

На правах рукописи

ЛУЧЕЙКО
Игорь Дмитриевич

УДК 66.023.097.13:66.094.382

РАЗРАБОТКА РЕАКТОРОВ
ДЛЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ
В СИСТЕМЕ ЖИДКОСТЬ - ТВЕРДОЕ ТЕЛО,
СОПРОВОЖДАЮЩИХСЯ ГАЗОВЫДЕЛЕНИЕМ

05.17.08 - "Процессы и аппараты химической технологии"

05.17.04 - "Технология продуктов тяжелого (или основного)
органического синтеза"

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Львов - 1993

Диссертацией является рукопись.

Работа выполнена на кафедре химической инженерии и промышленной экологии Государственного университета "Львовская политехника".

- Научный руководитель - доктор технических наук, профессор
ГУМНИЦКИЙ Ярослав Михайлович
- Научный консультант - кандидат химических наук
ГАРУН Ярослав Евстахиевич
- Официальные оппоненты - доктор технических наук, профессор
ОСТАПЧУК Николай Васильевич,
кандидат технических наук
МАЛЕВАНЬИ Мирослав Степанович

Ведущая организация - Научно-исследовательский институт нефтепереработки научно-производственного объединения малотоннажных смазочных материалов (НИИНИ НПО "МАСМА").

Защита состоится "17" декабря 1993 г. в 9 часов на заседании специализированного ученого совета Д 068.36.03 при Государственном университете "Львовская политехника" (290013, г. Львов, пл. Св. Кра, 3/4, корп. 8, ауд. 339).

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке университета (ул. Профессорская, 1).

Автореферат разослан "17" ноября 1993 г.

Ученый секретарь
специализированного ученого совета,
доктор химических наук, профессор *Савчук* БИЗНЕСОВСКИЙ



ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В последнее время вопросам получения и применения различных антиокислительных присадок уделяется большое внимание. 2-трет-бутил-4-метилфенол (2ТБ4МФ) является полупродуктом в производстве важнейших антиоксидантов группы бисфенолов, в частности 2,2¹-метиленбис(4-метил-6-трет-бутилфенола) - присадки НГ-2246 (Агидол-2), нашедшей широкое применение для стабилизации полимерных материалов, масел, смазок, топлив, пищевых и других продуктов от термоокисления. Промышленный процесс получения НГ-2246 состоит из следующих основных стадий: 1) деалкилирование 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенола (инола); 2) выделение 2ТБ4МФ ректификацией и последующей кристаллизацией; 3) конденсация 2ТБ4МФ с формальдегидом; 4) выделение товарного продукта.

Переход к твердым катализаторам (сульфаты и гидросульфаты металлов, алюмосиликат) на стадии деалкилирования инола предъявил качественно новые требования к аппаратурному оформлению реакции деалкилирования, сопровождающейся выделением изобутилена. Поэтому разработка конструкций реакторов, пригодных для эффективного ведения такого типа процессов, весьма актуальна. На стадии формальдегидной конденсации применяют эмульсионную технологию: в водной среде в присутствии кислоты как катализатора и небольших количеств поверхностно-активного вещества и органического растворителя. Однако это приводит к образованию значительного количества загрязненных сточных вод, очистка которых представляет серьезную экологическую проблему.

Данная работа является актуальной для химической отрасли промышленности и выполнялась в соответствии с Координационным планом научно-исследовательских работ вузов по процессам и аппаратам химических производств и кибернетики химико-технологических процессов, утвержденным приказом Минвуза СССР № 325 от 8.05.87 г. (№ гос. регистрации 01860053909).

Цель работы. Разработка эффективной конструкции реактора для деалкилирования инола до 2ТБ4МФ в присутствии твердых катализаторов; разработка технологической схемы и аппаратурного оформления получения присадки НГ-2246, исключая образование большого количества загрязненных стоков.

Научная новизна. Создана физико-математическая модель уноса твердых частиц из жидкой фазы в аппаратах неполного заполнения с горизонтальной лопастной мешалкой. На основании этого разработаны новые конструкции реакторов указанного типа.

Аналитически доказан эффект уменьшения пусковой мощности мешалки с криволинейными лопастями по сравнению с радиальными. Решена задача оптимизации формы криволинейной лопасти.

Впервые описана формальная кинетика расщепления монола при его деалкилировании в присутствии твердых катализаторов.

Установлено, что реакция конденсации о-замещенных бенолов с формальдегидом протекает через стадию образования комплекса алкилбензол - метиленгликоль.

Практическая ценность. Предложено семь новых конструкций реакторов для гетерогенно-каталитических процессов, идущих с выделением газов. Реакторы с горизонтальной многорядной криволинейно-лопастной мешалкой позволяют при высокой эффективности перемешивания практически устранить разбрызгивание реагентов и унос катализатора из зоны реакции. В реакторе с турбинной мешалкой и неподвижным слоем катализатора, а также с вращающимися каталитическими трубками исключено непосредственное воздействие мешалки на гранулированный катализатор, что не приводит к его измельчению и диспергированию. При этом за счет повышения эффективности перемешивания фаз скорость превращения монола увеличилась примерно на 30 %. Реактор полочного типа дополнительно снабжен устройством для полимеризации выделяющегося изобутилена. Это позволило органично совместить процессы деалкилирования и полимеризации в одном аппарате.

