

Изобретение относится к способам осуществления химических процессов и может быть использовано при проведении газофазных химических реакций в присутствии гетерогенных катализаторов.

Известен способ осуществления химических процессов, например, способ очистки сточных вод от органических соединений путем глубокого окисления в реакторе проточного типа с псевдооживленным слоем приготовленного на носителе катализатора при порозности псевдооживленного слоя 0,46 - 0,82, причем сточную воду подают непосредственно в псевдооживленный слой катализатора [1].

Недостатки описанного способа связаны с использованием псевдооживленного слоя катализатора, а именно:

- из-за истираемости и механического уноса пыли катализатора с отходящими газами имеют место потери катализатора;
- в присутствии минеральных солей за счет блокировки пор быстро снижается активность катализатора.

Поэтому по способу [1] требуется повышенный расход катализатора. Описанный способ не может быть применен и для обезвреживания солесодержащих отходов.

Наиболее близким по совокупности признаков является способ осуществления химических процессов "Химпроцесс-88", включающий проведение процесса в присутствии частиц гетерогенного катализатора и инертного материала в реакторе с псевдооживленным слоем катализатора или инертного материала, в который непрерывно вводят сверху или снизу и выводят снизу или сверху инертный материал или катализатор [2]. И катализатор, и инертный материал вводят в зону реакции в сухом виде, для чего требуется сложная система дозирования и значительные расходы на пневмотранспорт катализатора. Еще одним недостатком известного способа является повышенный расход катализатора, связанный с тем, что используют частицы катализатора большого размера (0,5 - 2,5мм), что лимитирует поверхность контакта с реагентами.

Задачей данного изобретения является усовершенствование способа осуществления газофазных химических процессов путем исключения из него сложной системы дозирования и пневмотранспорта за счет подачи катализатора в реактор в виде суспензии, при обеспечении оптимальной степени превращения реагирующих веществ.

Поставленная задача решается тем, что в способе осуществления химических процессов в присутствии гетерогенного катализатора, используемого в качестве проточного компонента через псевдооживленный слой инертного материала и движущегося снизу вверх, и хотя бы одного исходного вещества, находящегося в жидком состоянии, согласно заявляемому изобретению гетерогенный катализатор с живалентным диаметром частиц до 10мкм вводят в реактор в виде суспензии в исходном веществе, находящемся в жидком состоянии/при концентрации катализатора в суспензии 25 - 150г/л.

Введение в реакционную зону гетерогенного катализатора в виде суспензии в исходном жидком веществе при осуществлении газофазных

химических процессов не выявлено в известных способах. Новый прием использования пылевидного гетерогенного катализатора позволяет упрочнить процесс за счет исключения из технологической схемы аппаратов, имеющих отношение к дозированию и вводу катализатора в реактор.

Поиск, проведенный по источникам научно-технической и патентной информации, показал, что совокупность всех существенных признаков заявляемого технического решения неизвестна. Следовательно, заявляемый способ осуществления химических процессов соответствует требованиям новизны.

Особенностью предлагаемого способа является использование нового приема введения катализатора в газофазную реакционную систему в виде суспензии с одним из исходных реагентов, находящихся в жидком состоянии. При этом оказалось, что химический процесс завершается при том же времени пребывания, что и в случае введения катализатора в реакционную систему а сухом виде пневмотранспортом (а именно - 0,7 секунды, как и в условиях прототипа), т.е. не требуется дополнительное время для сушки катализатора в зоне реакции. Это позволило существенно снизить расход катализатора на единицу перерабатываемого реагента, упростить систему его введения в реактор, а за счет ограничения размера частиц катализатора, не превышающего 10мкм, облегчить создание суспензии и повысить производительность реакционного объема. Выполненные исследования показали, что в этом случае имеет место аэрозольный катализ, т.е. химическая реакция протекает в пылевидном облаке катализатора. При этом в отличие от процессов, где используют каталитические системы, приготовленные на носителе с развитой внутренней поверхностью, размер молекул реагентов не лимитирует процесс, т.к. при аэрозольном катализе создаваемое облако пыли катализатора в парогазовой смеси обеспечивает взаимодействие реагентов с каталитической поверхностью независимо от внутридиффузионных свойств системы, т.к. создаются условия равнодоступности каталитической поверхности.

