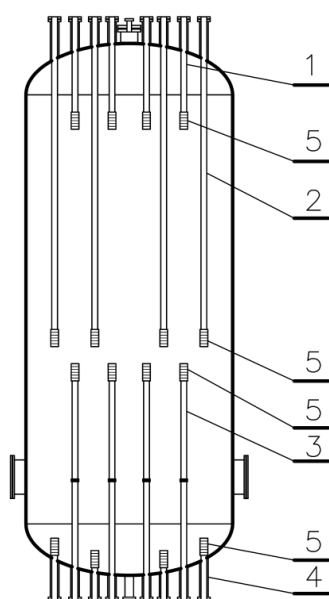


OPIS INNOWACJI PROCESOWEJ TECHNOLOGII ADVANCE BPA

(Na podstawie artykułu . pt. „New method of running the bisphenol A synthesis proces using the set of two-zone reactors”, A. Chruściel, M. Kiedik and W. Hreczuch, Chem. Eng. Res. Des. (2018), <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2018.10.27>)

Celem niniejszej prezentacji jest porównanie najistotniejszych aspektów inżynierskich konwencjonalnej technologii otrzymywania BPA wykorzystującej pojedynczy zbiornikowy reaktor wypełniony złożem katalitycznym z chemicznie związanym promotorem oraz technologią opartą o koncepcję innowacyjnego reaktora dwustopniowego.

W szczególności przedstawiono opis i charakterystykę pracy innowacyjnego dwustopniowego reaktora syntezy BPA, wyposażonego w katalityczne złożo jonitowe promotorowane za pomocą 2,2-dimetylo-1,3-tiazolidyny, z uwzględnieniem pracy pojedynczego reaktora jak i w przemysłowym układzie baterii 4 reaktorów połączonych równolegle w węzle syntezy BPA.



Innowacyjny, dwustrefowy reaktor syntezy BPA

Dwustrefowy reaktor syntezy BPA jest aparatem cylindrycznym o pojemności całkowitej 85 m³ wypełnionym złożem katalizatora.

Reaktor wyposażony jest w przewody rurowe zasilające i odprowadzające mieszaninę poreakcyjną (1-4). Każdy z przewodów zakończony jest dyszą filtracyjną (5), umożliwiającą separację fazy ciekłej od fazy katalizatora. W pierwszej fazie pracy reaktora strumień zasilający wprowadzany jest do górnej części złoża przewodami 1. Pod wpływem różnicy ciśnień (poduszka azotowa) oraz grawitacji, mieszanina reakcyjna przepływa przez pierwszą strefę złoża, po czym po osiągnięciu poziomu dysz filtracyjnych 5., poprzez przewody 2. wyprowadzana jest poza reaktor do zbiornika buforowego.

Po wzbogaceniu w aceton i schłodzeniu, mieszanina reakcyjna wprowadzana jest poprzez przewody 3 lub 4 reaktora do strefy drugiej, po czym, po przereagowaniu wyprowadzana jest z reaktora przewodami 4 lub 3 (w zależności od fazy pracy reaktora).

Omawiany innowacyjny sposób syntezy bisfenolu A z zastosowaniem reaktorów dwustrefowych oparty jest na wynikach badań przemysłowych, przeprowadzonych w skali pilotowej i produkcyjnej, z wykorzystaniem realnych strumieni mieszanin reakcyjnych oraz katalizatora przemysłowego. Zdjęcie omawianych dwustopniowych reaktorów przemysłowych, ich wnętrza oraz reaktora pilotowego znajdują się poniżej.

Dwa dwustrefowe reaktory syntezy bisfenolu A o pojemności 85 m³ każdy, pracujące w byłych Zakładach Chemicznych "Blachownia" w Kędzierzynie-Koźlu, w skali 10 tys. ton BPA/r.