Реактор с полимеризатором изобутилена внедрен на Киевском заводе реактивов, индикаторов, аналитических препаратов "РИАП". Годовой экономический эффект составляет 120 тыс. рублей (в ценах 1991 г.).

Разработана технологическая схема получения присадки НГ-2246 безэмульсионным способом: в среде органического растворителя на твердых катализаторах с использованием в качестве конденсирующего агента формалина. По предварительным расчетам внедрение технологии позволит сократить по сравнению с эмульсионной конденсацией на 1...2 порядка количество стоков; при этом загрязненность их значительно ниже. Предложена новая конструкция каталитического реактора конденсации, который одновременно выполняет роль отстойника выделяющейся в ходе реакции воды.

Апробация работ. Материалы диссертации докладывались на VII Республиканской конференции "Повышение эффективности, совершенствование процессов и аппаратов химических производств" (Львов, 1988 г.), 3 семинаре-совещании "Потребители и производители органических реактивов" (Бреван, 1989 г.), на 6 Всесоюзной конференции по теории и практике перемешивания в жидких средах (Ленинград, 1990 г.), XXXV - XLII научных конференциях Тернопольского пединститута (1986. - 1992 гг.).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 13 работ, получено 8 авторских свидетельств на изобретения.

Автор защищает:

- новые конструкции реакторов для каталитических процессов в системе жидкость - твердое тело, сопровождающихся газо-выделением, в частности для деалкилирования ионола;
- применимость формальной кинетической модели реакции I-го порядка с дезактивацией катализатора для описания процесса деалкилирования ионола в присутствии твердых катализаторов;
- элементарную теорию разбрызгивания жидкой среды в горизонтальных реакторах с соосно установленной лопастной мешалкой;
- аналитически доказанный эффект уменьшения пусковой мощности криволинейно-лопастной мешалки по сравнению с радиальной;
- новую технологическую схему и конструкцию реактора для получения 2,2^I-метиленабисфенольных антиоксидантов.

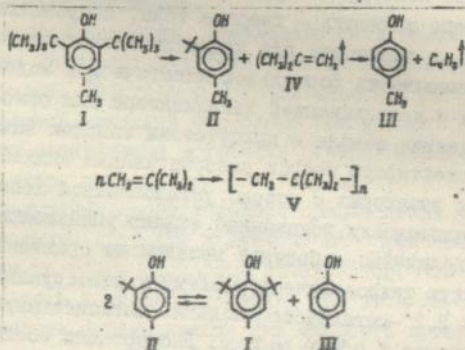
Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, библиографии (171 название) и приложения. Работа изложена на 219 страницах машинописного текста, включая 33 страницы приложения, содержит 37 рисунков и 25 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе кратко изложены общие закономерности катализа и перемешивания в системе жидкость - твердое тело, проанализированы и обобщены публикации, посвященные реакции деалкилирования ионола в присутствии гетерогенных катализаторов, рассмотрены характерные недостатки конструкций каталитических реакторов для процессов, осложненных выделением газовой фазы, дан критический анализ технологического производства антиоксиданта НГ-2246. В конце главы обоснован выбор направления исследований по совершенствованию аппаратного оформления реакции деалкилирования ионола и технологической схемы получения НГ-2246, сформулированы цель и задачи работы.

Во второй главе приведены результаты экспериментального исследования закономерностей процесса деалкилирования фенола в присутствии твердых катализаторов кислотного типа.

Реакция деалкилирования фенола (I на схеме) до целевого продукта 2ТБ4МФ (II) является сложной последовательно-параллельной. Выделяющийся изобутилен (IV) частично полимеризуется, что приводит к закоксуванию катализаторов высокомолекулярными продуктами полимеризации (V). Показано, что на сульфате железа, кроме основной, интенсивно протекают смежные реакции диспропорционирования II и обратная переалкилирования смеси I и побочного продукта 4-метилфенола (III).



Установлено, что интенсификация перемешивания заметно увеличивает степень превращения фенола $x = 1 - \bar{X}_T$ (\bar{X}_T - массовая доля I в деалкилате, данные ГЕХ). Это свидетельствует о диффузионном характере процесса деалкилирования (рис. I).

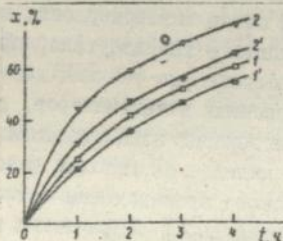


Рис. I. Влияние интенсивности перемешивания (1, 2 - центробежное число Рейнольдса $Re_{\omega} = 2 \cdot 10^4$; 1', 2' - 0) на текущую степень превращения фенола $x(t)$ при его деалкилировании в присутствии различных катализаторов: 1, 1' - алемосиликат (фракция 3...5 мм); 2, 2' - сульфат меди на основе силикагеля (0,3...0,5 мм).

Оценки модуля Тиле и числа Шервуда показали, что даже при интенсивном механическом перемешивании реакция протекает во внешедиффузионной области. Найденное оптимальное значение числа Рейнольдса составляет примерно $3 \cdot 10^3$.

