2 °C
- zvýšením průtoku roztoku katalyzátoru o 15 %, tj. na 4600 kg/h
- zvýšením koncentrace katalyzátoru o 15 %, tj. na 0,23 % hmot.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

239 985

Způsob stabilizace okamžité teploty v hydroformylačním reaktoru při konstantním nátoku olefinické suroviny vyznačený tím, že oscilace teploty se potlačí či zcela odstraní zvýšením střední teploty v reaktoru nebo zvýšením nátoku roztoku katalyzátoru do reaktoru nebo zvýšením koncentrace aktivní složky katalyzátoru v roztoku katalyzátoru.