



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2014 00843**

(22) Data de depozit: **10/11/2014**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **29/01/2021** BOPI nr. **1/2021**

(41) Data publicării cererii:
30/05/2016 BOPI nr. **5/2016**

(73) Titular:
• **CRISTESCU ION, STR. SPIRU HARET
NR. 1, ROMAN, NT, RO**

(72) Inventatori:
• **CRISTESCU ION, STR. SPIRU HARET
NR. 1, ROMAN, NT, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**RO 110817 B1; RO 116349 B1;
RO 116350 B1**

(54) **REACTOR CATALITIC DE ESTERIFICARE**



RO 131161 B1

1 Invenția se referă la un reactor catalitic pentru esterificare de tip sistem omogen cu
recirculare continuă a masei de reacție destinat producției esterilor organo-fosforici
3 extractanți organici acizi sau neutri. Sunt cunoscute aparate chimice cu agitare continuă a
masei de reacție pentru realizarea reacțiilor chimice de esterificare a acizilor organici și
5 anorganici cu alcoolii și obținerea esterilor organici respectiv esterilor anorganici cu diferite
utilizări. Sunt cunoscute aparate chimice cu schimbătoare de căldură tip serpentine sau
7 manta pentru reacții chimice endoterme și mărirea/creșterea vitezei de reacție.

Brevetul **RO110817 B1** se referă la o instalație pentru esterificare constituită dintr-un
9 reactor prevăzut cu manta și/sau serpentină de încălzire/răcire, cu agitare care este conectat
cu un condensator de reflux, un decantor de separare din care amestecul de alcool și eter
11 separat este recirculat. În reactor, există de asemenea 2 coloane de separare pentru
purificarea avansată a esterului. Drept catalizator al reacției de esterificare este utilizat un
13 amestec de acid fosforic cu acid boric. Brevetul **RO 116349 B1** se referă, de asemenea, la
un reactor de saponificare format dintr-un bloc paralelipipedic care are un compartiment
15 cilindric de hidroliză și un compartiment cilindric de vaporizare în vid a apei și glicerinei, un
compartiment de condensare a vaporilor de apă și glicerină.

Din **RO116350 B1** este cunoscut un reactor catalitic pentru obținerea glucozei care
este format dintr-un bloc paralelipipedic care are un compartiment de hidroliză și un compar-
19 timet cilindric de vaporizare în vid a soluției de catalizator acid.

Principalele dezavantaje ale aparatelor cunoscute:

21 - randamente chimice reduse în reacțiile de esterificare cu echilibru și în absența
catalizatorilor;

23 - separarea dificilă a esterilor produși de reacție și la un grad de puritate redus;
- transfer termic cu viteză redusă în cazul reacțiilor endoterme.

25 Scopul invenției este producția performantă a tributil fosfatului (TBP) extractant orga-
nic pentru compușii azotați izotopici ai uraniului și plutoniului în tehnologia de reprocesare
27 a combustibililor CANDU iradiați (C.B.I: A/2013/00272).

Problema tehnică este dimensionarea, proiectarea și construcția unui reactor catalitic
29 de esterificare a 1-butanol cu acid fosforic în prezența de catalizator acid sulfuric în concen-
trație 3...6% față de butanol și a oxitriclorurii de fosfor cu 1-butanol, în proces semicontinuu
31 prin recircularea masei de reacție.

Reactor catalitic de esterificare este format dintr-un modul catalitic de esterificare E
33 care comunică cu un separator gravitațional al masei de reacție 6, o coloană de distilare
fracționată în vid a apei de reacție 7 și un condensator vapori de apă și vidare 8.

35 Se dă în continuare un exemplu de realizare a reactorului catalitic de esterificare în
legătură cu fig. 1...3 care reprezintă:

37 - fig. 1, vedere în secțiune longitudinală a reactorului catalitic de esterificare;

39 - fig. 2, vedere în secțiune transversală a blocului reactor 1 și separatorului
gravitațional 6;

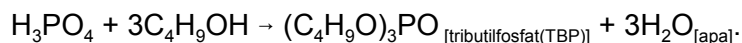
41 - fig. 3, vedere în secțiune longitudinală și transversală a rotorului de recirculare a
masei de reacție 2. Acest modul catalitic de esterificare **E** este format dintr-un bloc reactor
cilindric vertical **1** din oțel inoxidabil cu schimbător de căldură/manta pentru încălzirea masei
43 de reacție la temperatura de proces cu ajutorul unui agent termic (etilen glicol p.f. 192,5°C
sau glicerină p.f. 290°C) în recirculație și posedă la partea superioară conducta de alimentare
45 reactivi cu robinet/vană **1a**, conducta de evacuare a vaporilor de apă cu robinet **1b**, 16 țevi
cilindrice verticale schimbătoare de căldura **1c** pentru încălzirea masei de reacție, poziționate
47 sub unghi de 45 grade în interiorul blocului reactor **1**, și la partea inferioară posedă conductă

