



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 64390

(13) C2

(51) МПК (2006)
B01J 8/18МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СПОСІБ ТА РЕАКТОР ДЛЯ ЗДІЙСНЕННЯ ГАЗОФАЗНИХ ХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ АЕРОЗОЛЬНИМ НАНОКАТАЛІЗОМ

1

2

(21) 2003054721

(22) 26.05.2003

(24) 17.07.2006

(46) 17.07.2006, Бюл. № 7, 2006 р.

(72) Глікін Марат Аронович, Глікіна Ірина Маратівна, Попова Любов Василівна, Прінь Олена Маратівна

(73) Глікін Марат Аронович, Глікіна Ірина Маратівна, Попова Любов Василівна, Прінь Олена Маратівна

(56) UA 19014, C2, 25.12.97

UA 9010, A1, 29.02.92

UA 58120, A, 15.07.2003

SU 1554202, A1, 20.06.96

SU 270695, A1, 12.05.70

(57) 1. Спосіб здійснення газофазних хімічних процесів аерозольним нанокаталізом у реакторі у присутності інертного матеріалу і гетерогенного каталізатора в аерозольному стані з еквівалентним діаметром часток не більше 10 мкм, який відрізняється тим, що реактор або тільки частки інертного матеріалу та гетерогенного каталізатора з концентрацією в зоні реакції, що дорівнює від $5,2 \cdot 10^{-4}$ до $7,01 \cdot 10^{-3}$ г/м³ пропущеної парогазової

суміші піддають впливу пружних коливань з частотою 33-400 коливань за хвилину і амплітудою 10-20 мм з енергією співударів інертних часток, що дорівнює $1,4 \cdot 10^{-5}$ Дж.

2. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що розмір частки каталізатора знаходиться в межах від 10^{-9} до 10^{-8} м.

3. Спосіб за пп. 1, 2, який відрізняється тим, що маса інертної частки до 10^{15} разів перевищує масу частки каталізатора.

4. Спосіб за пп. 1-3, який відрізняється тим, що міцність та стираність інертних часток вищі, ніж у каталізатора.

5. Реактор для здійснення газофазних хімічних процесів аерозольним нанокаталізом, який містить циліндричний корпус з вхідним і вихідним патрубками для реагентів та продуктів реакції, люк для вводу гетерогенного каталізатора і інертного матеріалу, який відрізняється тим, що закінчення патрубків знаходяться всередині віброзріженого шару, а на кінцях патрубків установлені газорозподільники-фільтри (сітки), поверхня яких розташована співвісно напрямку руху інертних часток і гетерогенного каталізатора.

Винахід належить до способів та реакторів для здійснення хімічних процесів аерозольним нанокаталізом в промисловості і може використовуватись для лабораторних досліджень кінетичних характеристик хімічних реакцій.

Відомий спосіб здійснення хімічних процесів у присутності гетерогенного каталізатору, що складається тільки з каталітичне активного матеріалу, який знаходиться у аерозольному стані, та інертного матеріалу в реакторі з псевдозрідженим шаром каталізатору або інертного матеріалу, в який безперервно вводять зверху або знизу і виводять знизу або зверху інертний матеріал або каталізатор [патент України №9010, заявл. 04.08.88р.,

опубл. 30.09.96р.].

Недоліком відомого способу являється необхідність рециркуляції каталізатору або інертного матеріалу і псевдозріджений стан одного з них, що значно ускладнює технологічний процес та реакторне обладнання.

Найбільш близьким по технічній суті являється спосіб здійснення газофазних хімічних процесів у присутності гетерогенного каталізатору, який складається тільки з каталітичне активних часток, які знаходяться в аерозольному стані та псевдозрідженого шару інертного матеріалу, в який безперервно вводять знизу і виводять зверху каталізатор, при цьому концентрація каталізатору складає

(13) C2

(11) 64390

(19) UA

1-15г/м³ парогазової суміші при нормальних умовах, з еквівалентним діаметром часток каталізатору не більше 10мкм [патент України №19014, МКВ В01J8/08, заявл. 23.04.93, опубл. 27.12.97, прототип].

