



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 76938

(13) C2

(51) МПК (2006)

F28D 13/00

B01J 8/00

B01J 8/24

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) ПРИСТРІЙ ТЕПЛООБМІНУ ТА СПОСІБ ВІДБОРУ І/АБО ПІДВЕДЕННЯ ТЕПЛА ІЗ/ДО ПСЕВДОЗРІДЖЕНИХ ШАРІВ МАТЕРІАЛУ, ПРИСТРІЙ ДЛЯ ПРОВЕДЕННЯ РЕАКЦІЇ У ПСЕВДОЗРІДЖЕНОМУ ШАРІ КАТАЛІЗАТОРА ТА СПОСІБ ЇЇ ПРОВЕДЕННЯ

1

(21) 2001107247

(22) 24.10.2001

(24) 16.10.2006

(31) 0026242.8

(32) 26.10.2000

(33) GB

(46) 16.10.2006, Бюл. № 10, 2006 р.

(72) Беккер Стенлей Джон, GB, Брістоу Тімоті Кріспін, GB, Фіорентіно Мікеле, GB, Ньютон Дейвід, GB, Уілліамс Брус Ліо, GB

(73) БП КЕМІКАЛЗ ЛІМІТЕД, GB

(56) EP 1034837 A1, 13.09.2000

WO 94/08890, 28.04.1994

EP 0026775 A1, 15.04.1981

US 4464183 A, 07.08.1984

US 4584051 A, 29.04.1986

EP 1034838 A2, 13.09.2000

EP 1043064 A2, 11.10.2000

(57) 1. Пристрій теплообміну з псевдозрідженими шарами матеріалу, що містить корпус, у якому є: (1) засоби для утворення у певній зоні всередині корпусу псевдозрідженого шару зі зріджуваного матеріалу, і (2) розташовані в зоні утворення псевдозрідженого шару теплообмінні труби, призначені для відбору тепла з цієї зони і/або підведення тепла в цю зону, який **відрізняється** тим, що теплообмінні труби проходять уздовж осі зони утворення в корпусі пристрою псевдозрідженого шару і розташовані в поперечному перерізі корпусу з прямокутним кроком, або у вершинах прямокутників, довжина однієї зі сторін яких принаймні у півтора рази перевищує довжину їхньої другої сторони, і/або з трикутним кроком, або у вершинах трикутників, довжина кожної з двох сторін яких принаймні у півтора рази перевищує довжину їхньої третьої, найкоротшої, сторони.

2. Пристрій для проведення у псевдозрідженому шарі каталізатора реакції взаємодії принаймні одного реагенту з газом із вмістом молекулярного кисню, який має реактор, що включає

а) засоби для утворення у відповідній зоні всередині реактора шару каталізатора, що знаходиться у псевдозрідженому стані,

2

б) засоби для подачі в реактор принаймні одного реагенту,

в) засоби для подачі в шар псевдозрідженого каталізатора, який знаходиться у відповідній зоні реактора газу із вмістом молекулярного кисню, що вступає у взаємодію принаймні з одним реагентом у відповідній зоні реактора, у якій знаходиться в псевдозрідженому стані шар каталізатора, і

г) теплообмінні труби, що проходять у зоні утворення псевдозрідженого шару в поперечному напрямку уздовж осі цієї зони і розташовані в поперечному перерізі корпусу пристрою з прямокутним кроком або у вершинах прямокутників, довжина однієї зі сторін яких принаймні у півтора рази перевищує довжину їхньої другої сторони, і/або з трикутним кроком, або у вершинах трикутників, довжина кожної з двох сторін яких принаймні у півтора рази перевищує довжину їхньої третьої, найкоротшої, сторони.

3. Пристрій за п. 1 або 2, у якому теплообмінні труби розташовані з прямокутним кроком, або у вершинах прямокутників з довжинами сторін, що дорівнюють x і y , при цьому x принаймні у 2,5 рази перевищує y .

4. Пристрій за п. 1 або 2, у якому теплообмінні труби розташовані з трикутним кроком або у вершинах трикутників, довжина кожної з двох сторін яких принаймні у 2,5 рази перевищує довжину їхньої третьої, найкоротшої, сторони.

5. Пристрій за будь-яким із пп. 1-4, у якому діаметр теплообмінних труб дорівнює 50 мм, а мінімальна відстань між трубами дорівнює 25 мм, що відповідає мінімальній відстані між осями труб у 75 мм.

6. Пристрій за будь-яким із пп. 1-5, що також має засоби для подачі в реактор рідини, яку можна використовувати у функції реагенту і/або для відбору тепла з реактора за рахунок її випаровування.

7. Спосіб відбору тепла із шару матеріалу, що знаходиться у псевдозрідженому стані і/або підведення тепла в цей шар, при здійсненні якого:

(1) зріджують шар зріджуваного матеріалу в зоні утворення псевдозрідженого шару корпусу, що

(13) C2

(11) 76938

(19) UA

має засоби-носії шару матеріалу, який знаходиться в псевдозрідженому стані, і

(2) відбирають тепло із шару матеріалу, який знаходиться у псевдозрідженому стані і/або підводять тепло в цей шар за допомогою теплообмінних труб, що проходять уздовж осі зони утворення псевдозрідженого шару і розташовані в поперечному перерізі корпусу пристрою з прямокутним кроком, або у вершинах прямокутників, довжина однієї зі сторін яких принаймні у півтора рази перевищує довжину їхньої другої сторони, і/або з трикутним кроком, або у вершинах трикутників, довжина кожної з двох сторін яких принаймні у півтора рази перевищує довжину їхньої третьої, найкоротшої, сторони.