В условиях прототипа принятый размер (0,05 - 2,5мм) частиц катализатора при сохранении расхода катализатора не обеспечивается равнодоступность поверхности из-за наличия внутридиффузионных стадий, а, следовательно, равноценной производительности катализатора.

Сопоставительный анализ отличительных существенных признаков заявляемого технического решения с известными показал, что признаки, касающиеся введения катализатора в реактор в виде суспензии с исходным веществом, находящимся в жидком состоянии, при концентрации катализатора в суспензии 25 - 150г/л и размере его частиц до 10мкм, использованы впервые. Следовательно, заявляемый способ соответствует требованиям изобретательного уровня.

Предел концентраций гетерогенного катализатора в суспензии, равный 25 - 150г/л, и размер частиц до 10мкм выбраны исходя из того, что при этом достигается максимальная степень превращения реагирующих веществ при минимальном количестве катализатора и

отсутствуют проблемы ввода суспензии в реактор. Использование более низкой концентрации гетерогенного катализатора в суспензии, чем 25г/л, приводит к снижению степени превращения исходных реагентов. При концентрации более высокой, чем 150г/л суспензии, расход катализатора становится неэкономичным, т.к. в этом случае увеличиваются эксплуатационные расходы.

Оптимальным размером частиц катализатора для предлагаемого способа осуществления химических процессов является размер частиц с эквивалентным диаметром, не превышающим 10мкм. При любом более низком размере частиц степень превращения реагирующих веществ и производительность катализатора не будут снижаться, т.к. поверхность контакта с уменьшением размера частиц возрастает. При размере частиц катализатора более высоком, чем 10мкм, в заданном диапазоне концентраций степень конверсии исходных веществ значительно снижается за счет уменьшения поверхности контакта с катализатором.

Предлагаемый способ иллюстрируют следующие примеры.

Примеры 1 - 21. Глубокое окисление органических соединений и их смесей кислородом воздуха.

Для проведения процесса используют реактор проточного типа с внутренним диаметром 0,05м и высотой 1,2м, начальный разогрев которого до температуры окисления равной 600°С обеспечивают электрообогревом. Псевдоожижающим агентом твердого инертного материала является воздух, подаваемый в нижнюю зону реактора в количестве 3,24м<sup>3</sup>/ч. Объем псевдоожижаемого инертного материала 1000см<sup>3</sup>.

Исходное жидкое вещество, содержащее органические соединения, смешивают с мелкодисперсным катализатором. Полученную суспензию, содержащую 25 - 150г катализатора на 1л суспензии, подают в нижнюю зону реактора, где одновременно происходит быстрое испарение исходного реагента. Катализатор подхватывается потоком воздуха и проходит через псевдоожиженный слой твердых частиц инертного материала. Из верхней части реактора катализатор выводят и возвращают в голову процесса на приготовление суспензии. Степень окисления исходных органических веществ во всех опытах составляет 100 при времени пребывания 0,7сек.

Об эффективности процесса окисления судят по содержанию ди- и монооксида углерода в отходящих газах.

Результаты опытов по осуществлению предлагаемого способа приведены в табл.1.

Примеры 22 - 29. Синтез винилацетата винилированием уксусной кислоты.

Газофазный синтез винилацетата винилированием уксусной кислоты осуществляют в проточном реакторе диаметром 20мм и высотой 130мм, снабженном электрообогревом. В низ реактора подают газообразный ацетилен (содержание основного продукта 99,8об.%), являющийся одновременно и псевдоожижающим агентом твердого инертного материала, в качестве которого используют шарики диаметром 0,7 - 1мм, с расходом 463л/ч и выше. Жидкую уксусную кислоту (содержание основного продукта 99,7% мас.%) в количестве 292мл/г и выше смешивают с

мелкодисперсным цинкацетатным катализатором (ацетат цинка - 27,8мас.%; уголь АР-ЗД - 72,2мас.%) с эквивалентным диаметром частиц 10мкм и менее и полученную суспензию, содержащую 25 - 150г катализатора на 1л суспензии, подают в нижнюю часть реактора. В реакторе происходит процесс, аналогичный описанному в примере 1. Реакцию винилирования проводят при мольном соотношении уксусная кислота : ацетилен, равном 1 : 4, и температуре 200°С. Отходящие потоки проходят зону сепарации, пары конденсируются охлаждением до температуры минус 20°С. Газовую фазу сбрасывают в атмосферу, а жидкую направляют в приемник. Содержание винилацетата в жидкости определяют хроматографически. О полноте химической реакции судят по степени превращения уксусной кислоты в винилацетат.