Недоліками відомого способу являються:

- необхідність рециркуляції каталізатору;
- жорсткий зв'язок, характерний для псевдозрідженого шару, між діаметром та щільністю часток інертного матеріалу та лінійною швидкістю робочої суміші, що не дозволяє істотно змінювати час перебування реагентів у зоні реакції;

- активність та дисперсний склад каталізатору, які забезпечуються шляхом некерованої, хаотичної взаємодії з ефективністю порядку 10% часток інертного матеріалу та каталізатору, що рухаються;

- необхідність подолання опору псевдозрідженого шару.

Найбільш близьким технічним рішенням пристрою являється реакторний блок, який складається з реактора та системи циркуляції каталізатору: реактор-циклон-фільтр-дозатор каталізатору-реактор. Реактор виглядає як циліндричний апарат в нижній частині якого знаходиться непроточна газорозподільна решітка і нижче її додатковий об'єм, який забезпечує рівномірний розподіл більшого потоку одного з реагентів по перетину розподільчої решітки та реактору. В зоні псевдозрідженого шару розташовані жорстко зафіксовані горизонтальні розподільчі пристрої для подачі інших реагентів. Продукти реакції і каталізатор відводять звверху реактора та направляють в циклон, а потім у фільтр для відділення часток каталізатору від продуктів реакції. Каталізатор повертається в реактор. ["Хімічна промисловість України", №1-2, 2000, стор. 80-88].

Недоліком відомого пристрою являється наявність складного газорозподільного пристрою, через яке вводять один з реагентів, який забезпечує рівномірне псевдозрідження інертних часток по усьому перетину апарату, необхідність додаткових патрубків та газорозподільних пристроїв по вводу інших реагентів, розташованих перпендикулярно напрямку руху реагентів та інертного матеріалу і складність їх фіксації із-за великих динамічних навантажень, а також складна громіздка і недостатньо точна система забезпечення каталізатором зони реакції.

В основу винаходу поставлена задача створення такого способу та реактору для здійснення газофазних хімічних процесів аерозольним нанокаталізом, в якому завдяки створенню направленої взаємодії інертних часток і гетерогенного каталізатору, що складається тільки з часток каталітичне активної речовини або речовин, які знаходяться в аерозольному стані, вводу реагентів і виводу продуктів реакції через патрубки, які закінчуються газорозподільниками-фільтрами (сітками), і знаходяться у віброзрідженому шарі, досягають підвищення активності каталізатору і спрощення технології.

Поставлена задача вирішується тим, що в способі здійснення газофазних хімічних процесів аерозольним нанокаталізом в реакторі у присутно-

сті інертного матеріалу і гетерогенного каталізатору в аерозольному стані з еквівалентним діаметром часток не більше 10мкм, згідно з винаходом, реактор або тільки частки інертного матеріалу та гетерогенного каталізатору з концентрацією в зоні реакції рівній від $5,2 \cdot 10^{-4}$ до $7,01 \cdot 10^{-3}$ г/м³ пропущеної парогазової суміші піддають впливу пружних коливань з частотою 33-400 коливань за хвилину і амплітудою 10-20мм з енергією співударів інертних часток рівною $1,4 \cdot 10^{-5}$ Дж. Розмір частки каталізатору знаходиться в межах від 10^{-9} до 10^{-8} м. Маса інертної частки до 10^{15} разів перевищує масу частки каталізатору. Міцність та стираємість інертних часток вище ніж у каталізатора.

В реакторі для здійснення газофазних хімічних процесів аерозольним нанокаталізом, який містить циліндричний корпус з вхідним і вихідним патрубками для реагентів та продуктів реакції, люк для вводу гетерогенного каталізатору і інертного матеріалу, поставлена задача вирішується тим, що закінчення патрубків знаходяться всередині віброзрідженого шару, а на кінцях патрубків встановлені газорозподільники-фільтри (сітки), поверхня яких розташована співвісно напрямку руху інертних часток і гетерогенного каталізатору.