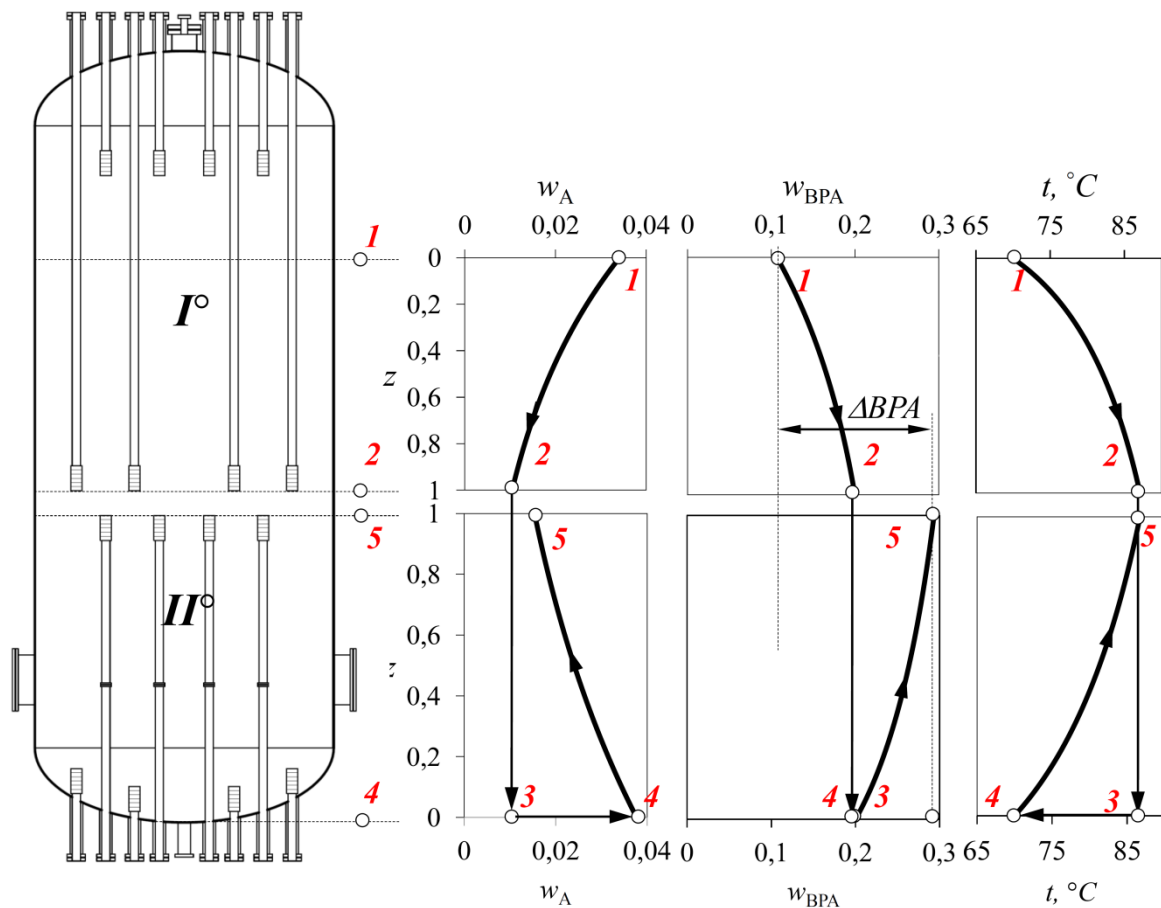




Dzięki temu przedstawione charakterystyki są wysoce realistyczne oraz zapewniają maksymalne bezpieczeństwo w rozwiązywaniu zagadnień przeniesienia skali dla opracowania technologii produkcji BPA i oferowanego projektu instalacji o wydajności 100 000 t/r.

Charakterystykę pracy reaktora dwustrefowego opisano za pomocą modelu matematycznego, opartego o różniczkowy bilans masy elementu objętości reaktora z uwzględnieniem zjawisk dyfuzyjnych, kinetyki reakcji przybliżonej modelem I rzędu oraz zależności szybkości reakcji katalitycznej od zawartości wody.

Zdjęcie wnętrza reaktora dwustrefowego z z uwidocznionymi górnymi i środkowymi dyszami cyrkulacyjnymi



Krzywe zmienności ułamków masowych acetonu (w_A) i BPA (w_{BPA}) w zależności od temperatury i poziomu warstwy katalizatora jonitowego. Przedstawiono stan rozpoczęcia pracy reaktora.

Rysunek pokazuje dla reaktora dwustrefowego przykładowe linie operacyjne, tj. krzywe zmian ułamka masowego acetonu (w_A) i BPA (w_{BPA}) oraz temperatury na długości złoża

katalizatora dla fazy I. Na osi rzędnych znajduje się ułamek długości złoża przebytej przez mieszaninę reakcyjną.