Установлено, что для всех рассмотренных катализаторов полная селективность $s = \bar{X}_{II} / x$ (\bar{X}_{II} - массовая доля 2ТВАМФ в деакилате) с ростом степени превращения ионола снижается (рис. 2). Это мотивирует целесообразность выбора типа реактора: с мешалкой периодического действия (или вытеснения). Оптимальный рабочий температурный диапазон равен $\sim 413...423$ К.

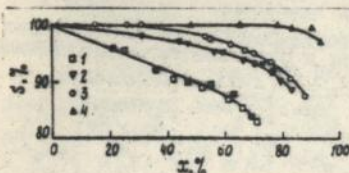


Рис. 2. Зависимость селективности s от степени превращения ионола x ($T = 423$ К): 3, 4 - сульфаты соответственно железа и алюминия, носитель - силикагель. Остальные обозначения те же, что на рис. 1.

Расчет по формальным кинетическим уравнениям реакций различных порядков показал, что кинетика превращения ионола лучше всего описывается двухпараметрическим уравнением реакции I-го порядка с дезактивацией катализатора (рис. 3):

$$\bar{X}_I = \exp \left[(k_w/k_d)(e^{-k_d t} - 1) \right], \quad (I)$$

где k_w - начальная ($t = 0$) константа скорости реакции; k_d - константа скорости дезактивации катализатора.

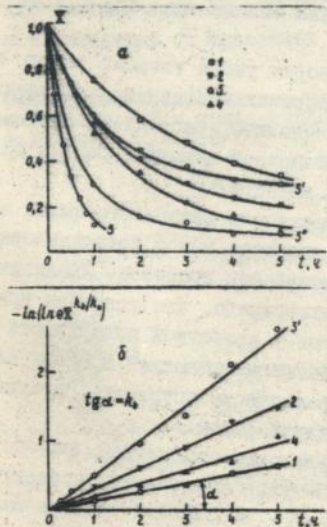


Рис. 3. Сравнение экспериментальных (точки) и рассчитанных на ЦЭМ (сплошные линии) текущих значений массового содержания ионола \bar{X}_I в деакилате. α - кинетические кривые (I); δ - их линейные анаморфозы: 1, 2 - относительная массовая концентрация катализаторов $\bar{X}_k = 33\%$; 3, 3', 3'' - соответственно 36, 9 и 50%; 4 - 30%. Обозначения катализаторов соответствуют табл. I.

Наблюдается тенденция увеличения константы скорости дезактивации с повышением активности катализаторов (табл. I). Все катализаторы являются быстродезактивирующимися, что ограничивает время их работы. В этом плане определенное преимущество имеет реактор периодического действия.

Таблица I

Характеристика твердых катализаторов реакции деалкилирования монола (T=423 K) по их активности и способности к дезактивации

Катализатор	Обозначение на рис. I-3	$k_n^{расч}$	$k_n^{эсп}$	$k_n^{расч}/k_n$	k_d
		ч ⁻¹	ч ⁻¹	ч ⁻¹	ч ⁻¹
Al ₂ O ₃ · SiO ₂	I	0,30	0,29	0,90	0,13
SiSO ₄ /SiO ₂	2	0,61	0,58	1,8	0,30
Fe ₂ (SO ₄) ₃ /SiO ₂	3	2,5	2,2	6,9	0,50
" "	3 ^I	0,65	0,64	7,1	0,50
" "	3 ^{II}	1,6	1,2	3,2	0,60
Al ₂ (SO ₄) ₃ /SiO ₂ *	4	0,67	0,65	2,2	0,19

* - литературные данные. $k_n^{расч}$ рассчитывали как оптимальное значение из (I); $k_n^{эсп}$ - из кинетического уравнения I-го порядка при небольших степенях превращения монола как $-(\ln x_1)/\Delta t$.

В третьей главе изложена теория уноса твердых частиц из жидкой фазы в горизонтальных аппаратах частичного заполнения с сосной установленной лопастной мешалкой, рассчитаны пусковая и рабочая мощности криволинейно-лопастной мешалки, решена задача оптимизации формы криволинейной лопасти.

Существенным недостатком реакторов указанного типа, как показали опытные исследования, является вынос катализатора из зоны реакции, что снижает интенсивность процесса. Аналитически доказано и экспериментально подтверждено, что основная причина выноса - разбрызгивание реагентов у свободной поверхности при входе (выходе) вертикально вращающихся лопастей в смесь (из смеси); разбрызгивание можно практически устранить, применяя криволинейные лопасти спиралевидной формы.

В первом приближении принималось, что степень разбрызгивания (безразмерная) каждым элементом лопасти f_n определяется величиной кинетической энергии dK , сообщаемой единице массы жидкой среды у поверхности $dM_{ж}$:

$$f_n \sim dK/dM_{nc} \sim v_n^2 = \omega_0^2 R^2 \Psi_n(R), \quad (2)$$

где U_n - нормальная составляющая окружной скорости элемента; ω_0 - угловая скорость вращения вала; R - радиус вращения элемента; Ψ_n - коэффициент формы лопасти в плоскости вращения:

$$\Psi_n = \left[1 + \left(R \frac{d\varphi}{dR} \right)^2 \right]^{-1} \leq 1. \quad (3)$$

Здесь $\varphi(R)$ - уравнение кривой лопасти в полярной системе координат (полюс - ось вращения вала).

