

СИНТЕЗ ВИНИЛАЦЕТАТА В ПСЕВДООЖИЖЕННОМ СЛОЕ КАТАЛИЗАТОРА

III. АЭРОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ПРОЦЕССА

В. К. БОЯДЖЯН, А. Е. АКОПЯН и В. К. ЕРИЦЯН

Определены оптимальные условия псевдооживления цинкацетатного катализатора при синтезе винилацетата из ацетиленов и уксусной кислоты. Показано, что критическая скорость псевдооживления определяется грануляционным составом носителя катализатора—активированного угля и мало зависит от содержания ацетата цинка в катализаторе.

При псевдооживлении слоя происходит сепарация катализатора по высоте контактного аппарата по размерам частиц. Определены условия витания катализаторных частиц и перепад давления в зависимости от размеров частиц катализатора и содержания ацетата цинка в нем.

Конверсия ацетиленов и уксусной кислоты при парофазном синтезе винилацетата и производительность катализатора, как было показано в предыдущих сообщениях, в значительной степени зависят от продолжительности контакта между парогазовой и твердой фазами [1].

Продолжительность контактирования, безусловно, можно регулировать либо изменением высоты слоя катализатора в реакторе, либо изменением объемной скорости парогазовой смеси. Однако изменение этих параметров лимитируется следующими условиями:

1. Катализатор более эффективно работает при определенном соотношении высоты неподвижного слоя катализатора к диаметру контактного аппарата 2÷3. Увеличение этого соотношения, вследствие поршнеобразования в реакторе приводит к снижению эффективности контакта между парогазовой и твердой фазами.

2. Сопротивлением в системе, которое не должно превышать 350 мм рт. ст.

3. Уносом микродисперсных частиц катализатора контактными газами, что зависит как от грануляционного состава и механической устойчивости катализатора, так и от объемной скорости парогазовой смеси.

4. Условиями псевдооживления катализатора, которые зависят от марки и размеров частиц активированного угля, способа его пропитки водным раствором ацетата цинка, сушки катализатора и, наконец, от содержания ацетата цинка в нем.

На основании результатов многочисленных опытов нами было установлено, что наименее эффективными носителями ацетата цинка являются активированные угли марок АР-3д и АГ-3д с грануляционными составами 0,10—0,25 мм и 0,25—0,5 мм. Поэтому при теоретических расчетах и практическом определении условий псевдооживления были применены цинкацетатные катализаторы, полученные пропиткой указанных марок активированных углей.

Катализаторы были изготовлены двумя способами—пропиткой угля водным раствором ацетата цинка и сушкой полученного катализатора в стационарном и псевдооживленном подвижном слоях [2].

Критическая скорость псевдооживления катализаторов. Критическая скорость потока парогазовой смеси, при которой частицы неподвижного слоя катализатора переходят во взвешенное состояние, определялась уравнениями (4) и (2):

$$W_{кр} = \frac{Re_{кр} \nu_c}{d}, \quad (1)$$

где:

$$Re = \frac{Ar}{1400 + 5,22 \sqrt{Ar}}; \quad (2)$$

$$Ar = \frac{d^3 (\rho - \rho_c) g}{\nu_c^2 \rho_c}, \quad (3)$$

d — диаметр частиц, м; ρ и ρ_c — плотность частиц и среды, кг/м³; ν_c — кинематическая вязкость среды, м²/сек.

Так как плотность среды незначительна по сравнению с плотностью частиц, то можно принять, что

$$Ar = \frac{d^3 \rho g}{\nu_c^2 \rho_c}. \quad (4)$$

Кинематический коэффициент вязкости определяется отношением:

$$\nu = \frac{\mu_{ср}}{\rho_c}, \quad (5)$$

где: $\mu_{ср} = 1,24 \cdot 10^{-6}$ кг·сек/м², $\rho = 1150$ кг/м³, $\nu_c = 9,8 \cdot 10^{-8}$ м²/сек, $\rho_{ср} = 1,23$ кг/м³ для смеси ацетилена и уксусной кислоты при 200°.

Уравнение кинетической скорости при подставлении соответствующих значений из уравнений (5), (4) и (2) в уравнение (1) принимает вид:

$$W_{кр} = \frac{d^3 \rho g}{\mu_{ср}} \cdot \frac{1}{1400 + 5,22 \sqrt{\frac{d^3 \rho_{ср} g}{\mu_{ср}^2}}}. \quad (6)$$

Исходя из приведенных данных и при помощи уравнения (6), рассчитаны критические скорости псевдооживления катализатора в зависимости от диаметра его частиц.