Analizowany proces biegnie zgodnie z kierunkiem zmian liczb oznaczających punkty krytyczne, gdzie:

- 1-2 przejście przez strefę I,
- 3-4 chłodzenie i uzupełnienie acetonu
- 4-5 przejście przez strefę II

Proces syntezy rozpoczyna się w strefie I reaktora zawierającej ok. 40% objętości roboczej katalizatora. Ułamek masowy acetonu na wlocie do strefy I wynosi 0.0341 i w wyniku reakcji katalitycznej spada do wartości 0.0109 co daje stopień konwersji ok. 68%. Zawartość wody wzrasta od wartości ułamka masowego 0.0021 do 0.0093, co wpływa na spowolnienie reakcji na skutek odwracalnej dezaktywacji katalizatora, pod wpływem wody. Spadkowi stężenia acetonu towarzyszy przyrost ułamka masowego BPA od 0.1068 do 0.1969 oraz przyrost temperatury mieszaniny reakcyjnej na skutek przebiegu reakcji egzotermicznej o $\Delta t=17^{\circ}\text{C}$. Procesy powyższe obrazują krzywe 1-2.

Po osiągnięciu poziomu dysz wylotowych (poziom 2 reaktora) mieszanina reakcyjna kierowana jest do chłodnicy w celu odebrania ciepła reakcji. Jednocześnie mieszanina zasilana jest dodatkowym strumieniem acetonu, w wyniku czego ułamek masowy acetonu w mieszaninie po I stopniu wzrasta z 0.0109 do 0.0377. Po osiągnięciu powyższego stężenia oraz temperatury (odcinki krzywych 3-4) mieszanina reakcyjna kierowana jest do strefy II zawierającej ok. 60% objętości roboczej katalizatora w której przebiega proces opisany krzywymi 4-5.

Charakterystyczną cechą przedstawionych krzywych jest wyraźne obniżenie szybkości reakcji w strefie II na skutek wzrostu stężenia wody, czego efektem jest niższy stopień konwersji, pomimo dłuższej drogi przebytej przez mieszaninę reakcyjną (większa objętość złoża, dłuższy czas przebywania) oraz wyższe stężenie początkowe acetonu.

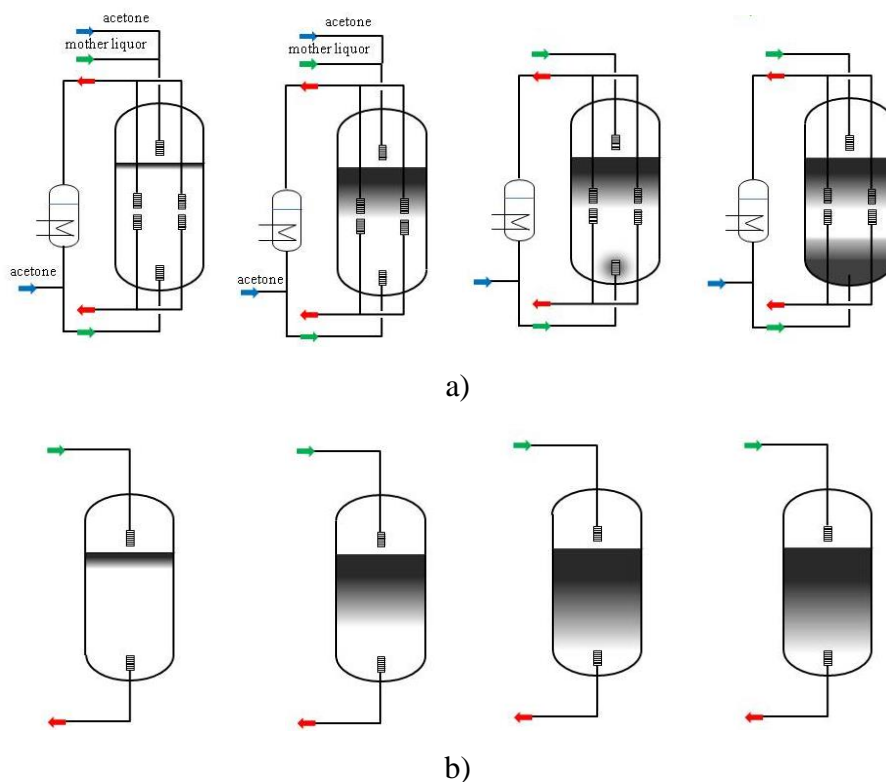
Ułamek molowy acetonu spada z wartości 0.0377 do 0.0149, co daje stopień konwersji ok. 60% zaś zawartość bisfenolu A rośnie od wartości ułamka masowego 0.1912 do 0.2809, co daje całkowity przyrost ułamka molowego BPA 0.19. Pomimo niewielkiego obniżenia stopnia konwersji w II strefie całkowity stopień konwersji acetonu i stąd przyrost stężenia BPA, poprzez zastosowania rozwiązania polegającego m.in. na międzystopniowym chłodzeniu, jest wysoki.

