

Изобретение относится к усовершенствованному способу окисления органических соединений и может найти применение в промышленности основного органического синтеза.

Известен способ окисления метана до синтез-газа со смесями, находящимися внутри области взрываемости в быстром потоке газов, что затрудняет создание зоны устойчивого горения (1). Способ является взрывоопасным, вследствие того, что в аварийных ситуациях возникающих из-за нарушений технологического режима (снижение скорости потоков, неравномерность смешения горючего и окислителя и т. п.), возможно распространение пламеж по трубопроводам.

Наиболее близким по совокупности признаков является способ окисления органических соединений, содержащихся в сточных водах, кислородсодержащим газом в проточном режиме псевдооживленного слоя катализатора (2). Устойчивости проведения гетерогенной реакции окисления достигают проведением процесса при порозности псевдооживленного слоя 0,46-0,82. Для цилиндрических аппаратов.

$$E = \frac{V_{\text{сл}} - V_{\text{тв}}}{V_{\text{сл}}},$$

где $V_{\text{сл}}$ - объем псевдооживленного слоя;

$V_{\text{тв}}$ - объем, занимаемый только твердыми частицами.

$$h_0 < H \leq 0,3h_0 \cdot \left(2 + \frac{3 d_{\text{кр}}}{d}\right)$$

Недостатками известного способа являются следующие:

необходимость проведения исследований для определения допустимой величины порозности псевдооживленного слоя, при которой еще нет проскока пламени в псевдооживленный слой, в каждом конкретном случае (для каждого вида горючего, концентрации окислителя, диаметра сжижаемых частиц и т. д.);

невозможность в реальных условиях промышленного производства точного регулирования потока, что необходимо для обеспечения порозности слоя на уровне, не превышающем экспериментально определенную величину, что в свою очередь, обеспечивает безопасную эксплуатацию системы;

при аварийной ситуации может произойти неуправляемое повышение скорости потока, что вызовет роет порозности слоя, и слой потеряет гасящие свойства (при инициирования горения пламя распространяется по объему реактора и коммуникациям).

Задачей данного изобретения является создание такого способа окисления органических соединений в псевдооживленном слое катализатора, в котором для обеспечения высокой степени превращения исходных компонентов и высокого выхода основных продуктов реакции окисления при обеспечении взрывобезопасности процесса за счет увеличения порозности слоя катализатора ограничивают высоту псевдооживленного слоя катализатора высотой H с помощью перегородки, проницаемой для газа и непроницаемой для частиц катализатора, что позволяет снять ограничения по расходу материальных потоков, т. е. повысить производительность процесса окисления и обеспечить его взрывобезопасность.

Поставленная задача решается тем, что в способе окисления органических соединений кислородсодержащим газом в проточном режиме псевдооживленного слоя катализатора, согласно изобретению, окисление проводят путем ограничения расширения псевдооживленного слоя перегородкой, проницаемой для газа и непроницаемой для частиц катализатора, при этом высота слоя H должна соответствовать диапазону, рассчитанному по формуле

$$h_0 < H \leq 0,3h_0 \cdot \left(2 + \frac{3 d_{\text{кр}}}{d}\right),$$

где h_0 - высота осевшего слоя катализатора, $d_{\text{кр}}$ - критический диаметр пламегасящих каналов,

d - диаметр сжижаемых частиц. Отличием предлагаемого способа от известного является то, что разделение на ограниченные объемы осуществляют путем ограничения высоты псевдооживленного слоя катализатора диапазоном величины H

$$h_o < H \leq 0,3h_o \cdot \left(2 + \frac{3d_{кр}}{d}\right).$$

Под ограниченными объемами понимают локальные объемы газовой фазы в псевдооживленном слое, ограниченные частицами псевдооживленного катализатора. Высоту псевдооживленного слоя ограничивают с помощью ограничителя, который устанавливают над псевдооживленным слоем катализатора. В качестве ограничителя используют устройство, непроницаемое для частиц катализатора и проницаемое для газа.

Полученная зависимость величины диапазона установки ограничителя расширения псевдооживленного слоя хорошо согласуется с результатами экспериментальных исследований, выполненных авторами (см. таблицу). Механизм распространения пламени в псевдооживленном слое не изучен до настоящего времени и не описан в научно-технической литературе. Анализ известных технических решений, выявленных в патентной и научно-технической литературе, показал, что отличительный признак касающийся разделения реакционной смеси частицами псевдооживленного слоя на ограниченные объемы путем ограничения высоты псевдооживленного слоя диапазоном величины

неизвестен. Наличие этого существенного признака в заявляемой совокупности признаков позволяет обеспечить взрывобезопасную работу системы в нормальных условиях эксплуатации и в аварийных ситуациях: при увеличении скорости потока расширение слоя (что может привести к его воспламенению) лимитируется ограничителем, устанавливаемым на высоте H . Новый прием ограничения расширения псевдооживленного слоя катализатора позволяет также повысить степень превращения исходных компонентов и выход основных продуктов реакции.