RO 131161 B1

de evacuare a masei de reacție cu robinet/vană **1d** din blocul **1** în separatorul gravitațional **6**. În acest bloc reactor **1** este asamblat demontabil pe rulmenți axiali și radiali un rotor de recirculare a masei de reacție ascendent-descendent **2** din oțel inoxidabil format dintr-un ax rotativ vertical tubular **2a** pe care sunt asamblate nedemontabil pe circumferința axului sub unghiuri de 30...45° grade 8...12 palete radiale **2b** înclinate ascendent la 30° față de orizontală pentru pomparea ascendentă a masei de reacție precum și **4** palete verticale dreptunghiulare **2c** asamblate nedemontabil și radial sub unghi de 90° pe circumferința axului rotativ **2a** pentru pomparea orizontală și descendentă a masei de reacție în scopul recirculării continue. Acest rotor de recirculare **2** este acționat în rotație la 1200 rot/min de un motor electric **3** prin intermediul unui variator de turație în 6 trepte. În mantaua termică a modulului catalitic de esterificare **E** este asamblat demontabil pe rulmenți radiali și axiali un rotor turbină de recirculare descendent-ascendent a agentului termic **4** din oțel inoxidabil și posedă 8 grupuri a 8...12 palete turbină pe grup și înclinate descendent sub unghi de 30° față de orizontală, rotorul **4** este acționat în mișcarea de rotație de un motor electric **3** prin roți de curele trapezoidale. În mantaua termică a modulului catalitic de esterificare **E** este asamblată demontabil o termorezistență electrică fierbător **5** pentru încălzirea agentului termic și a masei de reacție din blocul reactor **1** prin transfer termic intensiv cu ajutorul țevilor cilindrice verticale schimbătoare de căldura **1c**. Blocul reactor **1** comunică prin conducta cu robinet/vană **1d** cu un separator gravitațional **6** a masei de reacție bifazice cu manta termică de încălzirea comună cu blocul reactor **1** prin circulația intensivă a agentului termic, separatorul **6** este din oțel și posedă un tub de sticlă de nivel cu lichid pentru măsurarea volumului corespunzător al masei de reacție, conducta cu robinet **6a** ce comunică cu condensatorul **8** pentru a efectua vid în separator **6**, conducta cu robinet **6b** pentru a efectua presiune de gaz inert în separator **6** și conducta cu robinet/vană **6c** pentru evacuarea masei de esteri organo-fosforici. Reactorul catalitic de esterificare posedă o coloană de distilare fracționată **7** a apei de reacție respectiv separare a 1-butanolului antrenat, coloana verticală **7** este din oțel inoxidabil și posedă **9** talere perforate **7a** de contactare lichid-vapori și fiecare taler **7a** posedă 300...700 orificii circulare cu diametru 0,006...0,008 metri fiecare orificiu. Reactorul catalitic de esterificare posedă un condensator de vapori de apă și vidare **8** din oțel inoxidabil și este format dintr-un bazin colector **8a** de apă - lichid motor pentru antrenare vapori și condensare, un bazin cilindric vertical, o electropompă **8b** pentru recirculare apă-lichid motor prin conducta verticală ascendentă **8c** de refulare/pompare apă în camera de amestec lichid-vapori cu ajutoraj/injector **8d** și comunică cu ejector cilindru-conic vertical **8e** pentru curgere descendentă sub presiune în bazin **8a** pentru a efectua vid (depresiune) în blocul reactor **1**, separatorul **6** și coloana **7**, prin recirculare. Se încarcă mantaua blocului reactor **1** și separatorului **6** cu agent termic lichid termostabil (etilen glicol p.f. 192,5°C...197,8°C, $\rho = 1115,5 \text{ kg/m}^3$, punct de inflamabilitate 110°C) la 80...90% din volumul geometric al mantalei și țevilor schimbătoare **1c** și se presurizează agentul termic cu gaz inert (azot molecular gazos) la presiunea de 2 atmosfere. Se încarcă bazinul colector **8a** cu apă lichidă la 50% din volumul geometric al bazinului. Se cuplează termorezistența electrică **5** la rețeaua de curent alternativ (220 V), se pornește motorul electric **3** și intră în funcțiune rotorul **2** și rotorul turbină **4**, are loc încălzirea continuă a agentului termic la temperatura de proces (90...100°C) și recircularea continuă descendentă-ascendentă prin mantaua separator **6** și țevile schimbătoare **1c**. Se deschid robinetele/vanele conductelor **6a**, **1b**, se pornește electropompa **8b** de recirculație apă-lichid motor din bazin **8a** prin conducta **8c**, camera de amestec **8d**, ejectorul cilindru-conic **8e** în bazin **8a** și recirculație continuă, se

RO 131161 B1

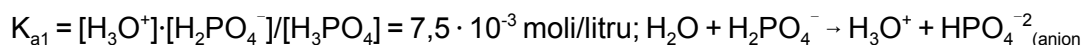
1 elimină aerul și se efectuează vid în blocul reactor 1, coloana 7 și separatorul 6 unde con-
 ductele cu robineti 6b, 6c sunt închise. Se deschide vana conductei blocului reactor 1 și sunt
 3 aspirați reactanții 1-butanol lichid (C_4H_9OH ; $M = 74 \text{ kg/kmol}$, p.f. 118°C , $\rho = 810 \text{ kg/m}^3$), acid
 fosforic granulat și anhidru (H_3PO_4 $M = 98 \text{ kg/kmol}$, p.t. $42,3^\circ\text{C}$, p.f. 250°C , $\rho = 1880 \text{ kg/m}^3$)
 5 la un raport molar inițial acid fosforic-butanol $R_{AB} > 2/3$. Este aspirat catalizatorul acid sulfuric
 lichid (H_2SO_4 98%) în masa corespunzătoare concentrației de 3...6% raportată la masa de
 7 1-butanol. Se închide conducta cu robinet/vană 1a, are loc omogenizarea masei de reacție
 prin recirculare ascendentă-descendentă efectuată de rotorul de recirculație 2, topirea
 9 granulelor de acid fosforic la temperatura de proces a reacției de esterificare $90...100^\circ\text{C}$
 conform ecuațiilor chimice cu echilibru:



Mecanism reacție de esterificare.