W oparciu o wyniki badań w skali pilotowej i przemysłowej scharakteryzowano 14 miesięczny cykl produkcyjny w układzie pojedynczego reaktora oraz całego węzła syntezy składającego się z czterech reaktorów. Przedstawiono analizę porównawczą pracy dwóch rozwiązań reaktorów, konwencjonalnego reaktora zbiornikowego i omawianego innowacyjnego reaktora dwustrefowego.

Na schematach przedstawiono wizualizację etapów pracy reaktora dwustopniowego w porównaniu z pracą konwencjonalnego reaktora zbiornikowego.

W konwencjonalnym reaktorze zbiornikowym, wypełnionym katalizatorem promotorowanym, mieszanina substratów wprowadzana jest do reaktora zwykle w górnej części złoża a mieszanina poreakcyjna odbierana jest dołem. W takim przypadku złożo promotorowanego katalizatora stopniowo dezaktywuje się warstwowo w kierunku z góry na dół, przyczyniając się w efekcie do systematycznego spadku wydajności oraz selektywności od początkowej wartości 98% nawet poniżej 90%.

Zastosowanie reaktora dwustrefowego pozwala natomiast utrzymywać wysoką selektywność reakcji syntezy BPA na poziomie ca. 97% przez cały okres eksploatacji.



Opis etapów pracy reaktora a) dwustopniowego w porównaniu z b) pracą konwencjonalnego reaktora zbiornikowego

Wprowadzana mieszanina reakcyjna, w temperaturze 65°C, przepływa przez złożę kontaktując się z katalizatorem. Wielkość natężenia przepływu mieszaniny reakcyjnej przez złożę dobrana jest tak, aby temperatura mieszaniny poreakcyjnej w wyniku efektu egzotermicznego nie przekroczyła wartości 85°C, powyżej której następuje pogorszenie selektywności reakcji. Ponieważ przyrost temperatury mieszaniny reakcyjnej następujący w efekcie przebiegu procesu egzotermicznego związany jest z przyrostem stężenia BPA proporcjonalnością:

$$\Delta T \approx \frac{-\Delta_{BPA} h^o}{c_p} \Delta w_{BPA} \quad (1)$$

przyrost stężenia BPA ograniczony powyższą temperaturą krytyczną wynosi 10-11%. Selektywność procesu w początkowej fazie wynosi 98%.

Jak stwierdzono w wyniku badań oraz w trakcie pracy pilotowego reaktora o pojemności 20 m³ **Błąd! Nie zdefiniowano zakładki.** przy takim sposobie eksploatacji wraz z upływem czasu związany z żywicą jonowymienną promotor ulega warstwowo zatrutowaniu (głównie przez zawarty w fenolu hydroksyaceton i metanol jako zanieczyszczenie acetonu) i utlenianiu. Reakcje powodujące dezaktywację promotora przedstawione są w dalszej części materiału.

Fragment złoża dezaktywowanego katalizatora, tworzący się w trakcie przebiegu procesu przedstawiony jest na rysunku w postaci warstwy dyfuzyjnej oznakowanej kolorem szarym. Przebieg procesu syntezy bisfenolu A w reaktorze dwustopniowym w drugiej fazie eksploatacji reaktora (ok. 5. miesięcy po jego uruchomieniu) w zasadzie przebiega podobnie. Mieszanina reakcyjna recykulowanego fenolu wzbogacona w aceton wprowadzana jest za pomocą układu dysz wlotowych 1 do złoża reaktora, po czym, po przejściu przez część objętości złoża katalizatora (ok. 40%) wyprowadzana jest poza reaktor za pomocą układu dysz 2 w celu przeprowadzenia międzystrefowej operacji chłodzenia do temperatury ok. 70°C. Schłodzona mieszanina reakcyjna, po wzbogaceniu acetonem jest wprowadzana ponownie do złoża katalitycznego poprzez układ dysz 4, uzyskując kolejny przyrost stężenia BPA o ok. 9%, dzięki czemu całkowity przyrost BPA osiąga wartość ok. 19%.