8. Спосіб проведення в псевдозрідженому шарі каталізатора реакції взаємодії принаймні одного реагенту з газом із вмістом молекулярного кисню, при здійсненні якого

а) зріджують шар зріджуваного каталізатора у зоні утворення псевдозрідженого шару реактора, який має засоби-носії шару каталізатора, що знаходиться в псевдозрідженому стані,

б) у реактор подають принаймні один реагент,

в) у шар каталізатора, що знаходиться у відповідній зоні реактора у псевдозрідженому стані, подають газ із вмістом молекулярного кисню,

г) проводять реакцію взаємодії принаймні одного реагенту з газом із вмістом молекулярного кисню у відповідній зоні реактора, у якій знаходиться в псевдозрідженому стані шар каталізатора, і

д) відбирають принаймні частину тепла, що виділяється в процесі реакції із шару каталізатора, який знаходиться в псевдозрідженому стані, за допомогою теплообмінних труб, що проходять у зоні утворення псевдозрідженого шару в поздовжньому напрямку уздовж осі цієї зони і розташовані в поперечному перерізі корпусу пристрою з прямокутним кроком або у вершинах прямокутників, довжина однієї зі сторін яких принаймні у півтора рази перевищує довжину їхньої другої сторони, і/або з трикутним кроком, або у вершинах трикутників, довжина кожної з двох сторін яких принаймні у півтора рази перевищує довжину їхньої третьої, найкоротшої, сторони.

9. Спосіб за п. 8, при якому у функції реакції взаємодії принаймні одного реагенту з газом із вмістом молекулярного кисню проводять одну з реакцій, вибрану з групи, яка містить а) ацетоксилювання олефінів, б) окислювання етилену до оцтової кислоти і/або окислювання етану до етилену і/або оцтової кислоти, в) амоксидування пропілену, пропану та їхніх сумішей до акрилонітрилу і г) окислювання C₄-сполук до ангідриду малеїнової кислоти.

10. Спосіб за п. 8, у якому в процесі взаємодії етилену, оцтової кислоти й кисню одержують вінілацетат.

11. Спосіб за п. 10, у якому температура охолоджувальних труб становить не менше 110°C, бажано принаймні 120°C.

12. Спосіб за будь-яким із пп. 7-11, у якому теплообмінні труби розташовують із прямокутним кроком або у вершинах прямокутників з довжинами сторін, що дорівнюють x і y , при цьому x принаймні у 2,5 рази перевищує y .

13. Спосіб за будь-яким із пп. 7-11, у якому теплообмінні труби розташовують із трикутним кроком або у вершинах трикутників, довжина кожної з двох сторін яких принаймні у 2,5 рази перевищує довжину їхньої третьої, найкоротшої, сторони.

14. Спосіб за будь-яким із пп. 7-13, у якому використовують теплообмінні труби діаметром 50 мм при мінімальній відстані між трубами, яка дорівнює 25 мм, що відповідає мінімальній відстані між осями труб у 75 мм.

15. Спосіб за будь-яким із пп. 7-14, у якому температура теплообмінних труб перевищує точку роси рідини, що знаходиться в зоні утворення в реакторі псевдозрідженого шару, бажано на 10°C, краще на 10-15°C.

16. Спосіб за будь-яким із пп. 8-15, у якому принаймні частину тепла, що виділяється в процесі реакції в псевдозрідженому шарі, відбирають з реактора шляхом пропущення через нього газу, що подають у реактор холодним, а відводять з реактора гарячим.

17. Спосіб за будь-яким із пп. 8-16, у якому в реактор подають рідину, яку можна використовувати як реагент і/або для відбору тепла з псевдозрідженого шару реактора за рахунок її випаровування.

18. Спосіб за п. 17, у якому з усієї кількості тепла, що виділяється в реакторі в процесі реакції, яка протікає в ньому, від 30 до 40% відбирають з реактора шляхом додавання в реактор рідини, від 30 до 40% відбирають шляхом прокачування через реактор охолодженого рециркулюючого газу і від 30 до 40% відбирають за допомогою теплообмінних труб.

19. Спосіб за будь-яким із пп. 7-14, у якому через теплообмінні труби прокачують нагрівальну рідину.

20. Спосіб за будь-яким із пп. 8-19, у якому під час запуску реактора для його прогріву через теплообмінні труби прокачують нагрівальну рідину, а після того, як температура реактора підніметься до робочої, через теплообмінні труби починають прокачувати охолоджувальну рідину.

Даний винахід стосується, головним чином, пристрою і способу теплообміну з псевдозрідженими шарами матеріалу.

Реактори з псевдозрідженим шаром і їх використання для проведення екзотермічних гетерогенних реакцій у газовій фазі відомі, наприклад, із заявок EP-A 0546677, EP-A 0685449 і EP-A

0847982.

В EP-A 0546677 описано спосіб одержання оцтової кислоти шляхом окислювання етану в реакторі з псевдозрідженим шаром. У прикладі, наведеному в EP-A 0546677, етан змішують з рециркулюючим потоком газу, який містить воду, CO, CO₂, O, етилен і етан, і отриманий після цього

потік подають у реактор із псевдозрідженим шаром. Потік газу, що містить молекулярний кисень, і цей потік подають у реактор із псевдозрідженим шаром окремо. Гарячі продукти окислювання, які відбирають із реактора зверху, проходять через виконаний у вигляді теплообмінника парогенератор, охолоджувальні (водні) теплообмінники і повітряний охолоджувальний теплообмінник. У реакторі з псевдозрідженим шаром є також розташовані в псевдозрідженому шарі охолоджувальні змійовики (не показані), у яких відбувається випаровування прокачуваної через них рідини.

У заявці EP-A 0685449 описано спосіб одержання вінілацетату в реакторі з псевдозрідженим шаром, при цьому в реактор із псевдозрідженим шаром через один або декілька підвідних патрубків подають етилен і оцтову кислоту, через принаймні ще один підвідний патрубок подають кисневмісний газ, змішуваний з цим кисневмісним газом, етилен і оцтову кислоту в псевдозрідженому шарі каталізатора, у якому в результаті взаємодії етилену, оцтової кислоти та кисню утворюється вінілацетат, який відбирають із реактора з псевдозрідженим шаром. Описаний в EP-A 0685449 реактор із псевдозрідженим шаром має розташовані в зріджуваному каталізаторі, який складається зі сферичних мікрочастинок, охолоджувальні змійовики, призначені для відбору (відводу) тепла з реактора.