В сравнимых условиях перемешивания максимально разбрызгивает радиальная лопасть; для криволинейной лопасти ($\Psi_n < 1$) разбрызгивание будет меньшим. Для "подобных" лопастей ($R_n^{sp} = R_m^{sp}$, $R_{in}^{sp} = R_{in}^{sp}$, $h_n^{sp} = h_m^{sp}$) отношение усредненных по длине лопасти степеней разбрызгивания (эффект уменьшения f)

$$\langle f \rangle_{spn} = \langle f_{rad} \rangle / \langle f_{sp} \rangle = \frac{r_n^3 - 1}{3} \int_1^{r_n} \Psi_n(r) r^2 dr \approx \bar{f}_{spn} > 1, \quad (4)$$

где $r = R/R_{in} \gg 1$ - безразмерный радиус вращения точек лопасти; r_n - радиус мешалки; $r_{in} = 1$ - радиус внутренних кромок лопастей; \bar{f}_{spn} - относительная величина средних по времени значений степени разбрызгивания.

Опытные данные свидетельствуют, что криволинейно-лопастная мешалка позволяет в 10 и более раз уменьшить разбрызгивание реагентов по сравнению с радиальной (табл. 2).

Таблица 2

Экспериментальные данные по разбрызгиванию воды горизонтальными радиальной и криволинейно-лопастной мешалками ($z_n = 2$, $h_n = 2,1$ см, $R_n = 4,0$ см, $R_{in} = 0,5$ см)

n_0	\bar{f}_{rad} , %	($\Psi_n = 1$)	\bar{f}_{sp} , %	($\Psi_n = 1/9$)
∞^{-1}	$N_{об} = 15$	30	$N_{об} = 15$	30 [±]
0,50	0,5	0,3	0	0
1,0	2,9	2,3	0,2	0
1,5	7,5	4,4	0,78	0
2,0	12,6	8,5	1,7	0,1
2,5	21,3	14,8	2,6	0,46
3,0	30,5	21,0	4,2	0,78

[±] - вращение вала обратное, чем при количестве оборотов $N_{об} = N_0 \Delta t = 15$, и соответствует направлению вращения мешалки на рис. 5, б (при $N_0 = 0$).

При $N_{от} = 15$ и частоте вращения мешалки $n_0 \gg 1,5 \text{ с}^{-1}$ $\bar{f}_{отн} = 7,3 \dots 9,6$, что практически совпадает с рассчитанным по (4) значением $\langle \bar{f} \rangle_{отн}^{теор} = 9$. При малых n_0 $\bar{f}_{отн} \gg 9$, что объясняется преобладанием над силами инерции сил поверхностного натяжения. Опытная зависимость $\bar{f}(n_0)$ вполне удовлетворительно согласуется с теоретически предсказуемой квадратичной (2).

Расчитана спиралевидная форма лопастей с минимальным разбрызгиванием у стенок корпуса реактора (а.с. II59613), что дало возможность устранить налипание на них частиц катализатора:

$$\varphi_{\lambda, \mu} = \frac{1}{\lambda} \left[(\mu^2 r^{2\lambda} - 1)^{1/2} - \arctg(\mu^2 r^{2\lambda} - 1)^{1/2} \right], \quad (5)$$

где $\lambda, \mu \gg 1$ - безразмерные параметры.

Уточненная модель разбрызгивания позволила рассчитать оптимальный уровень смеси в реакторе (а.с. I299614), соответствующий лопасти в виде развертки окружности, радиус которой равен расстоянию h_0 от оси вращения горизонтального вала до уровня смеси:

$$\varphi_{h_0} = \sqrt{(R/h_0)^2 - 1} - \arctg \sqrt{(R/h_0)^2 - 1}. \quad (6)$$

Аналитически доказано, что криволинейно-лопастная мешалка по сравнению с радиальной имеет меньшую пусковую мощность. Это дает возможность уменьшить нагрузку на привод в период пуска мешалки. Теоретически верхний предел пусковой мощности N_n , Вт:

$$N_{n \max} = \frac{1}{2} z_n h_n \rho_{ж} \omega_0^3 (\psi_n + \zeta_n) R^3 dR, \quad (7)$$

где z_n - количество лопастей мешалки; h_n - высота лопасти, м; $\rho_{ж}$ - плотность жидкости, кг/м³; $\omega_0 = 2\pi n_0$ - номинальное значение угловой скорости вращения мешалки, рад/с; $\zeta_n(Re_n)$ - коэффициент гидравлического сопротивления лопасти.

Эффект уменьшения N_n по сравнению с "подобной" радиально-лопастной мешалкой равен ($\zeta_n = const$):

$$N_n^{отн} = N_n^{под} / N_n^{ра} = \frac{1 + \zeta_n^{под}}{1/N_n^{отн} + \zeta_n^{ра}} > 1, \quad (8)$$

где $N_n^{отн}(\psi_n) > 1$ - соотношение "инерционных" мощностей.