Дослідження показали, що активність каталізатору, яка визначається зміною швидкості реакції, зростає від 2,52 до 8000г/м³ реакційного об'єму, у порівнянні з прототипом. Це досягається шляхом безперервної взаємодії віброзрідженого шару інертних часток з одним і тим же об'ємом гетерогенного каталізатору під впливом пружних коливань на реактор або тільки на частки інертного матеріалу і гетерогенного каталізатору. Діапазон частоти коливань від 33 до 400 коливань за хвилину дозволяє управляти та оптимізувати інтенсивність взаємодії інертних часток і гетерогенного каталізатору. Особливістю запропонованого процесу являється безперервна і тривала механохімічна активна каталітична активна матеріалу в аерозольному стані за рахунок ударної взаємодії інертних часток по часткам гетерогенного каталізатору безпосередньо в зоні реакції. Це приводить до деяких принципових відмінностей з прототипом. В умовах прототипу концентрація каталізатору в розрахунку на об'єм реактору і на об'єм пропущеної реакційної суміші рівні, так як каталізатор постійно вводиться і виводиться з реактора. В умовах запропонованого винаходу в реактор попередньо вноситься певна кількість каталізатору і постійно вводяться реагенти. При цьому каталізатор постійно підлягає механічному впливу віброзрідженого інертного матеріалу. Каталізатор диспергується, виникають дефекти структури і змінюються якості його поверхні, які визначають його активність. Усе це приводить до значного зменшення концентрації каталізатору і становить від $5,2 \cdot 10^{-4}$ до $7,01 \cdot 10^{-3}$ г/м³ пропущеної реакційної суміші. Оптимальним являється відношення маси частки каталізатора до маси частки інертного матеріалу порядку $1:10^{15}$, що забезпечує при співударах необхідну енергію впливу на каталізатор. Матеріал інертних часток вибирають таким чином, щоб його міцність була значно вище, ніж у каталітичне активного матеріалу, завдяки чому інертні частки практично

не зношуються на протязі кількох років, а каталітичне активний матеріал диспергується до нанорозмірів, що забезпечує зріст поверхні контакту з реагентами і збільшує активність каталізатору. Завдяки постійному перебуванню аерозолі каталізатору в зоні реакції, значно збільшується питома навантаження по сировині в перерахунок на масу каталізатору та відповідно зменшується потреба в ньому.

В реакторі створюється газодинамічний режим, наближений до ідеального змішування по твердій фазі. В запропонованому реакторі можливо досліджувати та здійснювати промислове виробництво з реагентами рідкого вихідного агрегатного стану. Конструкція реактору, у порівнянні з прототипом, спрощується. Завдяки співвісному розташуванню патрубків вводу та виводу реагентів, які співпадають з напрямком руху інертних часток і гетерогенного каталізатору, робоча поверхня газорозподільників-фільтрів (сіток), постійно очищується від часток каталізатору, інертними частками, які рухаються співвісно. Наявність фільтрів (сіток) виключає винос каталізатору з зони реакції і необхідність використання додаткового обладнання: циклонів та фільтрів. Рух шару інертних часток за рахунок зовнішнього впливу практично виключає опір шару і втрати тиску при проходженні матеріальних потоків крізь реактор.

Запропонований спосіб здійснюють наступним чином.

В реактор завантажують інертний матеріал та гетерогенний каталізатор. Вмикають вібропристрій і не менш 0,5 години готують каталітичну систему. Перед пуском каталітичну систему нагрівають до робочої температури за допомогою додаткового пускового підігрівача. Підігрів здійснюють продувкою реактору повітрям, речовинами згорання або інертним газом, або постачанням теплової енергії крізь вмонтований в віброшар теплообмінник. Реагенти окремими потоками або в суміші безперервно подають в нижню або верхню частину реактору крізь спеціальні патрубки-газорозподільники, які закінчуються всередині апарату фільтрами (сітками). Реагенти проходять каталітичну систему: віброзріджений шар інертного матеріалу і гетерогенного каталізатору. При цьому протікає хімічна взаємодія. Час перебування реагенту в віброшарі визначається кінетикою конкретного процесу і при необхідності легко змінюється в широких межах. Продукти реакції виводять крізь спеціальні патрубки, сконструйовані відповідно описаному раніше, але точка їх відбору розташована вище по ходу газу. Продукти реакції направляють на утилізацію тепла і далі на виділення цільових продуктів.

Для здійснення запропонованого способу розроблений реактор, технічна сутність і принцип роботи якого пояснюються фігурою на якій показані: 1 - реактор; 2 - патрубок вводу; 3 - патрубок виводу; 4, 5 - люки для вводу і виводу каталітичної системи; 6 - фільтруючий елемент; 7 - вібропристрій.