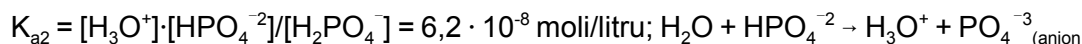
13 1. Ionizare acid: $H_2SO_4 + H_2O \rightarrow H_3O^+$ (hidroniu) + HSO_4^- (anion sulfat acid) $H_2O + H_3PO_4 \rightarrow H_3O^+$
 + $H_2PO_4^-$ (anion fosfat diacid)

15 Constanta de aciditate:



17 fosfat monoacid)

Constanta de aciditate:



fosfat neutru)

21 Constanta de aciditate:



23 2. Protonare 1 butanol: $H_3O^+ + HO-H_9C_4 \rightarrow H_2O^+ - H_9C_4 + H_2O$

25 3. Substituție nucleofilă: $H_2PO_4^- + H_2O^+ - H_9C_4 \rightarrow (C_4H_9O)H_2PO_3$ (ester butil fosforic diacid) +
 H_2O ; $HPO_4^{2-} + 2H_2O^+ - H_9C_4 \rightarrow (C_4H_9O)_2 HPO_2$ (ester dibutil fosforic acid) + $2H_2O$;
 $PO_4^{3-} + 3H_2O^+ - H_9C_4 \rightarrow (C_4H_9O)_3PO$ (tributil fosfat neutru) + $3H_2O$

27 $[H_3PO_4]$, $[H_2PO_4^-]$, $[HPO_4^{2-}]$, $[PO_4^{3-}]$, $[H_3O^+]$ - concentrații molare ale acidului fosforic,
 anion fosfat diacid, anion fosfat monoacid, anion fosfat neutru, hidroniu (moli/litru). În cazul
 29 reactantului limitativ 1-butanol(acid fosforic în exces) viteza reacției de esterificare cu
 echilibru $[V_R(\text{kmoli/m}^3 \cdot \text{s})]$, se determină conform ecuației dimensionale: $V_R = K_d \cdot C_{AF} \cdot C_B^3 -$
 31 $-K_i \cdot C_{TBP} \cdot C_A^3$.

C_{AF} - concentrația molară de acid fosforic reactant în masa de reacție la un anumit
 33 moment de timp (kmoli/m^3); C_B - concentrația molară 1-butanol reactant limitativ în masa de
 reacție la momentul de timp dat (kmoli/m^3); C_{TBP} - concentrația molară de tributilfosfat (TBP)
 35 produs ester organo-fosforic neutru în masa de reacție la momentul de timp dat (kmoli/m^3);
 C_A - concentrația molară a apei produs de reacție la un anumit moment de timp (kmoli/m^3);
 37 K_d , K_i - constante cinetice de viteză, respectiv a reacției directe (esterificare) și a reacției
 opuse (hidroliza)($\text{m}^3/\text{kmoli} \cdot \text{s}$).

39 La echilibru chimic: $V_R = 0 \rightarrow K_d \cdot C_{AF} \cdot C_B^3 = K_i \cdot C_{TBP} \cdot C_A^3$; Constanta de echilibru:
 $K = [(C_{TBP} \cdot C_A^3)/(C_{AF} \cdot C_B^3)] = (K_d/K_i)$. Conversia $[X_B]$ a reactantului limitativ 1-butanol:
 41 $X_B = [(C_{BO} - C_B)/C_{BO}]$ ($C_{BO} - C_B = C_{BO} \cdot X_B$; C_{BO} - concentrația molară 1-butanol la momentul
 inițial ($t = 0$)(kmoli/m^3). La avans constant elementar al reacției, sunt valabile ecuațiile
 43 dimensionale: $(C_{AFO} - C_{AF}) = [(C_{BO} - C_B)/3] = C_{TBP} = (C_A/3)$; C_{AFO} - concentrația molară inițială
 a acidului fosforic în masa de reacție (kmoli/m^3). Sunt remarcabile ecuațiile dimensionale:
 45 $C_B = C_{BO} \cdot (1 - X_B)$; $C_{AF} = C_{BO}[(C_{AFO}/C_{BO}) - (X_B/3)] = C_{BO}[R_{AB} - (X_B/3)]$; $C_{TBP} = (C_{AO} \cdot X_B)/3$;
 $C_A = C_{AO} \cdot X_B$.