В EP-A 0847982 описано спосіб одержання вінілацетату в процесі взаємодії при високій температурі в присутності каталізатора в реакторі з псевдозрідженим шаром етилену, оцтової кислоти і кисневмісного газу, який відрізняється тим, що в реактор із псевдозрідженим шаром подають рідину, яка випаровується в реакторі і відбирає тепло, що виділяється в процесі реакції, яка протікає в псевдозрідженому шарі.

Розташовані в реакторі з псевдозрідженим шаром теплообмінні труби можна використовувати для відбору тепла, що виділяється при екзотермічній реакції. Ці труби можна також використовувати і для нагрівання зріджуваного каталізатора або навіть для його сушіння, наприклад, після зупинки реактора.

У заявці EP-A 0847982 пропонується "точно регулювання" кількості тепла, що відбирається з псевдозрідженого шару, з використанням для цього відповідних охолоджувальних труб або змійовиків. При цьому біля 70% тепла, що виділяється в псевдозрідженому шарі, відводиться за допомогою рідини, яку додають у реактор. У цій публікації відзначається також, що використання рідини, яка додається в реактор, для відбору з псевдозрідженого шару реактора тепла, що виділяється в ньому (від 100 до 0%), не чинить негативного впливу на надійність роботи реактора.

У заявці EP-A 0776692 описано реактор із псевдозрідженим шаром і теплообмінними елементами і пристроями для кріплення одного або декількох, по суті, горизонтальних, елементів-носіїв, виконаних не у формі однієї суцільної полиці, а у формі декількох окремих опор.

У заявці EP-A 1034837 описано реактор із псевдозрідженим шаром і охолоджувальними трубами, призначений для оксихлорування етилену й

одержання мономера вінілхлориду. Охолоджувальні труби розташовані на рівних відстанях одне від одного у вершинах квадрата (90°) і/або рівностороннього трикутника (60°).

При наявності розташованих у псевдозрідженому шарі теплообмінних труб виникає проблема, пов'язана з їхнім впливом на ефективність (стан) псевдозрідженого шару. Особливої гостроти ця проблема набуває при проведенні в псевдозрідженому шарі екзотермічних реакцій з великим виділенням тепла, для відбору якого в псевдозрідженому шарі необхідно розміщувати велику кількість теплообмінних труб. Для вирішення цієї проблеми необхідно зменшити вплив розташованих у реакторі з псевдозрідженим шаром теплообмінних труб на ефективність (стан) псевдозрідженого шару, зберігши при цьому на відповідному рівні їхню теплообмінну здатність. Було встановлено, що добитися цього можна за рахунок розташування теплообмінних труб у певному порядку.

Таким чином, в одному з варіантів у даному винаході пропонується пристрій, у корпусі якого є (1) засоби для утворення у певній зоні всередині корпусу псевдозрідженого шару зі зріджуваного матеріалу, і (2) розташовані в зоні утворення псевдозрідженого шару теплообмінні труби, призначені для відбору тепла з цієї зони і/або підведення тепла в цю зону, причому такий пристрій відрізняється тим, що теплообмінні труби проходять уздовж осі зони утворення в його корпусі псевдозрідженого шару і розташовані в поперечному розтині корпусу з прямокутним кроком, або у вершинах прямокутників, довжина однієї зі сторін яких принаймні у півтора рази перевищує довжину їхньої другої сторони і/або з трикутним кроком, або у вершинах трикутників, довжина кожної з двох сторін яких принаймні у півтора рази перевищує довжину їхньої третьої, найкоротшої, сторони.

Іншим об'єктом даного винаходу є спосіб відбору тепла із шару матеріалу, що знаходиться в псевдозрідженому стані, і/або підведення тепла в цей шар, при здійсненні якого: (1) зріджують шар зріджуваного матеріалу у зоні утворення псевдозрідженого шару всередині корпусу пристрою з розташованими в ньому засобами - носіями шару матеріалу, що знаходиться в псевдозрідженому стані, і (2) відбирають тепло із шару матеріалу, який знаходиться в псевдозрідженому стані і/або підводять тепло в цей шар за допомогою теплообмінних труб, що проходять уздовж осі зони утворення псевдозрідженого шару і розташовані в поперечному розтині корпусу пристрою з прямокутним кроком, або у вершинах прямокутників, довжина однієї зі сторін яких принаймні у півтора рази перевищує довжину їхньої другої сторони і/або з трикутним кроком, або у вершинах трикутників, довжина кожної з двох сторін яких принаймні у півтора рази перевищує довжину їхньої третьої, найкоротшої, сторони.

Даний винахід дозволяє вирішити вищезгадану технічну проблему за рахунок використання теплообмінних труб, розташованих у поперечному розтині пристрою з прямокутним кроком, або у вершинах прямокутників, довжина однієї зі сторін яких принаймні у півтора рази перевищує довжину їхньої другої сторони, і/або з трикутним кроком,

або у вершинах трикутників, довжина кожної з двох сторін яких принаймні у півтора рази перевищує довжину їхньої третьої, найкоротшої, сторони.

Було встановлено, що таке розташування теплообмінних труб дозволяє розмістити в зоні утворення псевдозрідженого шару велику кількість теплообмінних труб, які не чинять при цьому помітного впливу на ефективність (стан) шару матеріалу, що знаходиться у псевдозрідженому стані.

За даним винаходом, теплообмінні труби розташовують у вершинах прямокутників з довжинами сторін, що дорівнюють x і y , причому x принаймні у півтора рази, бажано в 2,5 рази, перевищує y . При розташуванні теплообмінних труб у вершинах трикутників довжина кожної з двох сторін трикутника принаймні у півтора рази, бажано в 2,5 рази, перевищує довжину третьої, найкоротшої, його сторони.