Реактор 1 являє собою циліндричний апарат з вхідним та вихідним патрубками 2, 3 для реагентів і продуктів реакції (кількість патрубків визначається запасом тиску на вході в реактор), люками 4, 5

для вводу і виводу інертного матеріалу та гетерогенного каталізатору. Закінчення патрубків-газорозподільників 2, 3 знаходяться всередині віброзрідженого шару, на кінцях яких встановлені фільтри (сітки) 6. Всередині реактора встановлений вібропристрій 7. Перш ніж подавати реагенти у реактор вводять каталітичну систему, вмикають вібропристрій. Каталітичну систему нагрівають до необхідної температури. Реагенти вводять знизу або зверху крізь патрубки 2, 3, на кінцях яких встановлені фільтри (сітки) 6, завдяки яким каталізатор не виноситься з зони реакції та спільно з вібрацією здійснюється газорозподіл вхідних та вихідних потоків.

Лабораторний реактор для дослідження кінетики працює наступним чином.

Реактор ретельно продувають, при потребі промивають розчинником. Потім в нього завантажують інертний матеріал і необхідну наважку каталізатору. Закривають люк, монтує в трубку піч, з'єднують з вібропристроєм і системою комунікацій. Перевіряють герметичність системи. Потім вмикають піч і розігрівають реактор до заданої температури. В реактор подають газоподібний реагент - повітря і вмикають вібропристрій. В залежності від стану фільтру, який встановлено на лінії продуктів реакції, контролюють роботу фільтру вмонтованого в реактор. У випадку виносу каталізатору з зони реакції дослід припиняють і усувають причину.

Якщо прийняти, у відповідності з дослідом, що винесення каталізатору складає не більш 2% за добу, то каталізатор, що розміщений в реакторі працює на протязі 50 діб. У промисловості винесення каталізатору компенсується періодичним вводом додаткового каталізатору. При цьому за 50 діб витрати каталізатора стануть вдвічі більше та складуть: $2 \cdot 5,2 \cdot 10^{-4}$ до $7,01 \cdot 10^{-3} \text{ г/м}^3$ пропущеної реакційної суміші.

Приклад 1 (порівняльний).

Природний газ окислюють киснем повітря в реакторі проточного типу з внутрішнім діаметром 0,05м і висотою 1,2м початковий розігрів якого забезпечують електрообігрівачем. Повітря, яке являється псевдозрідженим агентом твердого інертного матеріалу, подають в нижню зону реактору. Об'єм псевдозрідженого інертного матеріалу, в якості якого використовують скляні шарики діаметром 0,7-1,0мм складає 1000 см^3 . Природний газ подають в нижню зону реактора. Проточним компонентом являється каталізатор глибокого окислення, в якості якого використовують метали перехідної групи її оксиди та сполучення. Каталізатор подають у нижню частину реактору, а виводять з верхньої і повертають на початок процесу, окислення ведуть при температурі 600°C . Концентрацію каталізатора в зоні реакції визначають по запиленню відхідних газів безпосередньо після реактору.

Приклади 8 і 12 проводять в умовах прототипу на установці з псевдозрідженим шаром інертного матеріалу. Каталізатор вводять в нижню частину апарату і виводять зверху. Діаметр реактора 50мм, висота 1,2м.

Результати досліджень наведені в таблиці.

Приклади 2-7

Окислення природного газу проводять киснем повітря в реакторі з реакційним об'ємом 38мл, вмонтованим в трубчасту піч. Діаметр реактора 34мм, висота 40мм. Витрати повітря складають 97,6г/год. Інертний матеріал для створення віброзрідженого шару займає 70% насипного об'єму реактора. В якості каталізатору окислення використовують вихідні частини оксиду заліза 400-2000нм. Каталізатор завантажують в реактор через люк разом з твердим інертним матеріалом. У прикладах 2-4 використовують в якості інертного матеріалу скляні шарики діаметром 1-1,3мм, реакцію проводять при температурі 600°C і частоті коливань 150 коливань за хвилину при змінюванні амплітуди коливань в межах 10-20мм. У прикладах 5-7 використовують в якості інертного матеріалу кварцевий пісок діаметром частинок 1-2мм, реактор розігрівають до температури 700°C і досліджують інтервал коливань 66-168 коливань за хвилину при амплітуді коливань 10мм. Об'єктивності хімічного перетворення судять по підтримці у вихідних газах ді- і моно- оксидів вуглецю. Внаслідок цих даних розраховують швидкість хімічних реакцій. Відбір продуктів реакції здійснюють крізь верхній штуцер реактору. Склад їх визначають на сенсорному аналізаторі безперервного контролю MSI-150 Basic. Результати досліджень наведені в таблиці.