W końcowym etapie fazy 1. strefa dezaktywacji katalizatora przesuwana się w głąb złoża, osiągając w przypadku reaktora dwustopniowego poziom dysz 2, czego objawem jest osiągnięcie określonych, obniżonych wartości przyrostu BPA (wskaźnikiem powyższego jest radykalne zmniejszenie różnicy temperatur pomiędzy wlotem i wylotem) i selektywności.

Ważnym elementem decydującym o przewodze reaktora dwustopniowego nad konwencjonalnym jednostopniowym, jest możliwość przerwania przebiegu nieefektywnego procesu syntezy w warstwie katalizatora zdezaktywowanego, charakteryzującego się obniżonym przyrostem stężenia BPA oraz niską selektywnością, na skutek wzrostu udziału procesów ubocznych w obszarze zatrutej warstwy katalizatora. Rozpoczęciem realizacji fazy drugiej pracy reaktora jest przerwanie dozowania acetonu do strumienia zasilającego górną strefę reaktora, w wyniku czego wstrzymany zostaje przebieg nieefektywnego procesu syntezy w zdezaktywowanej strefie złoża katalizatora. Jakkolwiek strumień zasilający reaktor, zawierający fenol nadal przepływa przez to złożo, z uwagi na brak drugiego substratu (acetonu) proces syntezy BPA nie zachodzi, zaś nieaktywne złożo katalizatora przez pewien czas działa jeszcze jako separator zanieczyszczeń, szczególnie hydroksyacetonu.

Po przejściu mieszaniny reakcyjnej przez górną strefę złoża katalizatora, strumień ten wzbogacany jest następnie w aceton, po czym kierowany przez dysze 4 do strefy aktywnego złoża katalizatora, znajdującej się pomiędzy poziomem dysz wlotowych 4. oraz poziomem dysz wylotowych produktu 3. W tej strefie dolnej proces ponownie osiąga początkową, wysoką wartość selektywności, tj. ok. 98%.

Z uwagi na wyłączenie z procesu górnej strefy zdezaktywowanego złoża katalizatora, synteza BPA w tym etapie prowadzona jest jednostopniowo więc przyrost stężenia BPA w opisywanym reaktorze jest mniejszy i wynosi na początku fazy 2. maksymalnie ok. 10-11%.

Dla porównania, w przypadku stosowania reaktora konwencjonalnego, z uwagi na brak możliwości wykonania zabiegu ominięcia zatrutej strefy złoża katalizatora, niekorzystny spadek selektywności procesu (nawet poniżej 90%), równocześnie ze spadkiem przyrostu stężenia BPA występuje przez cały okres eksploatacji.

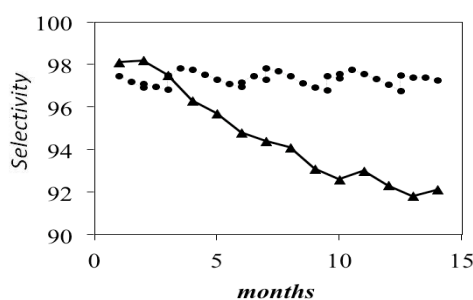
Opracowana i zastosowana konstrukcja reaktora dwustopniowego, zaprezentowana na schemacie umożliwia pełne wykorzystanie możliwości katalizatora oraz utrzymanie wysokiej selektywności w ciągu całego cyklu pracy reaktora, dzięki możliwości kolejnego ominięcia zdezaktywowanej strefy katalizatora powstającej w fazie 2.

W fazie trzeciej (ok. 9 miesięcy po uruchomieniu reaktora) wprowadzana jest zmiana kierunku przepływu mieszaniny reakcyjnej, polegająca na wprowadzeniu jej do dysz na poziomie 3. i odbiorze produktu z dysz 4.. Zabieg ten pozwala ponownie na ograniczenie negatywnego wpływu zdezaktywowanej strefy katalizatora i powrót do wyższych wartości selektywności.