Результаты этих расчетов, которые удовлетворительно совпадают с экспериментальными данными, изображены в виде графика (рис. 1).

Как видно из приведенных данных, критическая скорость псевдооживления в основном определяется грануляционным составом катализатора, т. е. размерами его частиц и сравнительно мало зависит от содержания ацетата цинка в катализаторе, т. е. удельного веса.

При использовании катализаторов с размерами частиц 0,1—0,25 и 0,25—0,50 мм критическая скорость парогазовой смеси для псевдооживления катализатора составляет соответственно не менее 4,5 и 14,0 см/сек. Для устойчивого режима псевдооживления скорость должна превышать критическое значение в 1,5—2,0 раза.

При выборе скоростей парогазовой смеси, исходя из средних размеров частиц катализатора, не исключается возможность осаждения более крупных частиц на сетке реактора. В таком случае процесс синтеза винилацетата частично будет осуществляться в стационарном слое катализатора.

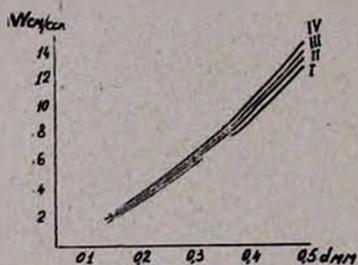


Рис. 1. Зависимость скорости начала псевдооживления от диаметра частиц катализатора и содержания в нем ацетата цинка: I—25; II—30; III—35; IV—40%.

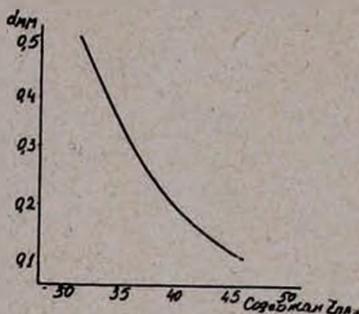


Рис. 2. Зависимость содержания ацетата цинка от фракционного состава катализатора.

Результаты ситового анализа проб, отбираемых из различных высот реактора, показали, что при критической скорости псевдооживления действительно имеет место сепарация катализатора по размерам частиц. Содержание мелких частиц увеличивается по высоте реактора. Одновременно изменяется также содержание ацетата цинка по фракциям катализатора, изготовленного пропиткой активированного угля и сушкой катализатора в стационарных условиях, что видно по данным графика (рис. 2).

Эти данные показывают, что с увеличением дисперсности фракций катализатора содержание ацетата цинка в нем увеличивается. Следовательно, при критической скорости псевдооживления по высоте реактора отдельные зоны отличаются между собой не только грануляционными составами, но и содержанием ацетата цинка в катализаторе.

Таким образом, реальная скорость парогазовой смеси, обеспечивающая устойчивый режим „кипения“ катализатора, устраняющая его сепарацию по высоте реактора при грануляционном составе исходного активированного угля 0,1—0,25 мм и при 200° процесса, должна быть не менее 6—7 см/сек.

Дальнейшее увеличение объемной скорости парогазовой смеси приводит к увеличению уноса катализатора.

Скорость витания частиц. Скорость начала уноса частиц из „кипящего“ слоя катализатора можно определить уравнениями (7) и (8):

$$W_b = \frac{Re_b \gamma}{d}, \quad (7)$$

где:

$$Re_b = \frac{Ar}{18 + 0,61 \sqrt{Ar}}. \quad (8)$$

Подставляя значения соответствующих величин, находим зависимость скорости начала витания от размеров частиц катализатора. Полученные данные изображены в виде графика (рис. 3).

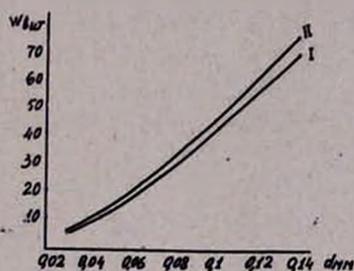


Рис. 3. Зависимость скорости начала витания от диаметра частиц катализатора и содержания в нем ацетата цинка: I—25, II—30%.