Важливо відзначити, що з точки зору ефективності реактора теплообмінні труби не повинні розташовуватися занадто близько одна від одної, тобто відстань між вершинами прямокутника або довжина найкоротшої сторони трикутника не повинні бути занадто малими. Так, наприклад, за умови, що діаметр труб становить 50 мм, відстань між трубами повинна становити принаймні 25 мм, що відповідає відстані 75 мм між осями труб.

Характеристики шару матеріалу, який знаходиться у псевдозрідженому стані, залежать і від інших параметрів. До цих параметрів можна віднести, зокрема, діаметр теплообмінних труб, співвідношення між площею поперечного розтину корпусу пристрою, зайнятою теплообмінними трубами, і площею поперечного розтину корпусу пристрою і ступенем (Φ) заповнення поперечного розтину корпусу теплообмінними трубами, що дорівнює відношенню площі поперечного розтину однієї труби до площі квадрата, сторони якого дорівнюють крокові, з яким розташовані труби в поперечному розтині корпусу.

Було встановлено, що для ефективного відбору тепла з зони утворення псевдозрідженого шару за допомогою теплообмінних труб робоча температура труб не повинна бути в цій зоні нижчою, ніж точка роси рідини і в бажаному варіанті має перевищувати її принаймні на 10°C .

Зважаючи на це, ще одним об'єктом даного винаходу є спосіб відбору тепла з зони утворення псевдозрідженого шару за допомогою теплообмінних труб, робоча температура яких перевищує точку роси рідини в цій зоні бажано принаймні на 10°C .

Для відбору тепла із шару матеріалу, що знаходиться в зоні утворення псевдозрідженого шару в псевдозрідженому стані, через теплообмінні труби прокачують охолоджувальну рідину, зокрема воду. Даний винахід дає максимальний ефект при певному обмеженні температури охолоджувальних труб, поверхня яких у зоні утворення псевдозрідженого шару (або частково, або повністю) не повинна бути занадто холодною.

Іншими словами, температура охолоджувальних труб у зоні утворення псевдозрідженого шару в бажаному варіанті повинна бути на $10\text{--}15^{\circ}\text{C}$ вищою за точку роси рідини. При дотриманні цієї

умови в псевдозрідженому шарі можна розмістити відносно велику кількість охолоджувальних труб, що забезпечують необхідне його охолодження. Запропоноване у даному винаході розташування великої кількості охолоджувальних труб дозволяє зменшити їх вплив на ефективність (стан) псевдозрідженого шару. Так, наприклад, при ацетоксилюванні етилену оцтовою кислотою і киснем температура охолоджувальних труб не повинна бути нижчою 110°C , у бажаному варіанті повинна перевищувати 120°C . При робочій температурі охолоджувальних труб, яка перевищує точку роси суміші реагентів, що знаходиться в реакторі, на теплообмінних трубах не утворюється конденсат, який негативно впливає на характеристики псевдозрідженого шару каталізатора, знижуючи його ефективність.

При нагріванні шару матеріалу, що знаходиться в зоні утворення псевдозрідженого шару в псевдозрідженому стані, в теплообмінні труби подається нагрівальна рідина, наприклад, водна пара, гаряча вода або інша гаряча технологічна рідина.

Даний винахід дає найбільший ефект при проведенні в псевдозрідженому шарі зріджуваного каталізатора гетерогенних реакцій, що протікають у газовій фазі, насамперед, екзотермічних реакцій, при проведенні яких виділене тепло відбирається з псевдозрідженого шару теплообмінними трубами.

Даний винахід найбільш доцільно використовувати при проведенні реакцій окислювання, пов'язаних із взаємодією в шарі зріджуваного каталізатора, що знаходиться у псевдозрідженому стані, принаймні одного з реагентів із газом, який містить молекулярний кисень, насамперед при проведенні а) реакції ацетоксилювання олефінів, наприклад, реакції взаємодії етилену з оцтовою кислотою і киснем із одержанням вінілацетату, б) реакції окислювання етилену й одержання оцтової кислоти і/або реакції окислювання етану з одержанням етилену і/або оцтової кислоти, в) реакції амоксидування пропілену, пропану або їхніх сумішей з одержанням акрилонітрилу і г) реакції окислювання C_4 -сполук з одержанням ангідриду малеїнової кислоти, хоча фактично його можна застосовувати і в ряді інших випадків, зв'язаних із необхідністю використання теплообмінників для охолодження або нагрівання псевдозрідженого шару.

Запропоновані у даному винаході пристрій і спосіб бажано застосовувати для ацетоксилювання етилену з одержанням вінілацетату, оскільки для проведення такої екзотермічної реакції, що супроводжується інтенсивним виділенням тепла, можна використовувати реактор із псевдозрідженим шаром і відповідним регулюванням температури реакції.

Таким чином, ще одним об'єктом даного винаходу є реактор, призначений для проведення в псевдозрідженому шарі каталізатора реакції взаємодії принаймні одного реагенту з газом, що містить молекулярний кисень, який має: а) засоби для утворення у відповідній зоні всередині реактора шару каталізатора, що знаходиться в псевдозрідженому стані, б) засоби для подачі в реактор принаймні одного реагенту, в) засоби для подачі в шар псевдозрідженого каталізатора, який знаходиться у відповідній зоні реактора, газу, що міс-

тять молекулярний кисень, який вступає у взаємодію принаймні з одним реагентом у відповідній зоні реактора, у якій знаходиться в псевдозрідженому стані шар каталізатора, і г) теплообмінні труби, що проходять у зоні утворення псевдозрідженого шару в поздовжньому напрямку уздовж осі цієї зони і розташовані в поперечному розтині пристрою з прямокутним кроком, або у вершинах прямокутників, довжина однієї зі сторін яких принаймні у півтора рази перевищує довжину їхньої другої сторони, і/або з трикутним кроком, або у вершинах трикутників, довжина кожної з двох сторін яких принаймні у півтора рази перевищує довжину їхньої третьої, найкоротшої, сторони.