Сущность изобретения иллюстрируется примерами.

Примеры 1-16.

В реактор проточного типа, имеющий зону смешения окисляемого вещества и окислителя (кислородсодержащего газа) и реакционную зону, представляющую собой трубу с внутренним диаметром 100 мм и длиной 1 м, загружают на газораспределительную решетку медно-хромовый катализатор состава CuCr_2O_4 - 35% мас., γ - Al_2O_3 - остальное, на высоту h_o - 100 мм. Диаметр частиц катализатора - 1-2 мм. Источником инициирования горения (окисления) служит нихромовая проволока диаметром 2,5 мм и длиной 25 мм, закрепленная на высоте 90 мм от газораспределительной решетки. Расширение слоя ограничивают металлической сеткой с размером ячеек 0,7 мм. Датчиком, фиксирующим распространение пламени в псевдооживленном слое, служит термопара, установленная на высоте 45 мм от газораспределительной решетки. В качестве окислителя используют воздух, подаваемый в зону смешения. Сюда же подают горючее (окисляемое вещество). Состав смеси стехиометрический. Варьируя скорость потока горючей смеси в реактор, изменяют величину расширения псевдооживленного слоя до высоты $h_{сл}$, создавая аварийные ситуации. Другие условия и результаты примеров приведены в таблице, где пример 1 приведен в качестве сравнительного примера со стационарным слоем катализатора, пример 2 показывает нормальные условия эксплуатации системы, примеры 3-16 моделируют аварийную ситуацию - скорости потока газа в реакторе выше допустимых. В примерах 4, 6, 15 высоту псевдооживленного слоя ограничива-

3 Около величины $H = 0,3h_o \cdot \left(2 + \frac{3d_{кр}}{d}\right)$ и пламя локализуется псевдооживленным слоем. В примерах 3, 7,

9, 10, 12, 13 расширение псевдооживленного слоя ограничивают величиной $H \geq 0,3h_o \cdot \left(2 + \frac{3d_{кр}}{d}\right)$ и пламя распространяется в нем. В примерах 5, 8, 11 14 ограничение производят величиной

$H > 0,3h_o \cdot \left(2 + \frac{3d_{кр}}{d}\right)$ и пламя локализуется псевдооживленным слоем. Пример 16 показывает возможность

безопасной работы реактора при аварийной ситуации путем ограничения высоты стационарного слоя величиной $H = h_o$. Таким образом, для локализации пламени величина H всегда должна быть больше h_o . Примеры 17-26 иллюстрируются возможность окисления различных классов органических соединений - олефинов, спиртов, кетонов, сложных эфиров, циклических углеводородов. Примеры 27-28 показывают возможность частичного окисления органических соединений (окислительное дегидрирование метанола до формальдегида). Примеры 17-28 выполнены в условиях примеров 1-16. В примерах 27-28 в качестве катализатора используют серебро, нанесенное на гамма-окись алюминия (содержание серебра - 40% мас., диаметр частиц катализатора - 2 мм). Во всех случаях при ограничении расширения псевдооживленного слоя катализатора величиной H удается обеспечить взрывобезопасность процесса, в том, числе и для случаев стехиометрического состава реакций полного окисления до CO_2 и H_2O (см. примеры 1-26 таблицы).

В соответствии с теорией горения эквивалентный диаметр каналов псевдооживленного слоя должен быть меньше $d_{кр}$, и он может быть определен по формуле $\frac{d_{кр}}{0,36}$. В соответствии с данными, приведенными в примерах 1-8 таблицы, максимальный диаметр сжижаемых частиц для метано-воздушных смесей составляет 11,4 мм в примерах 19-20 и 27-28 для метано-воздушной смеси - 6,1 мм и в примерах 9-16 для ксилоло-воздушной смеси - 8,6 мм. Таким образом, реализация условий предложенного способа не вносит ограничений на технологические процессы по величине диаметра частиц катализатора.

Как видно из представленных примеров реализации описываемого способа окисления органических соединений, ограничение расширения псевдооживленного слоя катализатора перегородкой, проницаемой для газа и непроницаемой для частиц катализатора по формуле:

$$H < H_0 \geq 0.3h_0 \cdot \left(2 + \frac{3d_{кр}}{d}\right)$$

где H - высота ограничения псевдооживленного слоя,

h_0 - высота осевшего слоя катализатора, $d_{кр}$ - критический диаметр пламегасящих каналов, который известен из справочной литературы, d - диаметр сжижаемых частиц, позволяет добиться взрывобезопасности процесса окисления в более широком диапазоне линейных скоростей. Это позволяет, в свою очередь, увеличить производительность действующих аппаратов окисления в 1,1 -1,5 раза без изменения их геометрических параметров за счет повышения линейности скорости потока газа в реакторе.