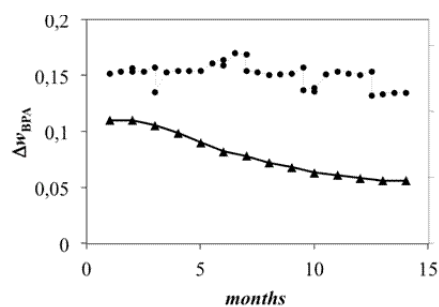
Na rysunkach poniżej przedstawiono porównanie krzywych zmian selektywności i przyrostu stężenia BPA uzyskanych w węzle syntezy składającym się z 4 reaktorów dwustopniowych oraz pojedynczego reaktora konwencjonalnego.

Znamienną cechą węzła syntezy BPA, stanowiącego baterię reaktorów dwustopniowych, wykorzystujących aktywne strefy złoża katalizacyjnego, poprzez ominięcie stref dezaktywowanych, jest bardzo wysoka selektywność w porównaniu z selektywnością uzyskiwaną w układzie pojedynczego reaktora konwencjonalnego, osiągająca średnią wartość 97.3 %.

Podobnie jak w przypadku parametru Δ_{WBPA} , wyniki przeprowadzonych symulacji zobrazowanych przedstawionymi krzywymi wskazują na wystąpienie znacznego efektu stabilizacji wartości selektywności w całym przedziale czasowym cyklu pracy węzła



Porównanie krzywych zmian selektywności procesu syntezy BPA uzyskanych dla węzła syntezy składającego się z 4 reaktorów dwustopniowych (curve 1. -●-) oraz pojedynczego jednostopniowego reaktora konwencjonalnego (curve 2. -▲-)



Porównanie charakterystyk pracy węzła syntezy BPA składającego się z 4 innowacyjnych reaktorów dwustopniowych pracujących równolegle oraz przesuniętych w fazie (curve 1. -●-) oraz pojedynczego jednostopniowego reaktora zbiornikowego (curve 2. -▲-)

Dokładniejszy opis sposobu eksploatacji baterii czterech równoległych reaktorów dwustrefowych przedstawiony jest w cytowanym na wstępie artykule opublikowanym w *Chemical Engineering Research and Design*.

CHERD 3397 1-11

ARTICLE IN PRESS

CHEMICAL ENGINEERING RESEARCH AND DESIGN XXX (2018) XXX-XXX



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Chemical Engineering Research and Design

journal homepage: www.elsevier.com/locate/cherd

ICHEM E

New method of running the bisphenol a synthesis process using the set of two-zone reactors

Q1 Arkadiusz Chruściel*, Maciej Kiedik, Wiesław Hreczuch

MEXEO Institute of Technology, 47-225 Kędzierzyn-Koźle, ul. Energetyków 9, Poland

ARTICLE INFO

Article history:

Received 27 March 2018

Received in revised form 5 October 2018

Accepted 16 October 2018

Available online xxx

Keywords:

Bisphenol A

Ion-exchange catalyst

Promoted catalyst

Heterogeneous catalysis

Dimethylthiazolidine

ABSTRACT

The paper presents a new development concept for the bisphenol A synthesis process with use of the innovative two-zone reactors, packed with promoted ion exchange resin catalyst. The operating characteristics of the two-zone reactor have been described using a realistic mathematical model.

Empirical studies supporting the modelling calculations were conducted using a pilot reactor similar to the industrial case, utilizing real-life reaction mixtures obtained from industrial BPA synthesis plant.

An acceptable model accuracy measured by correlation coefficient (0.926) and the linear regression coefficient (0.99) was obtained. The comparative studies have been performed with the use of the subject innovative two-zone reactor and the reference "conventional" single-stage one.

The two of 14-month production cycles of the synthesis unit utilising two-zone reactors and a single stage one have been described in detail.

In the case of a BPA synthesis process unit built around a two-zone reactor, it was possible to obtain significantly higher values both for increase of a BPA mass fraction ($\Delta w_{BPA} = 0.171$) and for selectivity ($S_{BPA} = 97.3\%$) when compared with the synthesis process based on a single-stage reactor. It is also possible to achieve and maintain high stability of the above-mentioned parameters in the course of a production cycle.

© 2018 Published by Elsevier B.V. on behalf of Institution of Chemical Engineers.