Результаты опытов по винилированию уксусной кислоты настоящим способом представлены в табл.2.

Приведенные примеры подтверждают, что проведение процесса таким образом позволяет при сохранении оптимальной степени превращения реагирующих веществ существенно снизить расход катализатора на единицу перерабатываемого продукта в 3 - 130 раз, т.е. показывают возможность достижения технического результата при использовании заявляемой совокупности существенных признаков.

Следовательно, заявляемый способ осуществления химических процессов соответствует требованиям промышленной применимости.

Таблица 1

Результаты осуществления примеров 1-21 глубокого каталитического окисления различных видов органических соединений

Пример	Окисляемое вещество	Катализатор	Расход окисляемой суспензии катализатора, мл/ч	Концентрация катализатора в суспензии, г/л	Степень окисления органических соединений, %	Часовая производительность м <sup>3</sup> реакционного объема, кг окисл. в-ва/г катализатора	Расход катализатора на единицу окисленного вещества, г/мл	Примечание
1	Ацетон	CoO <sub>4</sub> (10 мкм и менее)	1000	20	92,3	24,5	0,020	Условия прототипа
2	"	"	1000	25	100,0	19,5	0,025	
3	"	"	1000	45	100,0	10,6	0,045	
4	"	"	1000	70	100,0	6,6	0,070	
5	"	"	1000	150	100,0	2,8	0,150	
6	"	"	1000	155	100,0	2,7	0,155	
7	"	CoO <sub>4</sub> (50-100 мкм)	37*	120**	100,0	0,154	3,243	
8	Промышленный сток, содерж. % масс: динитрит адипата-24,0; циклогексанола-1,5; циклогексанона-2,5; воды-72	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (10 мкм и менее)	1000	20	96,7		0,07	
9	"	"	1000	25	100,0	19,5	0,10	
10	"	"	1000	60	100,0	7,8	0,21	
11	"	"	1000	120	100,0	3,7	0,43	
12	"	"	1000	150	100,0	2,8	0,54	
13	"	"	1000	165	100,0	2,5	1,7	
14	"	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (50-100 мкм)	17,4*	80**	100,0	0,11	4,6	
15	Дизельное топливо	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (10 мкм и менее)	1000	22	97,0	22,3	0,022	
16	"	"	1000	25	100,0	19,5	0,025	
17	"	"	1000	80	100,0	5,7	0,080	
18	"	"	1000	120	100,0	3,7	0,120	
19	"	"	1000	150	100,0	2,8	0,150	
20	"	"	1000	165	100,0	2,5	0,165	
21	"	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2000-2500 мкм)	29*	62*	100,0	0,234	0,47	

\* Расход окисляемой жидкости.

\*\* Катализатор подавали в сухом виде (г/ч).

Таблица 2

Результаты осуществления примеров синтеза винилацетата винилированием уксусной кислоты

Пример	Расход катализатора, г/ч	Концентрация катализатора в суспензии, мг/л	Степень превращения уксусной кислоты, %	Часовая производительность м <sup>3</sup> реакционного объема, л винилацет. / г катализат.	Отношение катализатора к винилацетату, г катализатора / мл винилацетата	Снижение расхода катализатора относительно прототипа, раз	Примечание
22	6,4	22	48,6	361,9	0,030	26,8	Прототип
23	7,3	25	53,1	346,7	0,031	23,9	
24	19,9	68	53,0	126,9	0,086	8,8	
25	32,7	112	53,2	77,5	0,059	5,3	
26	43,8	150	53,2	57,9	0,188	4,0	
27	47,0	161	53,0	53,7	0,203	3,7	
28	171,4*	-	53,2	14,8	0,736		
29	85,7*	-	30,6	17,0	0,640		