Номера примеров	Вид горючего	Скорость потока горючей смеси в реакторе, м/с	Критический диаметр пламегасящих каналов, мм $d_{кр}$	Диаметр ожижаемых частиц, d, мм	Высота псевдооживленного слоя, $h_{сл}$, мм	Максимально допустимая высота установки ограничителя, $H_{макс}$, мм	Фактическое расстояние от ограничителя до газораспределительной решетки, H, мм	Результат опыта: + — пламя распространяется — — пламя не распространяется
1 сравнит.	метан	0,5	4,1	2	100	240	200	— ($h_0 < H < H_{макс}$; $h_{сл} < H_{макс}$)
2	метан	4,5	4,1	2	230	240	300	— ($h_0 < H < H_{макс}$; $h_{сл} < H_{макс}$)
3	метан	5,0	4,1	2	315	240	400	+ ($h_0 < H > H_{макс}$; $h_{сл} > H_{макс}$)
4	метан	5,0	4,1	2	240	240	240	— ($h_0 < H = H_{макс}$; $h_{сл} = H_{макс}$)
5	метан	5,0	4,1	2	170	240	170	— ($h_0 < H < H_{макс}$; $h_{сл} < H_{макс}$)
6	метан	1,5	4,1	1	430	430	430	— ($h_0 < H = H_{макс}$; $h_{сл} = H_{макс}$)
7	метан	1,5	4,1	1	660	430	700	+ ($h_0 < H > H_{макс}$; $h_{сл} > H_{макс}$)
8	метан	1,5	4,1	1	300	430	300	— ($h_0 < H < H_{макс}$; $h_{сл} < H_{макс}$)
9	ксилол	5,0	3,1	2	315	200	400	+ ($h_0 < H > H_{макс}$; $h_{сл} > H_{макс}$)
10	ксилол	5,0	3,1	2	240	200	240	+ ($h_0 < H > H_{макс}$; $h_{сл} > H_{макс}$)
11	ксилол	5,0	3,1	2	170	200	170	— ($h_0 < H < H_{макс}$; $h_{сл} < H_{макс}$)
12	ксилол	1,5	3,1	1	430	333	430	+ ($h_0 < H > H_{макс}$; $h_{сл} > H_{макс}$)
13	ксилол	1,5	3,1	1	660	333	700	+ ($h_0 < H > H_{макс}$; $h_{сл} > H_{макс}$)
14	ксилол	1,5	3,1	1	300	333	300	— ($h_0 < H < H_{макс}$; $h_{сл} < H_{макс}$)
15	ксилол	1,5	3,1	1	333	333	333	— ($h_0 < H = H_{макс}$; $h_{сл} = H_{макс}$)
16	ксилол	1,5	3,1	1	100	333	100	— ($h_0 = H < H_{макс}$; $h_{сл} < H_{макс}$)
17	этилен	5,0	2,0	2	315	150	400	+ ($h_0 < H > H_{макс}$; $h_{сл} > H_{макс}$)
18	этилен	5,0	2,0	2	145	150	145	— ($h_0 < H < H_{макс}$; $h_{сл} < H_{макс}$)
19	метанол	5,0	2,2	2	315	159	400	+ ($h_0 < H > H_{макс}$; $h_{сл} > H_{макс}$)
20	метанол	5,0	2,2	2	150	159	150	— ($h_0 < H < H_{макс}$; $h_{сл} < H_{макс}$)
21	ацетон	5,0	3,1	2	315	200	400	+ ($h_0 < H > H_{макс}$; $h_{сл} > H_{макс}$)
22	ацетон	5,0	3,1	2	180	200	180	— ($h_0 < H < H_{макс}$; $h_{сл} < H_{макс}$)

Продолжение таблицы

Номера примеров	Вид горючего	Скорость потока горючей смеси в реакторе, м/с	Критический диаметр пламегасящих каналов, мм $d_{кр}$	Диаметр ожижаемых частиц, d, мм	Высота псевдооживленного слоя, $h_{сл}$, мм	Максимально допустимая высота установки ограничителя, $H_{макс}$, мм	Фактическое расстояние от ограничителя до газораспределительной решетки, H, мм	Результат опыта: + — пламя распространяется — — пламя не распространяется
23	диэтиловый эфир	5,0	2,7	2	315	182	400	+ ($h_0 < H > H_{макс}$; $h_{сл} > H_{макс}$)
24	диэтиловый эфир	5,0	2,7	2	180	182	180	— ($h_0 < H < H_{макс}$; $h_{сл} < H_{макс}$)
25	циклогексан	5,0	3,4	2	315	213	400	+ ($h_0 < H > H_{макс}$; $h_{сл} > H_{макс}$)
26	циклогексан	5,0	3,4	2	200	213	200	— ($h_0 < H < H_{макс}$; $h_{сл} < H_{макс}$)
27	метанол	5,0	2,2	2	315	159	400	+ ($h_0 < H > H_{макс}$; $h_{сл} > H_{макс}$)
28	метанол	5,0	2,2	2	150	159	150	— ($h_0 < H < H_{макс}$; $h_{сл} < H_{макс}$)

Примечание: Критический диаметр пламегасящих каналов ($d_{кр}$) определили по справочной литературе.