Максимальное значение эффекта ($\psi_n \rightarrow 0, N_n^{отн} \rightarrow \infty$) при $\zeta_n^{ра} = \zeta_n^{под} = 2,2 (Re_n \gg 300)$ составляет $\sim 50\%$.

Расчитанная величина рабочей мощности совпадает с аналогичным значением для радиально-лопастной мешалки.

Для оптимизации формы Ψ_A криволинейной лопасти была сформулирована следующая задача:

$$\left\{ \begin{array}{l} L_{отн} = L^{np}/L^{pas} = \frac{1}{r_n^2 - 1} \int_1^{r_n} \Psi_A^{-1/2}(r) dr = \min \\ N_n^{отн} = N_n^{pas}/N_n^{np} = \frac{r_n^2 - 1}{4} \int_1^{r_n} \Psi_A(r) r^2 dr = \text{const} \end{array} \right. \Rightarrow \Psi_A^{opt}, \quad (9)$$

где $L_{отн} > 1$ - безразмерная длина криволинейной лопасти.

Наименьшую длину n , следовательно, материалоемкость имеет лопасть в виде развертки окружности ($d_{отн} = 2$) или архимедовой спирали ($\beta_{отн} = 1$) (рис. 4).

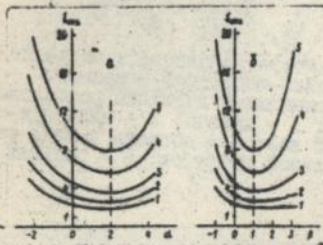


Рис. 4. Результаты решения на ЦЭМ задачи (9) оптимизации формы криволинейной лопасти. а - семейство спиралей $\Psi_A = ar^{-a}$; б - $\varphi = \beta r^\beta$ ($a < 1$; a, β, θ - любые действительные числа); 1 - $N_n^{отн} = 5$; 2 - 10; 3 - 20; 4 - 50; 5 - 100.

Рассчитанное в рамках модели (8) оптимальное значение $L_{отн}^{opt} \sim (N_n^{отн})^{1/2}$ не превышает 3...4 ($\xi_n = 2,2$).

В четвертой главе описаны новые конструкции реакторов для каталитических процессов в системе жидкость - твердое, сопровождающихся газовыделением, приведены результаты экспериментальных исследований эффективности работы некоторых лабораторных моделей реакторов для процесса деалкилирования изонола.

Предложено семь реакторов нетрадиционной конструкции (а.с. И155289, И159613, И161167, И194481, И299614, И323127, И380770), что соответствует современной тенденции усилению элементов "конструктивизма" при разработке химических реакторов. Во всех конструкциях учтены физические факторы, способствующие дегазации реакционной смеси и удалению газа из реактора.

В реакторе с горизонтальной криволинейно-лопастной мешалкой даже при высоких интенсивностях перемешивания практически исключен унос твердого катализатора из жидкой фазы (рис. 5). Оптимальные направления вращения вала (см. табл. 2) показаны на рис. 5 б, в. Одно из преимуществ реактора по сравнению с традиционным вертикальным - лучшие условия суспендирования за счет наличия вертикальной составляющей скорости потоков жидкости.

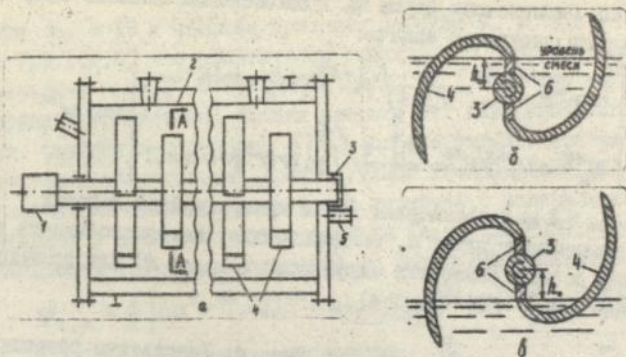


Рис. 5. Схема горизонтального реактора неполного заполнения с продольно вращающейся криволинейно-лопастной мешалкой. а - продольный разрез; б, в - оптимальные варианты расположения уровня смеси (сечение А - А); 1 - привод; 2 - цилиндрический корпус; 3 - горизонтальный вал; 4 - лопасть в виде развилки окружности (6); 5 - переливной патрубок; 6 - радиальный стержень.

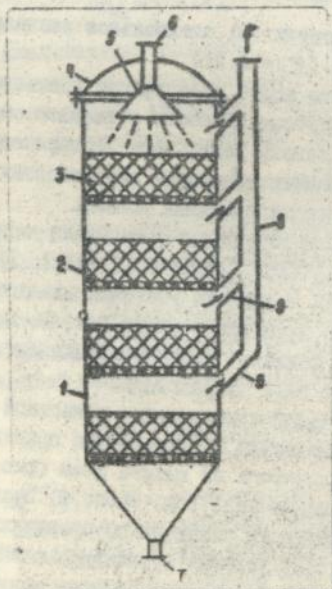


Рис. 6. Реактор орошения с неподвижными слоями катализатора: 1 - корпус; 2 - решетка; 3 - слой катализатора; 4 - крышка; 5 - ороситель; 6 - штуцер ввода ионосферы; 7 - штуцер вывода диэтилалюмина; 8 - общий штуцер вывода изобутилена; 9 - патрубки-холодильники отвода газа из секций реактора.