RO 131161 B1

Ecuția vitezei de reacție $[V_R(\text{kmoli}/\text{m}^3 \cdot \text{s})]$ funcție de conversia X_B :	1
$V_R = K_d \cdot C_{\text{BO}}^4 \cdot \{[R_{\text{AB}} - (X_B/3)] \cdot (1 - X_B)^3 - [X_B^4/(3 \cdot K)]\}$. În cazul reactantului limitativ acid fosforic (1-butanol în exces) la un raport molar inițial butanol-acid fosforic $R_{\text{BA}} > 3$, conversia acidului fosforic: $X_A = [(C_{\text{AFO}} - C_{\text{AF}})/C_{\text{AFO}}] \rightarrow C_{\text{AF}} = C_{\text{AFO}} \cdot (1 - X_A)$; $C_B = C_{\text{AFO}} \cdot (R_{\text{BA}} - 3 \cdot X_A)$. La avans constant elementar al reacției: $C_{\text{TBP}} = C_A/3 = C_{\text{AFO}} \cdot X_A$; Sunt valabile ecuațiile dimensionale: $C_{\text{TBP}} = C_{\text{AFO}} \cdot X_A$; $C_A = 3 \cdot C_{\text{AFO}} \cdot X_A$; Ecuția vitezei de reacție $[V_R(\text{kmoli}/\text{m}^3 \cdot \text{s})]$ funcție de conversia X_A : $V_R = K_d \cdot C_{\text{AFO}}^4 \cdot [(1 - X_A) \cdot (R_{\text{BA}} - 3 \cdot X_A)^3 - (27/K) \cdot X_A^4]$.	3 5 7
Deplasarea echilibrului chimic pentru realizarea unei conversii maxime apropiată de conversiile de echilibru (X_{Be} , X_{Ae}) se efectuează prin:	9
- creșterea concentrației molare de acid fosforic reactant nevolatil la temperatura de proces respectiv un raport molar inițial $R_{\text{AB}} > 2/3$;	11
- creșterea concentrației molare 1-butanol la temperatura de proces respectiv un raport molar inițial $R_{\text{BA}} > 3$;	13
- vaporizarea totală a apei de reacție și condensarea vaporilor;	15
- dizolvarea esterului organo-fosforic TBP neionic într-un solvent organic hidrocarbonat respectiv kerosen/dodecan ($\text{C}_{12}\text{H}_{26}$ p.f. $214,5^\circ\text{C}$, $\rho = 749 \text{ kg}/\text{m}^3$) pentru a bloca total hidroliza parțială a esterului TBP. Ecuțiile diferențiale dimensionale caracteristice ale reactorului: $(dX_B/dt) = [V_R(X_B, T)/C_{\text{BO}}]$; $(dX_A/dt) = [V_R(X_A, T)/C_{\text{AO}}]$; d/dt - operator derivată în raport cu timpul (s^{-1}). Durata nominală a masei de reacție [timp $t(\text{s})$] în bloc reactor 1 , se determină conform ecuației integrale caracteristice a reactorului: $t = C_{\text{AO}} \cdot \int_0^{X_A} [dX_A/V_R(X_A)] = C_{\text{BO}} \cdot \int_0^{X_B} [dX_B/V_R(X_B)]$. Vaporii de apă și vaporii de 1-butanol nereacționat cu volatilitate mai mică, urcă ascendent prin conducta 1b , talerele 7a ale coloanei de distilare fracționată 7 și în camera de amestec 8d sunt aspirați de lichidul motor apă rece și condensați în bazinul colector 8a , excedentul de apă fiind eliminat din bazinul 8a printr-o conductă de evacuare la umplerea acestuia. Vaporii de 1-butanol cu volatilitate mai mică sunt condensați pe talerele 7a și recirculați în masa de reacție din blocul reactor 1 sub formă de reflux descendent lichid. Puterea termică activă $[P_t(\text{W})]$ prin efectul electro-caloric al termorezistenței electrice fierbătoare 5 , se determină conform ecuațiilor dimensionale: $P_t = U \cdot I \cdot \cos \phi = R \cdot I^2 \cdot \cos \phi = D_{\text{ac}} \cdot C_{\text{pa}} \cdot \Delta T = D_{\text{ac}} \cdot C_{\text{pa}} \cdot (T_f - T_i)$; $\cos \phi$ - cosinusul unghiului de defazaj ϕ în puterea activă respectiv factor de putere. U - tensiunea electrică de rețea (V); I - intensitatea curentului electric alternativ (A); R - rezistența electrică a materialului (nichelina, constantan) (Ω), ce se determină conform ecuației dimensionale: $R = [(r \cdot l)/A]$; r - rezistivitatea electrică a materialului termorezistenței 5 ($\Omega \cdot \text{m}$); l - lungimea termorezistenței (m); A - aria secțiunii transversale a termorezistenței și pentru secțiunea circulară $A = [(\pi/4) \cdot d^2]$; d - diametrul materialului termorezistenței (m). D_{ac} - debit masă agent termic pompat de rotor turbina 4 (kg/s); C_{pa} - căldura specifică medie a agentului termic ($\text{J}/\text{kg} \cdot ^\circ\text{C}$); $\Delta T = (T_f - T_i)$ - diferența de temperatură ($^\circ\text{C}$); T_f - temperatura finală a agentului termic ($^\circ\text{C}$); T_i - temperatura inițială a agentului termic ($^\circ\text{C}$). Lungimea termorezistenței l (m), se determină conform ecuației dimensionale: $l = [(R \cdot A)/r] = (A/r) \cdot [D_{\text{ac}} \cdot C_{\text{pa}} \cdot (T_f - T_i)] / (I^2 \cdot \cos \phi)$ Timpul de încălzirea t (s) a agentului termic la temperatura finală ($T_f = 100^\circ\text{C}$), se determină conform ecuației dimensionale: $t = [m_{\text{ac}} \cdot C_{\text{pa}} \cdot (T_f - T_i)] / (R \cdot I^2)$; m_{ac} - masa de agent termic în recirculație (kg). Debitul caloric total cedat $[Q_T(\text{W})]$ se determină conform ecuației dimensionale: $Q_T = (Q_R + Q_S + Q_P) = [D_{\text{ac}} \cdot C_{\text{pa}} \cdot (T_f - T_i)] = [(K_T \cdot A_T \cdot \Delta T_m) + Q_S + Q_P]$; Q_P - debit caloric pierdut în mediul înconjurător (W), ce se determină conform ecuației dimensionale: $Q_P = \alpha_m \cdot A_p \cdot (T_f - T_m)$; α_m - coeficient parțial de transfer termic de partea mediului aer atmosferic ($\text{W}/\text{m}^2 \cdot ^\circ\text{C}$); T_m - temperatura mediului înconjurător aer atmosferic ($\text{W}/\text{m}^2 \cdot ^\circ\text{C}$); A_p - aria exterioară a peretelui modulului esterificator E (m^2); Q_R - debit caloric cedat masei de reacție (W), ce se determină conform ecuației	17 19 21 23 25 27 29 31 33 35 37 39 41 43 45 47