Приклади 9-14

Окислення оцтової кислоти і 1,2-дихлоретану проводять киснем повітря. Для проведення процесу використовують реактор, вмонтований в трубчасту піч, реакційним об'ємом 8мл. Діаметр реактора - 20мм, висота -25мм. Витрати повітря 18,8г/год. Частота коливань 33-400 коливань за хвилину, амплітуда коливань - 15мм. Інертний матеріал для створення віброзрідженого шару (скляні шарики діаметром 1-1,3 мм) складає 70% насипного об'єму. Окислювальну речовину подають крізь нижній патрубков в реактор. В якості каталізатору окислення використовують частинки оксиду заліза для прикладів 9-12 і оксиду міді для прикладів 13-14, з початковим розміром 400-2000 нм. Каталізатор завантажують в реактор крізь люк разом з твердим інертним матеріалом. Реактор розігрівають до температури 600 С, а для прикладів 13-14 до 580°C, подають повітря і вмикають вібропристрій. Відбір продуктів реакції здійснюють крізь верхній штуцер реактору. Об'єктивності хімічного перетворення судять по вмісту у відхідних газах ді- і моно- оксидів вуглецю для прикладів 9-12 і діоксиду вуглецю, хлористого водню і хлору для прикладів 13-14. Склад продуктів реакції визначають тетраметричним методом, на хроматографі "Цвіт" і на сенсорному аналізаторі безперервного контролю MSI-150 Basic. Результати досліджень наведені в таблиці.

Результати досліджень показали, що об'єм реактора не впливає на активність каталізатору, основною специфічною для даного технологічного і апаратного оформлення процесу характери-

стикою являється частота і амплітуда коливань.

Наведені приклади підтверджують, що здійснення процесу запропонованим способом в запропонованому реакторі дозволяє значно знизити витрати каталізатору на одиницю переробляемого продукту за рахунок збільшення активності гетерогенного каталізатору при зберіганні оптимального ступеня перетворення реагуючих речовин.

Приклади 2-4, 9-11 і 13-14 показують, що використання віброреактора приводить до значного росту продуктивності по сировині у перерахунку на масу каталізатора (стовпчик 10) у порівнянні з даними прототипу. В прототипі каталізатор значний час знаходиться у зовнішньому транспортному циклі: вихід з зони реакції-циклон-фільтр-дозатор-вхід в зону реакції. В наведених прикладах швидкість реакції у порівнянні з прототипом зростає від 2,52 до 8000 разів, що пояснюється безперервністю механохімічної активації каталізатора у зоні реакції.

Приклади 2-4 показують, що при постійному числі коливань ріст їх амплітуди в межах 10-20мм приводить до зростання продуктивності, швидкості реакції і скороченню майже в 2000 раз потреби в каталізаторі і більш чим в 3,5 разів об'єму реакційної зони. Зниження останніх двох показників (стовпчики 12, 13) приводить до зниження експлуатаційних витрат і капітальних вкладень. Це пояснюється підвищенням ефективності активації каталізатора у порівнянні з прототипом у 2,52 рази.

У прикладах 5-7 в якості інертного матеріалу використовують кварцевий пісок довільної форми. Продуктивність і швидкість реакції знижуються незважаючи на зріст температури з 600°C до 700°C. Це пояснюється зменшенням інтенсивності активації за рахунок неправильної форми інертного матеріалу. Найкращі показники в цій серії має приклад 5 з найменшим числом коливань.

Оцтова кислота в умовах прототипу багаторазово досліджувалась. Продуктивність і швидкість реакції зростає в 554 рази, а необхідний об'єм реактору знижується на цю ж величину, потреба в каталізаторі знижується в 11000 разів, приклади 9-11.