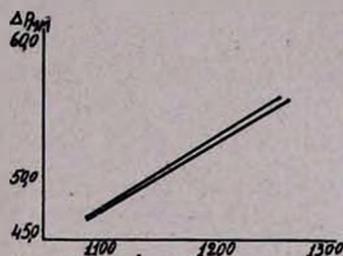


Рис. 4. Зависимость перепада давления в псевдооживленном слое от содержания ацетата цинка и грануляционного состава катализатора.

Согласно полученным теоретическим результатам, при использовании катализатора с грануляционным составом 0,1—0,25 мм и скорости парогазовой смеси 6—7 см/сек, обеспечивающей устойчивый режим псевдооживления катализатора, не должен наблюдаться унос катализаторных частиц. Наблюдаемый же на практике, небольшой унос катализаторной пыли (5—7% от исходного количества в течение 30 дней) является в основном результатом истирания катализатора при его непрерывном перемешивании. Прямым доказательством этого является грануляционный состав уловленной из контактных газов катализаторной пыли, более тонко дисперсной, чем исходный катализатор.

Следует учесть, что имеет место также унос газом незначительного количества более крупных частиц с поверхности псевдооживленного слоя, чем соответствует теоретическому расчету.

Это происходит вследствие того, что отдельные газовые пузыри, поднимающиеся сквозь катализатор, иногда приобретают скорость, в несколько раз превышающую скорость общего газового потока. Для того, чтобы уменьшить возможность уноса крупных частиц требуется некоторая минимальная высота над слоем катализатора.

Перепад давления. Перепад давления парогазовой смеси в „кипящем“ слое катализатора определяется уравнением:

$$\Delta P = (\rho - \rho_c) g (1 - \varepsilon) h_0,$$

где h_0 — высота неподвижного слоя, ε — прозрачность неподвижного слоя, в данном случае 0,4.

Так как $\rho_c < \rho$, то уравнение принимает вид

$$\Delta P = \rho g (1 - \varepsilon) h_0 \quad \text{или} \quad \Delta P = \gamma (1 - \varepsilon) h_0 \frac{1}{13,6}.$$

Экспериментальная зависимость перепада давления от содержания ацетата цинка в катализаторе при постоянстве ε и h_0 изображена в виде графика (рис. 4).

Приведенные данные показывают, что перепад давления в „кипящем“ слое катализатора увеличивается с увеличением содержания ацетата цинка в нем, что является результатом увеличения удельного веса катализатора соответственно, от 1090 кг/м³ до 1260 кг/м³ и практически не зависит от размеров частиц.

Ереванский отдел научно-исследовательского
института полимеризационных пластмасс

Поступило 3 VI 1967

ՎԻՆԻԱՑԵՏԱՏԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐԻ «ԵՌԱՑՈՂ» ՇԵՐՏՈՒՄ

III. ՊՐՈՑԵՍՄԻ ԱՆՐՈՂԻՆԱՄԻԿԱԿԱՆ ՊԱՐԱՄԵՏՐՆԵՐԸ

Վ. Կ. ԲՈՅԴՋՅԱՆ, Հ. Ե. ՀԱՎՈՐՅԱՆ ԵՎ Վ. Կ. ԵՐԻՑՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Որոշված են ացետիլենից և քացախաթթվից վինիլացետատի ստացման կատալիզատորի «եռման» պրոցեսի անրողինամիկական պարամետրները:

Ցույց է տրված, որ կատալիզատորի մասնիկների «եռման», ինչպես նաև «սավառնման» մինիմալ արագությունները հիմնականում կախված են կատալիզատորի մասնիկների չափերից և քիչ կախում ունեն կատալիզատորում ցինկացետատի պարունակությունից:

Փորձնական տվյալներով հաստատվել է, որ «եռացող» շերտում տեղի է ունենում կատալիզատորի մասնիկների զատում՝ ըստ նրանց չափսերի, կոնտակտային ապարատի բարձրությամբ:

Հաստատվել է նաև, որ «եռացող» շերտում ճնշման անկումը հիմնականում կախված է կատալիզատորում ցինկի ացետատի պարունակությունից և գործնականորեն կախված չէ մասնիկների չափսերից:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. Е. Бадзлян, В. К. Бояджян, Л. С. Григорян, В. К. Ерицян, А. Е. Акопян, Арм. хим. ж., 20, 68 (1967). А. Е. Акопян, В. К. Бояджян, В. К. Ерицян, Арм. хим. ж., 21, 622 (1968).
2. В. Д. Горошко, Р. Б. Розенбаум, О. М. Тодес, Изв. вузов „Нефть и газ“ № 1, 125 (1958).