RO 131161 B1

1 dimensionale: $Q_R = K_T \cdot A_T \cdot \Delta T_m$; K_T - coeficient total de transfer termic de la agentul termic
la masa de reacție ($W/m^2 \cdot ^\circ C$); A_T - aria de transfer termic aferentă mantalei blocului reactor
3 **1** și țevilor schimbătoare de căldură **1c** (m^2); ΔT_m - diferența medie de temperatură a masei
de reacție ($^\circ C$). În cazul recirculației intensive a agentului termic $\Delta T_m = (T_f - T_p)$; T_p - tempe-
5 ratura de proces ($^\circ C$). Q_s - debit caloric cedat masei de reacție (W) din separator **6**, ce se
determină conform ecuației dimensionale: $Q_s = K_T \cdot A_{ts} \cdot \Delta T_m$; A_{ts} - aria de transfer termic
7 aferentă mantalei separatorului gravitațional **6** (m^2). Coeficientul total de transfer termic [K_T],
se determină conform ecuației dimensionale: $K_T = 1/[(1/\alpha_1) + (\delta/\lambda) + (1/\alpha_2)]$ α_1 - coeficient
9 parțial de transfer termic de la agent termic la pereții metalici (manta și țevi schimbătoare)
($W/m^2 \cdot ^\circ C$); δ - grosimea pereților metalici (manta și țevi schimbătoare) (m); λ - conductivi-
11 tatea termică a pereților metalici ($W/m \cdot ^\circ C$); α_2 - coeficient parțial de transfer termic de la
pereții metalici la masa de reacție din bloc reactor **1**, separator **6** ($W/m^2 \cdot ^\circ C$). Ecuația diferen-
13 țială dimensională de bilanț caloric a reactorului pentru proces chimic endoterm: $(dT/dt) =$
 $= [Q_T / (m_{ac} \cdot C_{pa})] - [(\Delta H_{RT} \cdot V_R) / (\rho \cdot C_{pa})]$; dT/dt - derivata temperaturii T ($^\circ C$) în raport cu timpul
15 t (s); m_{ac} - masa agentului termic (kg); ΔH_{RT} - variația entalpie în cazul echilibrului chimic de
reacție ($kJ/kmol$) ce se determină conform ecuației dimensionale: $\Delta H_{RT} = \Delta H_{RT}^\circ + R_g \cdot T \cdot \ln$
17 K ; ΔH_{RT}° - variația entalpie standard de reacție ($kJ/kmol$) ce se determină conform ecuației
dimensionale: $\Delta H_{RT}^\circ = (3 \cdot H_{fA}^\circ + H_{fTBP}^\circ) - (3 \cdot H_{fB}^\circ + H_{fAF}^\circ)$; H_{fA}° , H_{fTBP}° , H_{fB}° , H_{fAF}° - entalpii
19 standard de formare pentru apă, tributilfosfat, 1-butanol, acid fosforic ($kJ/kmol$) (constante
termochimice); R_g - constanta universală a gazelor perfecte ($kJ/kmol \cdot ^\circ K$); T - temperatura
21 absolută a masei de reacție ($^\circ K$); \ln - funcția logaritmică naturală; K - constanta de echilibru;
 ρ - densitatea medie a masei de reacție (kg/m^3); C_{pa} - căldura specifică medie a masei de
23 reacție ($kJ/kg \cdot ^\circ C$). În cazul reacției departe de echilibru chimic, variația entalpie
[ΔH_{RT} ($kJ/kmol$)], se determină conform ecuației dimensionale integrale: $\Delta H_{RT} = \Delta H_{RT}^\circ + \int_{T_i}^{T_p}$
25 $(\Delta C_p \cdot dT)$; T_i , T_p - temperatura inițială a masei de reacție (T_i), temperatura de proces (T_p)
($^\circ K$); ΔC_p - variația capacităților calorice molare ale reactanților și produșilor ($kJ/kmol \cdot ^\circ K$),
27 capacități dependente de temperatură și variația ΔC_p se determină conform ecuației
dimensionale: $\Delta C_p = (3 \cdot C_{pA} + C_{pTBP}) - (3 \cdot C_{pB} + C_{pAF})$.
29 C_{pA} , C_{pTBP} , C_{pB} , C_{pAF} - capacități calorice molare pentru apă, tributilfosfat, 1-butanol,
acid fosforic ($kJ/kmol \cdot ^\circ K$). În proces izoterm ($dT/dt = 0$) se determină debitul caloric total
31 [Q_R (W)] necesar procesului chimic, conform ecuației dimensionale: $Q_T = [(m_{ac} \cdot C_{pa}) / (\rho \cdot C_{pm})] \cdot$
 $\Delta H_{RT} \cdot V_R$; C_{pm} - căldura specifică medie a masei de reacție ($kJ/kg \cdot ^\circ C$); V_R - viteza de reacție
33 ($kmol/m^3 \cdot s$). În cazul procesului chimic cu reactant trichlorura de fosfor lichidă ($POCl_3$,
 $M = 153,5$ $kg/kmol$, $\rho = 1510$ kg/m^3 , p.t. $2^\circ C$, p.f. $107,5^\circ C$) conform ecuației chimice:
35 $POCl_3$ (oxitriclorura de fosfor) + $3C_4H_9OH$ (1-butanol) \rightarrow $(C_4H_9O)_3PO$ (tributilfosfat) + $3HCl$ (acid clorhidric).
Produsul de reacție acid clorhidric gazos este aspirat prin conducta **1b**, talerele **7a**, camera
37 de amestec **8d** și condensat în apa bazinului colector **8a**. Soluția de acid clorhidric fiind
recirculată are loc o creștere a concentrației HCl la 32...34% și evacuarea periodică din
39 bazinul **8a**. Raportul molar inițial [R_{OB}] oxitriclorura de fosfor-butanol: $R_{OB} = 2/3$. La expirarea
duratei nominale de staționare a masei de reacție în modul reactor **1**, se deschide conducta
41 cu robinet **1a** și este aspirat solvenul inert dodecan (kerosen) pentru dizolvarea tributilfosfat
(TBP) prin recircularea intensivă a masei de reacție și obținerea concentrației 30...40% TBP
43 în kerosen. Masa de kerosen [m_K (kg)] necesară dizolvării TBP, se determină conform
ecuației dimensionale: $m_K = m_{TBP} \cdot [(1/X_{TBP}) - 1]$ m_{TBP} - masa de tributilfosfat în masa de reac-
45 tie (kg); X_{TBP} - fracția de masă a TBP în masa de reacție ($X_{TBP} = 0,3...0,4$). Se închide con-
ducta cu robinet **1a** și la un timp de recirculare a masei de reacție în modul reactor **1**
47 (maximum 0,1 h), se deschide conducta cu robinet/vana **1d** și masa de reacție este aspirată