У даному винаході пропонується також спосіб проведення у псевдозрідженому шарі каталізатора реакції взаємодії принаймні одного реагенту з газом, що містить молекулярний кисень, при здійсненні якого, а) зріджують шар зріджуваного каталізатора в зоні утворення псевдозрідженого шару реактора, який має засоби, що несуть шар каталізатора в псевдо зрідженому стані, б) подають у реактор принаймні один реагент, в) в шар псевдозрідженого каталізатора, який знаходиться у відповідній зоні реактора, подають газ, що містить молекулярний кисень, г) проводять реакцію взаємодії принаймні одного реагенту з газом, що містить молекулярний кисень, у відповідній зоні реактора, у якій знаходиться в псевдозрідженому стані шар каталізатора, і д) відбирають принаймні частину тепла, яке виділяється в процесі реакції із шару каталізатора, що знаходиться в псевдозрідженому стані, за допомогою теплообмінних труб, що проходять у зоні утворення псевдозрідженого шару в поздовжньому напрямку уздовж осі цієї зони і розташовані в поперечному розтині пристрою з прямокутним кроком, або у вершинах прямокутників, довжина однієї зі сторін яких принаймні у півтора рази перевищує довжину їхньої другої сторони, і/або з трикутним кроком, або у вершинах трикутників, довжина кожної з двох сторін яких принаймні у півтора рази перевищує довжину їхньої третьої, найкоротшої, сторони.

Крім теплообмінних труб, для відбору принаймні частини тепла, що виділяється в процесі екзотермічної реакції із псевдозрідженого шару, можна також використовувати холодний газ, який на вході в реактор являє собою газ, оброблюваний у реакторі як вихідну сировину, або рециркулюючий газ, а на виході являє собою гарячі газоподібні продукти реакції або такі, що не вступили в реакцію, вихідні газоподібні реагенти, які після зовнішнього охолодження знову подаються в реактор.

Подавана в реактор рідина являє собою рідкий реагент і/або рідину, яка при випаровуванні охолоджує реактор у зоні утворення в ньому псевдозрідженого шару. Для цього реактор обладнується засобами для подачі до нього рідкого реагенту і/або рідини, яка при випаровуванні охолоджує реактор у зоні утворення в ньому псевдозрідженого шару. У псевдозріджений шар можна подавати рідкий реагент, інертну рідину або рідкий продукт реакції, а також різноманітні суміші будь-яких двох або більшої кількості цих рідин. При ацетоксилюванні етилену газом із вмістом молекулярного кисню та оцтовою кислотою, останню можна подавати

у псевдозріджений шар каталізатора в рідкому стані, при цьому крім оцтової кислоти в псевдозріджений шар каталізатора звичайно подають воду, яка утворюється як побічний продукт при реакції ацетоксилювання і має порівняно високу приховану теплоту випаровування, або знову повертають у реактор частину отриманого в ньому вінілацетату і/або одержуваний як побічний продукт ацетальдегід, які також у рідкому стані подають у псевдозріджений шар каталізатора.

Засоби (патрубки) для підведення в реактор рідин повинні бути розташовані таким чином, щоби рідина в зоні утворення псевдозрідженого шару не потрапляла на яку-небудь охолоджувану її поверхню і чинила вплив тільки на поверхні, розташовані в шарі псевдозрідженого матеріалу, або на розташовані в цьому шарі поверхні теплообмінних труб, призначених для відбору з цієї зони тепла.

Так, наприклад, при ацетоксилюванні етилену з отриманням вінілацетату з усієї кількості тепла, що виділяється в процесі реакції, приблизно від 30 до 40% можна відбирати з псевдозрідженого шару за рахунок рідини, яка додається в реактор і випаровується в ньому, приблизно від 30 до 40% - за рахунок удруге подаваних у реактор охолоджених газів, і приблизно від 30 до 40% - за рахунок теплообміну з розташованими в псевдозрідженому шарі теплообмінними трубами. Однак доцільніше до 100%, бажано менше ніж 100%, від усієї кількості тепла, що виділяється в процесі реакції, відбирати за рахунок теплообміну з теплообмінними трубами.

Теплообмінні труби можна використовувати і для нагрівання реактора з псевдозрідженим шаром під час його пуску, прокачуючи для цього через труби відповідну рідину з підвищеною температурою. Через певний проміжок часу, тобто після прогрівання реактора до потрібної температури, через теплообмінні труби замість рідини з підвищеною температурою можна почати прокачувати охолоджувальну рідину.

Теплообмінні труби можна також використовувати і для сушіння каталізатора, наприклад, після зупинки реактора.

Пропонований у даному винаході реактор може мати один або декілька окремих патрубків для подавання в нього газу, який містить молекулярний кисень.

Ці патрубки можна з'єднати з одним загальним джерелом газу, що містить молекулярний кисень, наприклад, з колектором, розташованим на кінці реактора. Газ, який містить молекулярний кисень, та інші гази можна подавати в реактор і через інші патрубки, наприклад, у функції компонентів рециркулюючих газів і/або в суміші з подаваними в реактор газоподібними вихідними реагентами.

У запропонованому в даному винаході реакторі для подачі до нього вихідних реагентів можна використовувати будь-який патрубок, враховуючи при цьому всі аспекти безпеки, так чи інакше зв'язані з подачею в реактор таких реагентів. Так, наприклад, патрубок, через який у реактор подається газ із вмістом молекулярного кисню, повинен бути із міркувань безпеки розташований таким чином, щоб його відстань від пристрою-носія псевдозрідженого шару каталізатора була більшою за дов-

жину будь-якого язика полум'я, що іноді виникає в реакторі.

У патрубках, через які в реактор подається газ із вмістом молекулярного кисню, можна встановити спеціальні засоби, що забезпечують безпечну подачу в реактор цього потенційно вибухонебезпечного газу.