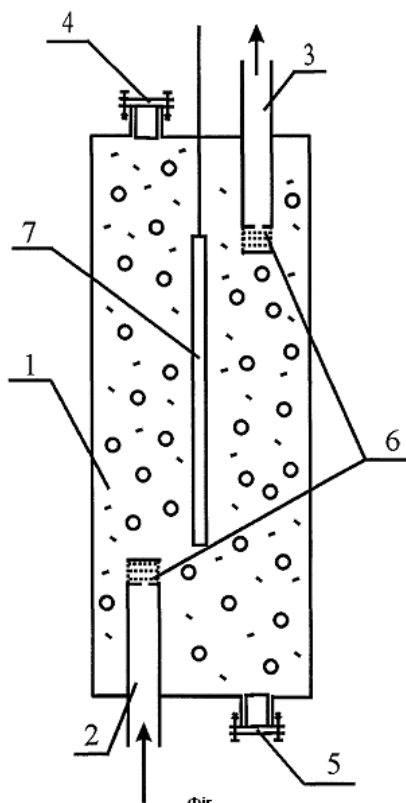
В прикладах 12-14 у порівнянні з прототипом об'єм реактора знижується майже в 8000 разів, а концентрація каталізатора зменшується в 34400 раз.

В сучасних промислових реакторах концентрація каталітичного активного компоненту досягає 200-400кг/м³ реакційного об'єму. Таким чином аерозольний каталіз в віброреакторі дозволяє знизити потребу в каталізаторі при одночасному підвищенні швидкості реакції.

На підставі вищесказаного можливо зробити висновок, що запропоноване технічне рішення являється новим, має технічний рівень і являється промислово придатним.

Таблиця

№ приклади	Окислювальна речовина	Витрати		Каталізатор			Коливання		Продуктивність по окислювальній речовині на м ³ /год реакційного об'єму	Швидкість реакції	Зниження потреби		Примітка
		Речовини	повітря	маса	витрати	Концентрація	частота	амплітуда			концентрації каталізатору	об'єму реактору	
		г/год	г/год	г	г/год	г/м ³ р.сум.	коливань за хвилину	мм	кг/г _{кат}	г/м ³ р.об*с	раз		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
1	Природний газ (CH ₄ -94,26%)	53	3884	-	3,1	1,0	-	-	26,5	7,5	1,0	1,0	прототип
2		2,93	97,6	0,05	4*10 ⁻⁵	5,2*10 ⁻⁴	150	10	1,81*10 ⁶	18,92	1923	2,52	
3		3,64	97,6	0,05	4*10 ⁻⁵	5,2*10 ⁻⁴	150	15	2,24*10 ⁶	23,45	1923	3,12	
4		4,32	97,6	0,05	4*10 ⁻⁵	5,1*10 ⁻⁴	150	20	2,65*10 ⁶	27,77	1961	3,7	
5		4,46	97,6	0,11	9,2*10 ⁻⁵	1,2*10 ⁻³	66	10	1,04*10 ⁶	26,51	-	-	
6		4,46	97,6	0,11	9,2*10 ⁻⁵	1,2*10 ⁻³	144	10	1,01*10 ⁶	25,84	-	-	
7		4,46	97,6	0,11	9,2*10 ⁻⁵	1,2*10 ⁻³	168	10	1,01*10 ⁶	25,89	-	-	
8	Оцтова кислота	0,41	4078	-	52	16,5	-	-	0,21	0,058	1,0	1,0	в умовах прототипу
9		0,93	18,8	0,031	2,6*10 ⁻⁵	1,7*10 ⁻³	300	15	1,21*10 ⁶	22,49	9706	387,8	
10		0,88	18,8	0,033	2,8*10 ⁻⁵	1,8*10 ⁻³	120	15	1,27*10 ⁶	25,17	9167	434	
11		0,94	18,8	0,027	2,3*10 ⁻⁵	1,5*10 ⁻³	33	15	1,98*10 ⁶	32,13	11000	554	
12	Діхлоретан	0,02	4795	-	77,78	21,0	-	-	0,011	3,13*10 ⁻³	1,0	1,0	в умовах прототипу
13		4,34	18,8	0,06	5*10 ⁻⁵	7,01*10 ⁻³	400	15	4,67*10 ⁵	23,43	2996	7,5*10 ³	
14		3,71		0,006	5*10 ⁻⁵	6,1*10 ⁻⁴			4,92*10 ⁶	24,68	34426	7,9*10 ³	



Фіг.

Комп'ютерна верстка Л. Куленко

Підписне

Тираж 26 прим.

Міністерство освіти і науки України

Державний департамент інтелектуальної власності, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601