RO 131161 B1

În separatorul gravitațional **6** datorită deepresiunii (vid). Se închide conducta cu robinet **1d** și conducta cu robinet **6a** și are loc separarea fazei organice (kerosen și TBP) cu densitatea mai mică (strat superior), stratul inferior fiind format din acid fosforic în exces, acid sulfuric catalizator și 1-butanol nereacționat, cu densitatea mare la nivelul mantalei termice a separatorului **6**, se deschide conducta cu robinet **6b** și se introduce gaz inert la presiune (azot molecular gazos) în separator **6**, deasupra fazei organice la presiune de maximum 2 atmosfere. Se deschide conducta cu robinet **1d** și masa de acid fosforic și catalizator acid sulfuric este aspirată în modulul reactor **1** pentru procesare la un raport molar $R_{AB} = 2/3$. Transferul masei de acizi fiind vizualizat pe sticla de nivel, se închide conducta cu robinet **1d**, se deschide conducta cu robinet/vana **6c** și masa fazei organice TBP în kerosen este evacuată în exteriorul reactorului fiind utilizată direct în tehnologia de reprocesare a combustibililor nucleari CANDU iradiați. Date fizico-chimice constante pentru tributilfosfat: densitatea $\rho = 972,7 \text{ kg/m}^3$, p.f. 289°C , masa molară $M = 266 \text{ kg/kmol}$. Prin aplicarea invenției se realizează următoarele avantaje: - creșterea gradului de transformare 1-butanol în ester organo-fosforic (TBP) respectiv conversia mai mare de 0,85; reactorul catalitic esterificator realizează un consum specific material ca indicator tehnico-economic 0,92 kg butanol/kg tributilfosfat; gradul de transformare respectiv conversia este mai mare în cazul utilizării oxidului de fosfor ca reactant respectiv conversia mai mare de 0,9; stabilitate funcțională, reactorul catalitic esterificator poate fi automatizat complet și poate fi utilizat și pentru producția altor esteri organici respectiv esteri anorganici; esterul organofosforic neutru respectiv tributilfosfat-produs strategic este utilizat și la separarea zirconului, hafniului, lantanidelor, ferului, din minereuri cu concentrație mică în aceste metale.

RO 131161 B1

Revendicări

1. Reactor catalitic de esterificare, **caracterizat prin aceea că**, este format dintr-un modul catalitic de esterificare (**E**) care comunică cu un separator gravitațional pentru masa de reacție (**6**), o coloană de distilare fracționată în vid a apei de reacție (**7**) și un condensator de vapori de apă și vidare (**8**).