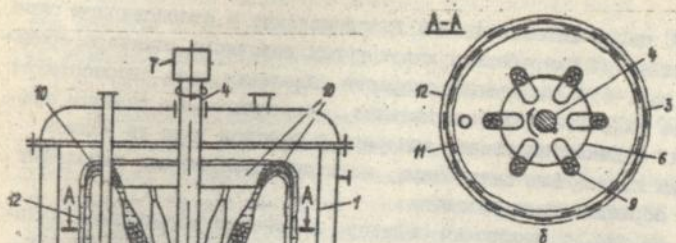


Рис. 7. Схема реактора И.Д.: Лучейка для процессов, сопровождающихся газовыделением: 1 - корпус; 2 - рубашка; 3 - циркуляционная труба; 4 - вал; 5 - пропеллер; 6 - ротор; 7 - привод; 8 - всасывающий патрубок; 9 - трубка с катализатором; 10 - рассеиватель; 11, 12 - пленки жидкости.

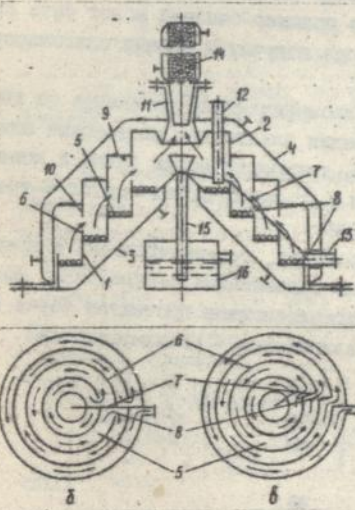


Рис. 8. Полочный реактор конусного тигля для каталитических процессов в системе жидкость - твердое, идущих с выделением реакционноспособных газов.
а - продольный разрез; б, в - вид корпуса сверху с возможными схемами организации потока жидкой фазы: 1, 2 - конические корпус и крышка соответственно; 3, 4 - рубашка; 5 - кольцевой желоб-полка корпуса с катализатором; 6 - стенка желоба корпуса; 7 - сплошная перегородка (и); 8 - перфорированное отверстие; 9 - кольцевой желоб крышки; 10 - стенка; 11 - патрубок ввода газа; 12 - патрубок ввода жидких реагентов; 13 - патрубок вывода жидких продуктов; 14 - полимеризатор выделяющегося газа; 15 - патрубок слива; 16 - камб с сбора жидкого полимеризата.

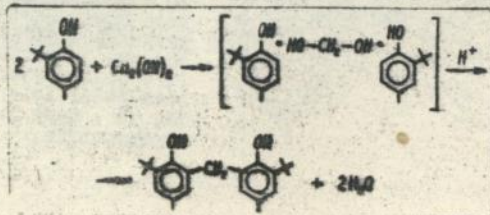
С целью интенсификации газовыделения в стационарном слое катализатора разработана конструкция полочного реактора орошения (рис. 6). Увеличению скорости выделения газа способствует низкое гидростатическое давление, обеспечиваемое режимом орошения, и секционирование аппарата с выводом газа из каждой секции наклонными трубками, которые одновременно выполняют роль обратных холодильников.

На рис. 7 изображен реактор, в котором эффективная дегазация газожидкостной смеси достигается за счет создания тонких пленок жидкости на внутренней и внешней поверхностях циркуляционной трубы и рассекателя. Реактор при тех же габаритах имеет в 2 и более раз большую поверхность раздела жидкость - газ по сравнению с известным конструктивным решением.

Оригинальный реактор полочного типа, дополнительно снабженный устройством для полимеризации выделяющегося изобутилена (рис. 8), характеризуется большой поверхностью раздела системы твердое тело - жидкость - газ. Конструкция реактора позволяет эффективно вести реакцию деалкилирования в тонком слое катализатора и органично совместить процессы деалкилирования изонола и утилизации изобутилена в одном аппарате. Утилизированный изобутилен в виде жидкого полимер-бензина может быть использован как исходное сырье при получении высших олигомеров, в качестве топлива и т. п.

В пятой главе приведены экспериментальные данные по исследованию "необычной" экстракции альдегидов растворами алкилфенолов, описаны новые способ, технологическая схема и конструкция реактора для получения 2,2^I-метиленбис(4-метил-6-трет-бутилфенола) (присадки НГ-2246).

Методами ПМР, ИК-спектроскопии, гравиметрически и прямым синтезом доказано, что реакция конденсации о-замещенных фенолов, в том числе 2ТБФНО, с формальдегидом протекает через стадию образования Н-комплекса алкилфенол - метилгликоль:



Минимальное начальное мольное соотношение $\text{C}_6\text{H}_2\text{O} - 2\text{ТБ4МФ}$, при котором в органической фазе (раствор алкилфенола) образует- ся комплекс стехиометрического для реакции конденсации состава $1 : 2$, равно примерно $3...4$ (однократная экстракция).