Як приклад газу, що містить молекулярний кисень, використовуюваного в даному винаході, можна навести збагачений киснем газ і газоподібний кисень з невеликими кількостями інших різноманітних газів, таких як азот, діоксид вуглецю, аргон та інші. Чистота використовуюваного у функції газу, що містить молекулярний кисень, газоподібного кисню не повинна бути меншою ніж 99,6об.%, а кількість інших газів, які містяться в ньому, зокрема аргону, не повинна перевищувати 0,4об.%, зазвичай повинна бути меншою ніж 0,1об.%. Об'ємна концентрація азоту в такому газі не повинна перевищувати 0,1%. Зазвичай концентрація кисню в газі, що містить молекулярний кисень, становить від 10 до 100об.%, або, що є бажанішим, від 30 до 100об.%.

Запропонований у даному винаході реактор може мати один або декілька патрубків для подачі до нього принаймні одного реагента, який можна подавати в реактор разом із циркулюючими по замкнутому контуру газами в зону реактора, що розташована під засобами-носіями псевдозрідженого шару каталізатора.

Як приклад принаймні одного подаваного в реактор реагенту можна навести, зокрема, такий газ, як (1) етилен і/або (2) етан, із яких при взаємодії з газом, що містить молекулярний кисень, одержують відповідно (1) оцтову кислоту і/або (2) етилен і/або оцтову кислоту. Етилен можна також використовувати з газом із вмістом молекулярного кисню та оцтовою кислотою для одержання вінілацетату. Етилен і/або етан у таких реакторах можна використовувати, по суті, в чистому вигляді або в простій чи складній (багатокомпонентній) суміші з азотом, метаном, етаном, діоксидом вуглецю та водою у вигляді водної пари, або в простій чи складній (багатокомпонентній) суміші з воднем, C_3/C_4 -алкенами або -алканами.

Запропонований у даному винаході реактор зазвичай працює при температурі від 50 до 1500°C, у бажаному варіанті від 100 до 1000°C (очевидно, що при такій самій температурі здійснюється і запропонований у даному винаході спосіб). Манометричний робочий тиск у запропонованому в даному винаході реакторі становить від 10 до 10000кПа (від 0,1 до 100 бар), у бажанішому варіанті від 20 до 5000кПа (від 0,2 до 50 бар).

Усередині корпусу в зоні утворення псевдозрідженого шару частки матеріалу утримуються в псевдозрідженому стані потоком відповідного газу, який проходить через шар матеріалу. При підвищеній витраті газу, який проходить через псевдозріджений шар з розташованими в ньому охолоджувальними змійовиками, у шарі матеріалу, що знаходиться у псевдозрідженому стані, можуть утворитися язики газу, які у реакторі з псевдозрідженим шаром каталізатора можуть призвести до зниження ефективності теплообміну і зниження ефективності реакцій, що протікають у ньому.

Як зріджуваний матеріал можна використовувати

будь-який прийнятний зріджуваний каталізатор. Таким каталізатором може бути каталізатор на носієві. До подібних носіїв належать, зокрема, пористі діоксид кремнію, оксид алюмінію, діоксид кремнію/оксид алюмінію, титан, діоксид кремнію/діоксид титану, цирконій та їх суміші. У функції носія бажано використовувати діоксид кремнію. При цьому носій може бути пористим із розміром пір, що становить від 0,2 до 3,5мл на грам носія при питомій площі поверхні від 5 до 800м²/г носія й удаваній об'ємній густині від 0,3 до 5,0г/мл.

Зазвичай використовуваний у даному винаході каталізатор має такий розподіл часток за їхніми розмірами:

від 0 до 20мкм від 0 до 30мас.%,
від 20 до 44мкм від 0 до 60мас.%,
від 44 до 88мкм від 10 до 80мас.%,
від 88 до 106мкм від 0 до 80мас.%,
понад 106мкм від 0 до 40мас.%,
понад 300мкм від 0 до 5мас.%.

Для фахівців у даній галузі є очевидним, що вищенаведені дані, які стосуються вмісту в такому каталізаторі часток носія з розмірами 44, 88, 106 і 300мкм, можна одержати шляхом відповідних вимірювань з використанням стандартних класифікаторів (сит). Для вимірювання розмірів часток і розподілу часток за розмірами можна використовувати лазерний вимірювач типу Microtrac X100, який працює в автоматичному режимі.

Об'ємна густина використовуюваного в даному винаході каталізатора повинна становити від 0,5 до 5г/см³ у бажаному варіанті від 0,5 до 3г/см³ насамперед, від 0,5 до 2г/см³.

До каталізаторів, використовуваних у даному винаході, належать каталізатори окислювання, каталізатори амоксидування і каталізатори ацетоксилювання.

Каталізатор, використовуваний при одержанні вінілацетату ацетоксилюванням етилену, може містити метал VIII групи, промотор каталізатора і, необов'язково, сопромотор. Одержати такий каталізатор можна будь-яким відомим способом, наприклад, способом, описаним у заявці EP-A-0672453, яку включено в даний опис як посилання. З металів VIII групи бажаним є паладій. Концентрація металу VIII групи в каталізаторі повинна становити більше ніж 0,2мас.% у бажаному варіанті більше ніж 0,5мас.% у перерахуванні на загальну масу каталізатора. Концентрація металу в каталізаторі може досягати навіть 10мас.%. У функції промоторів можна використовувати золото, мідь, церій або їх суміші. Бажано у функції промотору використовувати золото. Вміст промотору в готовому каталізаторі повинен становити від 0,1 до 10мас.% у перерахуванні на масу каталізатора. У функції сопромоторів можна використовувати метали I і II групи, лантаниди або перехідні метали, вибрані, наприклад, із групи, яка містить кадмій, барій, калій, натрій, марганець, сурму, лантан та їх суміші, що у готовому каталізаторі містяться у формі солей, зокрема, солей оцтової кислоти. Бажаними з цих солей оцтової кислоти є солі калію або натрію. Вміст сопромотору в готовому каталізаторі повинен становити від 0,1 до 15мас.%, у бажаному варіанті від 1 до 5мас.% у перерахуванні на масу каталізатора. Під час подачі в реактор у функції

вихідного продукту рідкої оцтової кислоти концентрація солі сопромотору не повинна перевищувати 6мас.%, і у бажаному варіанті повинна становити від 2,5 до 5,5%мас. %.