2. Reactor catalitic de esterificare, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, modulul catalitic de esterificare (**E**) este format dintr-un bloc reactor (**1**) cilindric vertical cu schimbător de caldură/manta pentru încălzirea masei de reacție la temperatura de proces cu ajutorul unui agent termic care se recirculă și posedă la partea superioară conducta de alimentare cu reactivi cu robinet/vană (**1a**), conducta de evacuare a vaporilor de apă, acidului clorhidric cu robinet (**1b**), 16 țevi cilindrice verticale schimbătoare de căldură (**1c**) pentru încălzirea masei de reacție poziționate sub unghi de 45° în interiorul blocului reactor (**1**) și la partea inferioară posedă conducta de evacuare a masei de reacție cu robinet/vană (**1d**) din blocul reactor (**1**) în separatorul gravitațional (**6**).

3. Reactor catalitic de esterificare, conform revendicărilor 1 și 2, **caracterizat prin aceea că**, în blocul reactor (**1**) este asamblat demontabil un rotor de recirculare ascendentă-descendentă a masei de reacție (**2**) format dintr-un ax rotativ vertical tubular (**2a**) pe care sunt asamblate nedemontabil pe circumferința axului sub unghiuri de 30...45 grade, 8...12 palete radiale (**2b**) înclinate ascendent la 30° față de orizontală pentru pomparea ascendentă a masei de reacție și 4 palete verticale dreptunghiulare și radiale (**2c**) asamblate nedemontabil sub unghi de 90° pe circumferința axului rotativ (**2a**) pentru pomparea orizontală și descendentă a masei de reacție în scopul recirculării continue și acest rotor de recirculație (**2**) este acționat în rotație de un ansamblu de mijloace tehnice (**3**).

4. Reactor catalitic de esterificare, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, în mantaua termică a modulului catalitic de esterificare (**E**) este asamblat demontabil un rotor turbină de recirculare descendentă-ascendentă (**4**) a agentului termic și posedă 8 grupuri a 8...12 palete turbină pe grup înclinate descendent sub unghi de 30° în raport cu orizontala, rotorul (**4**) fiind acționat în rotație de ansamblu de mijloace tehnice (**3**) și în continuare, în această manta termică a modulului (**E**) este asamblată demontabil o termorezistență electrică fierbătoare (**5**) mijloc tehnic pentru încălzirea agentului termic și a masei de reacție din blocul reactor (**1**) prin transfer termic intensiv cu ajutorul țevilor schimbătoare de căldură (**1c**).

5. Reactor catalitic de esterificare, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, separatorul gravitațional (**6**) al masei de reacție bifazice cu manta termică de încălzire comună cu blocul reactor (**1**) este prevăzut cu un mijloc tehnic pentru măsurarea volumului corespunzător masei de reacție, conducta cu robinet (**6a**) ce comunică cu condensatorul (**8**) pentru a efectua vid în separatorul (**6**), conducta cu robinet (**6b**) pentru a efectua presiune de gaz inert în separatorul (**6**), conducta cu robinet/vană (**6c**) pentru evacuarea masei de ester organo-fosforic dizolvat în solvent inert și în continuare, reactorul catalitic de esterificare este prevăzut cu o coloană de distilare fracționată (**7**) verticala de separare a apei de reacție ce comunică cu condensatorul (**8**) și conține 9 talere perforate (**7a**) de contactare lichid-vapori și fiecare taler (**7a**) posedă 300...700 orificii circulare de contactare.

RO 131161 B1

6. Reactor catalitic de esterificare, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea** 1
că, condensatorul de vapori și vidare (**8**) este format dintr-un bazin colector (**8a**) cilindric ver- 3
tical cu apă-lichid motor pentru antrenarea vaporilor și condensare prin răcire, o electro-
pomă (**8b**) mijloc tehnic de recirculare lichid motor prin conducta verticală ascendentă (**8c**)
de refulare/pompare lichid motor în camera de amestec lichid-vapori cu ajutor/injector (**8d**) 5
și comunică cu un ejector cilindro-conic (**8c**) pentru curgere descendentă sub presiune
dinamică în bazin (**8a**) pentru a efectua vid/depresiune în blocul reactor (**1**), separatorul (**6**) 7
și coloana (**7**), prin recirculare.