Выделение процесса комплекссообразования в отдельную ста- дию - насыщение раствора алкилфенола метилглицолом - состав- ляет основу разработанной технологии получения $2,2^{\text{I}}$ -метилен- бисфенолов. Существенным ее преимуществом в отличие от извест- ных (в том числе безэмульсионных) является возможность, исполь- зуя дешевый и доступный формалин, вести реакцию в среде органи- ческого растворителя на твердых катализаторах (табл. 3). По предварительным расчетам это позволит на $1...2$ порядка умень- шить количество загрязненных сточных вод по сравнению с приме- няемой в настоящее время эмульсионной конденсацией.

Таблица 3

Синтез НГ-2246 периодическим способом безэмульсионной конденса- ции 2ТБ4МФ с $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_2$ в присутствии изоктана и катионита КУ-1

Время реакции, ч	Выход продукта, % от теор.			
	Т-343 К	348 К	353 К	358 К
2	25	39	56	61
4	44	58	67	68
6	52	63	72	70

1 М раствор 2ТБ4МФ , 73 % катализатора от массы 2ТБ4МФ , продукт (т. пл. $399...403 \text{ К}$) выделяли кристаллизацией.

На основании изложенного предложены новые технологическая схема (рис. 9) и конструкция реактора (а.с. 1632485) для полу- чения метиленбисфенолов.

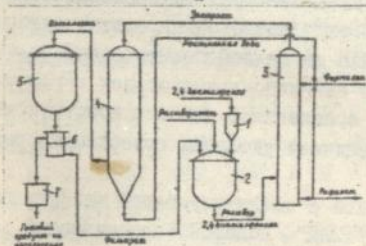


Рис. 9. Принципиальная техно- логическая схема установ- ки для получения антиокси- дантов $2,2^{\text{I}}$ -метиленбис (4,6- диалкилфенолов): 1 - мерник; 2 - смеситель-растворитель; 3 - экстрактор; 4 - реактор; 5 - кристаллизатор; 6 - фильтр; 7 - суфилка.

Сточные воды - рафинат - содержат в основном формалин низ- кой концентрации.

ВЫВОДЫ

1. На основании созданной теории разбрызгивания жидкой среды разработаны два реактора частичного заполнения с горизонтальными спирально-лопастными мешалками, что позволило практически устранить разбрызгивание реагентов и унос катализатора из зоны реакции. Оптимальный уровень смеси в реакторе соответствует лопасти в виде развертки окружности, радиус которой равен расстоянию от оси вращения вала до уровня смеси.

2. Аналитически доказан эффект уменьшения пусковой мощности мешалки с криволинейными лопастями по сравнению с радиальными, что позволяет уменьшить пусковые перегрузки. Оптимальную форму при минимальной материалоемкости имеют лопасти в виде развертки окружности и архимедовой спирали.

3. Предложено пять других каталитических реакторов нетрадиционной конструкции для процессов в системе жидкость - твердое тело, сопровождающихся газовыделением, в частности для деалкилирования ионола до 2-трет-бутил-4-метилфенола.

4. Установлено, что для реакции деалкилирования ионола в присутствии твердых катализаторов имеет место значительное внешнедиффузионное торможение. Интенсификация перемешивания стимулирует массообмен и увеличивает скорость превращения ионола, но не выводит процесс из области внешней диффузии.

5. Показано, что формальная кинетика превращения ионола хорошо описывается уравнением реакции I-го порядка с дезактивацией катализатора. Быстрая потеря активности катализаторов связана с частичной полимеризацией выделяющегося в ходе реакции деалкилирования ионола изобутилена.

6. Предложена конструкция секционированного реактора с неподвижными слоями катализатора. Эффективная дегазация реагентов достигается за счет низкого гидростатического давления в слоях и вывода газа из каждой секции реактора.

7. Разработан реактор с наклонно вращающимися каталитическими трубками, в котором по сравнению с близким конструктивным решением в 2 и более раз увеличена удельная поверхность раздела жидкость - газ.

8. Реактор полочного типа с полимеризатором изобутилена внедрен на Киевском заводе "РИАП". Годовой экономический эффект составляет 120 тыс. рублей (в ценах 1991 года).

9. Разработаны технологическая схема и конструкция реактора для безэмulsionного получения 2,2'-метилendioлфенольных

присадок. По предварительным расчетам это позволит на I...2 порядка уменьшить количество загрязненных сточных вод по сравнению с эмульсионной конденсацией.