Як каталізатор окислювання етану і/або етилену можна використовувати каталізатор, описаний у заявці EP-A-1069945, яку включено в даний опис як посилання, і в якій описано каталізатор для селективного окислювання етану і/або етилену до оцтової кислоти, до складу якого в комбінації з киснем входять такі елементи: $\text{Mo}_a\text{W}_b\text{Ag}_c\text{Ir}_d\text{X}_e\text{Y}_f$ (I), де X являє собою Nb або V, Y являє собою один або декілька елементів із групи, що містить Cr, Mn, Ta, Ti, B, Al, Ga, In, Pt, Zn, Cd, Bi, Ce, Co, Rh, Cu, Au, Fe, Ru, Os, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Si, Ba, Zr, Hf, Ni, P, Pb, Sb, Sn, Tl, U, Re і Pd, і a, b, c, d, e та f являють собою відношення грам-атомів елементів, що задовольняють таким умовам: $0 < a \leq 1$, $0 \leq b < 1$ і $a + b = 1$, $0 < (c + d) \leq 0,1$; $0 < e \leq 2$ і $0 \leq f \leq 2$.

Ще один каталізатор, який можна використовувати для окислювання етану і/або етилену, запропонований у заявці EP-A-1069945, яку також включено в даний опис як посилання і в якій описано каталізатор для окислювання етану до етилену і/або оцтової кислоти і/або для окислювання етилену до оцтової кислоти, до складу якого в комбінації з киснем і за умови відсутності паладію за наведеною нижче емпіричною формулою входять молибден, ванадій, ніобій та золото: $\text{Mo}_a\text{W}_b\text{Au}_c\text{V}_d\text{Nb}_e\text{Y}_f$ (I), де Y являє собою один або декілька елементів із групи, яка містить Cr, Mn, Ta, Ti, B, Al, Ga, In, Pt, Zn, Cd, Bi, Ce, Co, Rh, Ir, Cu, Ag, Fe, Ru, Os, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, Zr, Hf, Ni, P, Pb, Sb, Si, Sn, Tl, U, Re, Te, La і Pd, і a, b, c, d, e і f являють собою відношення грам-атомів елементів, що задовольняють таким умовам: $0 < a \leq 1$, $0 \leq b < 1$ і $a + b = 1$, $10^{-5} < c \leq 0,02$; $0 < d < 2$; $0 < e \leq 1$ і $0 \leq f \leq 2$.

Нижче даний винахід проілюстровано на прикладі одного з можливих варіантів його здійснення з посиланням на додані креслення, на яких зображено:

на Фіг.1 - схематичне зображення установки, використовуваної для оцінки впливу на псевдозріджений шар схеми розташування в ньому теплообмінних труб, і

на Фіг.2-4 - поперечний розтин площиною A-A' корпуса показаного на Фіг.1 пристрою (реактора) з псевдозрідженням шаром з різними схемами розташування теплообмінних труб, випробуваних на установці, схема якої показана на Фіг.1.

а) Одержання носія каталізатора

Носій каталізатора одержували розпорошувальним сушінням із суміші золю кремнієвої кислоти 1060 Naico (фірма Naico Chemical Company) і аерозолю Aerosil® (фірма Degussa Chemical Company). Весь діоксид кремнію, що міститься у висушеному носії, на 80% складався з діоксиду кремнію, який утворився на основі з кремнію, що міститься в золі, і на 20% з діоксиду кремнію, який утворився на основі кремнію, що міститься в аерозолі. Виготовлені розпорошувальним сушінням мікросфери обпалювали на повітрі при температурі 640°C протягом 4 годин. Докладно такий спосіб одержання носія описано у заявці EP-A 0672453.

У наведеній нижче таблиці 1 подано дані з розподілу розмірів часток носія, використовуюваного для наступного одержання каталізатора.

Таблиця 1

Розмір часток	%
>300мкм	2
88-300мкм	30
44-88мкм	38
<44мкм	30

б) Одержання зріджуваного каталізатора

Отриманий вищенаведеним способом готовий носій каталізатора з діоксиду кремнію (54,4 частини) просочували шляхом поступового зволоження розчином $\text{Na}_2\text{PdCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (що містить 1 частину паладію) і $\text{HauCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (що містить 0,4 частини золота) у дистильованій воді. Отриману суміш ретельно перемішували, витримували протягом години і потім сушили протягом ночі.

Отриманий просочений матеріал повільно додавали до 5%-вого розчину гідразину в дистильованій воді й одержану суміш витримували протягом ночі, періодично перемішуючи. Після цього суміш фільтрували і промивали дистильованою водою (4x400 частин). Отриманий після фільтрації і промивання твердий залишок сушили протягом ночі.

Сухий твердий залишок просочували шляхом поступового зволоження водним розчином ацетату калію (2,8 частини). Отриману суміш ретельно перемішували, витримували протягом години і потім сушили протягом ночі.

В отриманому в результаті каталізаторі містилося 1,6мас.% паладію, 0,6мас.% золота і 5мас.% ацетату калію. У наведеній нижче таблиці 2 представлено отримані в результаті класифікації дані з розподілу розмірів часток готового каталізатора

Таблиця 2

Розмір часток	%
<48мкм	26
48-104мкм	42
>104мкм	32

Використовуючи такий каталізатор, на схематично зображеній на Фіг.1 установці, обладнаній спеціальною рентгенівською апаратурою, проводили випробування з визначення впливу на псевдозріджений шар теплообмінних труб, розташованих в ньому за певною схемою.