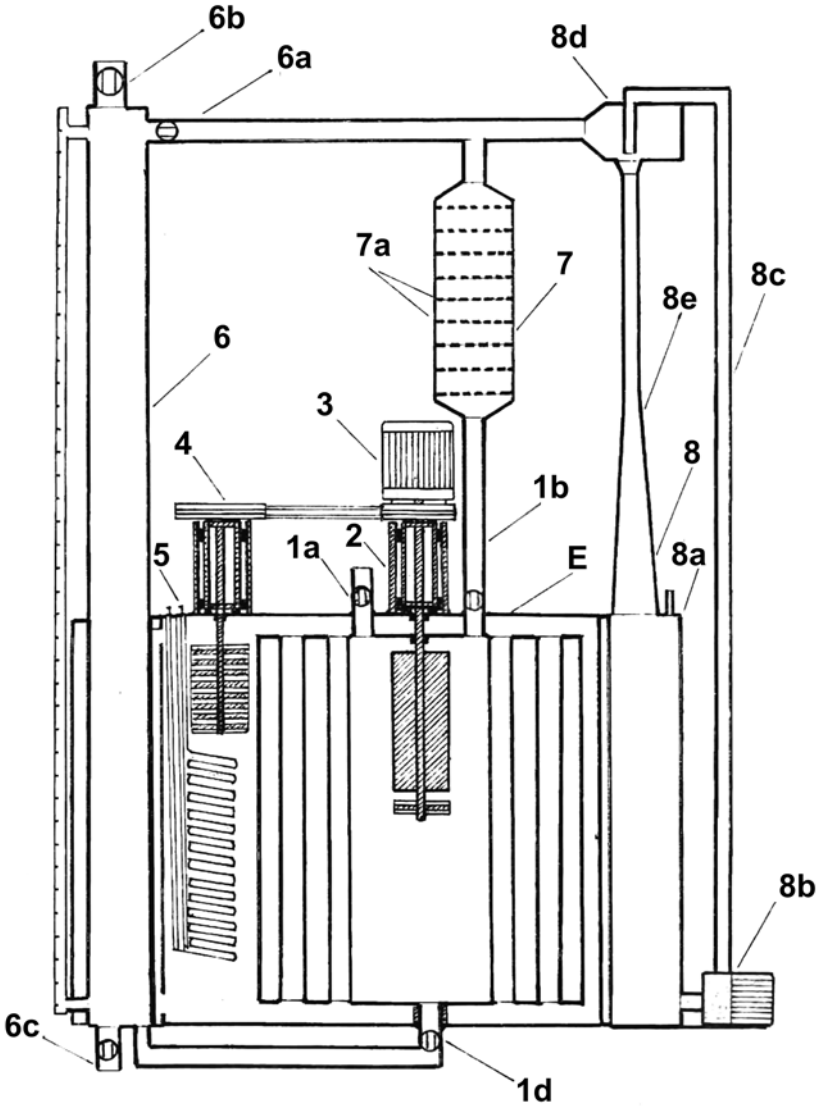


Fig. 1

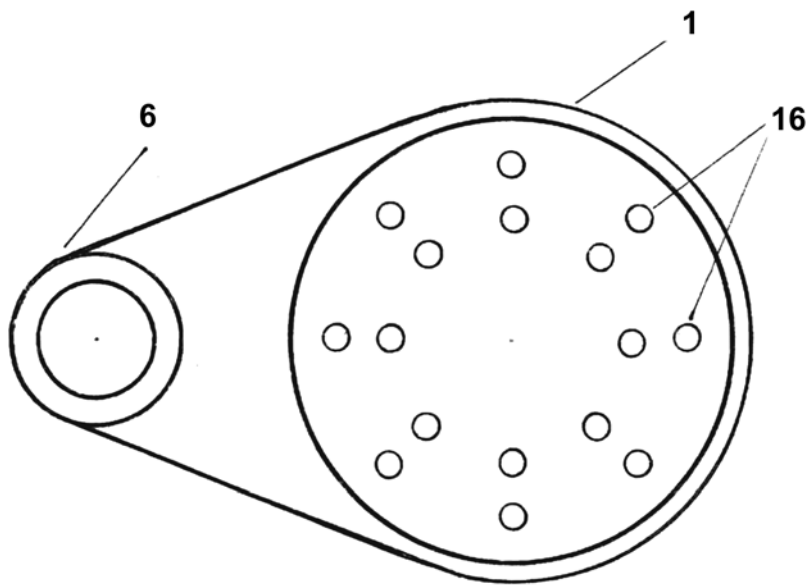


Fig. 2

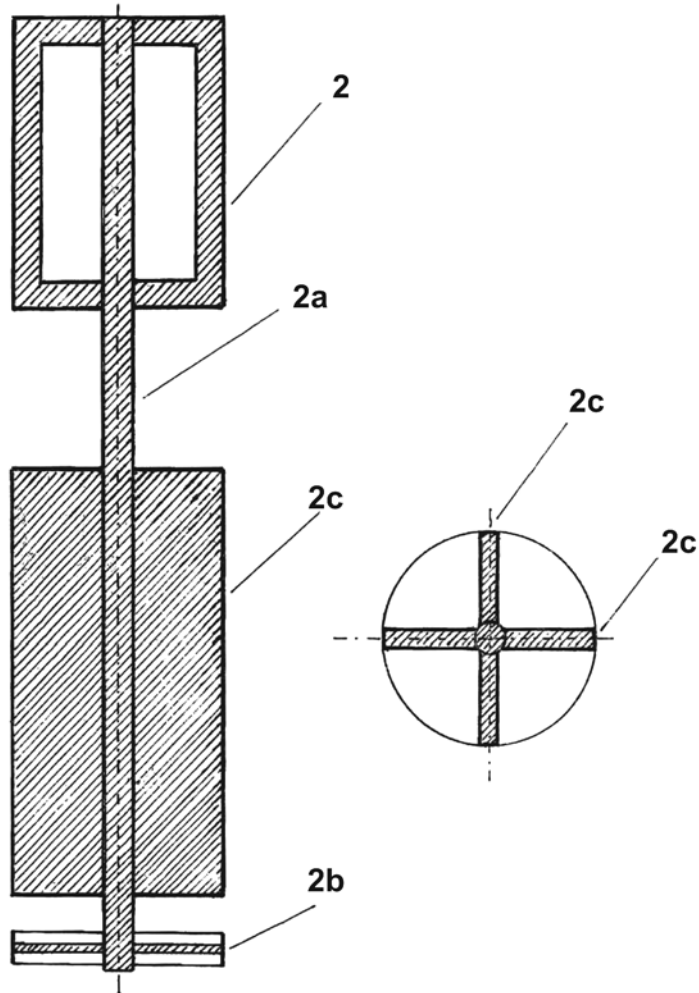


Fig. 3