Основное содержание диссертации изложено
в следующих публикациях

- I. А.с. 1155289 СССР, МКМ³ в ОI J 19/18. Реактор для проведения гетерогенных каталитических процессов, идущих с выделением реакционно-способных газов / Е.Т. Городецкий, И.Д. Лучейко, П.М. Горбовой, Я.Е. Гарун. - Опубл. 15.05.85. Бюл. №18.
2. А.с. 1159613 СССР, МКМ³ в ОI F 7/10. Реактор-смеситель / Е.Т. Городецкий, И.Д. Лучейко. - Опубл. 07.06.85. Бюл. № 21.
3. А.с. 1461167 СССР, МКМ³ в ОI J 8/10. Реактор для проведения процессов с гранулированным катализатором / Е.Т. Городецкий, И.Д. Лучейко, П.М. Горбовой и др. - Опубл. 15.06.85. Бюл. №22.
4. Городецкий Е.Т., Лучейко И.Д. Реактор для проведения гетерогенных каталитических процессов, идущих с выделением реакционно-способных газов // Изв. вузов. Химия и хим. технол. - 1985. - № 6. - С. 102-104.
5. Лучейко И.Д., Городецкий Е.Т. Реактор для проведения процессов с гранулированным катализатором // Там же. - № 11. - С. 108-111.
6. А.с. 1194481 СССР, МКМ³ в ОI J 8/04. Реактор / Е.Т. Городецкий, И.Д. Лучейко, Я.Е. Гарун. - Опубл. 30.11.85. Бюл. № 44.
7. Городецкий Е.Т., Лучейко И.Д. Исследование геометрии лопастей мешалки реактора для непрерывного деалкилирования 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенола // Нефтеперераб. и нефтехимия (Киев). - 1986. - Вып. 30. - С. 66-69.
8. Спектроскопическое исследование межмолекулярного взаимодействия 2-трет-бутил-4-метилфенола с метиленгликолем / Б.Д. Гришук, П.М. Горбовой, И.Д. Лучейко, Л.С. Похляя. - Киев, 1987. - 8 с. - Деп. в УкрНИИТИ 19.01.87, № 447.
9. А.с. 1299614 СССР, МКМ³ в ОI F 7/10. Реактор-смеситель / И.Д. Лучейко, В.П. Бодров. - Опубл. 30.03.87. Бюл. № 12.
10. А.с. 1323127 СССР, МКМ³ в ОI J 19/18. Реактор И.Д. Лучейко / И.Д. Лучейко. - Опубл. 15.07.87. Бюл. № 26.
- II. Лучейко И.Д., Бодров В.П. Об уменьшении разбрызгивания реакционной смеси в аппаратах с горизонтально расположенной лопастной мешалкой. - Киев, 1987. - 9 с. - Деп. в УкрНИИТИ 21.07.87, № 2137.

12. А.с. 1380770 СССР, МКІ³ В ОІ J 8/04. Реактор / И.Д. Лучейко, П.М. Горбовой, В.П. Бодров и др. - Опубл. 15.03.88. Бюл. №10.
13. Гришук Б.Д., Горбовой П.М., Лучейко И.Д. К механизму реакции конденсации 2,4-диалкилфенолов с формальдегидом. - Киев, 1988. - 10 с. - Деп. в УкрНИНТИ 25.05.88, № 1289.
14. Лучейко И.Д., Бодров В.П., Горбовой П.М. Разработка и исследование реакторов для деалкилирования ионола на твердых катализаторах // VII Респ. конф. "Повыш. эффектив., совершенств. процессов и аппаратов хим. производств": Тез. докл. - Львов, 1988. - Ч. 2. - С. 93-94.
15. Разработка безэмульсионной технологии получения 2,2^I-метиленисфенольных стабилизаторов, исключаящей образование большого количества загрязненных стоков / И.Д. Лучейко, П.М. Горбовой, В.П. Бодров и др. - Киев, 1989. - 17 с. - Деп. в УкрНИНТИ 09.02.89, № 546.
16. Горбовой П.М., Лучейко И.Д., Бодров В.П. Совершенствование технологической схемы производства присадки Агидол-2 // 3-й семид.-совещ. "Потребители и производители орган. реактивов": Тез. докл. - Ереван, 1989. - С. 82-83.
17. Определение состава комплекса 2-трет-бутил-4-метилфенол : метилегиголь весомым методом / И.Д. Лучейко, Я.М. Гумницкий, П.М. Горбовой, В.П. Бодров. - Киев, 1990. - 7 с. - Деп. в УкрНИНТИ 20.02.90, № 252.
18. Гумницкий Я.М., Лучейко И.Д., Бодров В.П. К расчету пусковой мощности мешалки с криволинейными лопастями // 6-я Всесоюз. конф. по теории и практ. перемешив. в жидких средах: Тез. докл. - Ленинград, 1990. - С. 45-46.
19. Лучейко И.Д., Гумницкий Я.М., Бодров В.П. Элементарная теория разбрызгивания жидкой среды в аппаратах с горизонтальной лопастной мешалкой // Там же. - С. 47.
20. А.с. 1632485 СССР, МКІ³ В ОІ J 8/02. Каталитический реактор конденсации / И.Д. Лучейко, Я.М. Гумницкий, В.П. Бодров и др. - Опубл. 07.03.91. Бюл. № 9.
21. Совершенствование технологии получения антиоксиданта 2,2^I-метиленис(4-метил-6-трет-бутилфенола) / И.Д. Лучейко, П.М. Горбовой, В.П. Бодров, Б.Д. Гришук // Изв. вузов. Химия и хим. технол. - 1991. - № 3. - С. 91-95.

Здано в набор 26.Х.93 р. Підписано до друку 27.Х.93 р.
Формат 60x84/16. Зам. № 24.О. Тираж 100.

ОП ТВЛК "Збруч"
м.Тернопіль, вул.Ливова,11