Для проведення випробувань використовували розташований в освинцьованій камері (30) пристрій (реактор) із внутрішнім діаметром виготовленого з алюмінію корпуса (1), який дорівнює 420мм, з'єднаний з магістраллю (2) для подачі до нього газоподібного азоту, що зріджує каталізатор, і магістраллю (3) для подачі до нього рідини. У корпусі (1) було встановлено розподільну сітку (4), що служить основою для шару каталізатора, який знаходиться в псевдозрідженому стані. Корпус пристрою було з'єднано з компресором (5) об'ємного типу, призначеним для перекачування по замкнутому контуру потоку газу, що проходить через

пристрій, нагрівачем (6), системою для вимірювання витрати газу в замкнутому контурі (7) (не показана) і вбудованим у замкнутий контур конденсатором (8).

У функції теплообмінних труб реактора використовували розташовані всередині корпусу (1) алюмінієві труби (10) з номінальним діаметром 1.5 дюйма (із зовнішнім діаметром 1,9 дюйма). У верхній частині (11) корпусу можна у разі потреби встановити циклон, призначений для уловлювання каталізатора, що міститься у потоці газу, який виходить з пристроєм.

У системі подачі в реактор рідини було встановлено насос (12), призначений для перекачування оцтової кислоти і з'єднаний зі зведеною форсункою (14), у яку також з магістралі (13) подавали азот.

З метою одержання рентгенівського зображення використовували, як завжди, анод, який обертається (20) і створює імпульсне (з частотою 50Гц) випромінювання високої енергії (50-150кВ), що проходить через коліматор (21), синхронізований з відеокамерою (23), яка також працює з частотою 50Гц. Протягом кожних 20 мілісекунд коліматор пропускав один імпульс рентгенівського випромінювання, тривалість якого можна було регулювати в інтервалі від 1 до 10 мілісекунд, і який проходив через псевдозрідений шар, у якому пропорційно кількості матеріалу, що знаходиться на шляху руху рентгенівського випромінювання, відбувалося його поглинання. Одержуване в результаті зображення, яке формували електронно-оптичним перетворювачем (підсилювачем зображення) (22), фіксували, як звичайно, відеокамерою і відтворювали на з'єднаному з відеоманітофоном (24) дисплеї. Короткий рентгенівський імпульс дозволяв одержати стійке, змінюване в часі зображення матеріалу, що знаходиться в псевдозрідежному шарі.

Випробування з використанням рентгенівської апаратури

В алюмінієвий корпус пристрою (реактора) завантажували близько 100кг каталізатора, який утворює всередині реактора при прокачуванні через нього азоту псевдозрідений шар.

При проведенні випробувань у всьому діапазоні робочих режимів реактора (температура, тиск, швидкість зріджування каталізатора і наявність або відсутність у реакторі додаваної в нього оцтової кислоти) випробовували три різних за конфігу-

рацією групи теплообмінних труб. Після утворення в реакторі при певному режимі його роботи стійкого псевдозрідежного шару цей шар по всій його висоті, починаючи від сітки-носія до верхньої поверхні шару, сканували рентгенівськими променями. Під час кожного дослідів фіксували стан псевдозрідежного шару, звертаючи при цьому особливу увагу на ту його зону, у якій були розташовані теплообмінні труби.

Дослід 1 (порівняльний)

Під час цього дослідів теплообмінні труби були розташовані у вершинах квадратів (із квадратним кроком) зі сторонами, що дорівнюють 4 дюймам (Фіг.2), при цьому при зовнішньому діаметрі труб 1,9 дюйма відстань між сусідніми трубами становила 2.1 дюйма (за умови, що відстань між осями сусідніх труб дорівнює 4 дюймам). Іншими словами, цей дослід проводили при $x=y=4$. Випробування проводили при швидкостях газу від 5 до 32см/с, при температурі від 70 до 190°C і тискові до 9 бар. Випробування показали, що зріджування каталізатора з розташованими в ньому в такий спосіб теплообмінними трубами відбувається неякісно, і супроводжується утворенням у шарі каталізатора окремих ущільнених зон ("пробок"), у яких каталізатор не знаходиться в псевдозрідежному стані.

Дослід 2

У цьому досліді теплообмінні труби (Фіг.3) було розташовано у вершинах прямокутників (із прямокутним кроком) зі сторонами (x і y), що дорівнюють 12 і 4 дюймам. Випробування проводили при швидкостях газу 8 і 22см/с, при температурі від 50 до 60°C і тискові 9 бар. Випробування показали, що зріджування каталізатора з розташованими в ньому в такий спосіб трубами відбувається добре, без утворення "пробок".

Дослід 3

У цьому досліді теплообмінні труби (Фіг.4) було розташовано у вершинах прямокутників (із прямокутним кроком) зі сторонами (x і y), що дорівнюють 8 і 3 дюймам. Випробування проводили при швидкостях газу 9 і 40см/с, при температурі від 50 до 150°C і тискові 9 бар. Випробування показали, що зріджування каталізатора з розташованими в ньому в такий спосіб трубами відбувається добре, без утворення "пробок".

Всі отримані в результаті дослідів результати наведено в таблиці 3.

Таблиця 3

	Відстань x між осями труб (дюйми)	Відстань y між осями труб (дюйми)	Відстань між трубами в на- прямку x (дюйми)	Відстань між трубами в на- прямку y (дюйми)	Ступінь заповнення попере- чного розтину корпусу теп- лообмінними трубами (Ф)	Стан псев- дозрідежного шару
Дослід 1	4	4	2,1	2,1	0,177	поганий
Дослід 2	12	4	10,1	2,1	0,059	добрий
Дослід 3	8	3	6,1	1,1	0,118	добрий

Проведені досліді показали, що теплообмінні труби не чинять негативного впливу на псевдозріджений шар у тих випадках, коли x перевищує у більше ніж у 1,5 рази. При цьому добрі результати були отримані й у тому випадку, коли відстань між

сусідніми трубами, у яких x перевищує у більше ніж у 1,5 рази (дослід 3), була меншою, ніж відстань між сусідніми трубами, розташованими у вершинах квадратів (дослід).

