



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2014 00843

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

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

(71) Solicitant:
• CRISTESCU ION, STR. SPIRU HARET
NR.1, ROMAN, NT, RO

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

(54) REACTOR CATALITIC ESTERIFICATOR

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un reactor catalitic esterificator sistem omogen cu recirculare continuă a masei de reacție, destinat producției esterilor organo- fosforici extractanți organici. Reactorul conform invenției este format dintr-un modul (E) catalitic esterificator, care conține un bloc (1) reactor, în care este asamblat un rotor (2) de recirculație masă de reacție, o manta (4) termică având rotor turbină de recirculație agent caloportor, niște rotoare (2 și 4) acționate în mișcare de rotație de un ansamblu (3) de mijloace tehnice, o termorezistență (5) electrică fierbătoare mijloc termic de încălzire a agentului caloportor, modulul (E) comunicând cu un separator (6) gravitațional al masei de reacție, o coloană (7) de distilare fracționată a apei de reacție și un condensator (8) vapori de apă și vidare.

Revendicări: 6

Figuri: 3

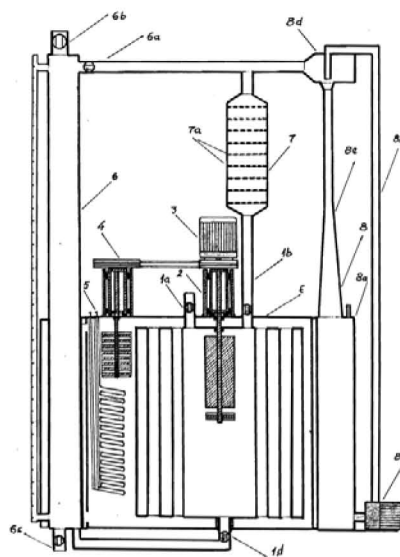
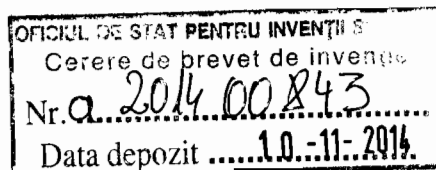


Fig. 1



~~Secret~~

REACTOR CATALITIC ESTERIFICATOR

Inventia se refera la un reactor catalitic esterificator sistem omogen cu recirculare continua a masei de reactie destinat productiei esterilor organo-fosforici extractanti organici acizi sau neutri. Sunt cunoscute aparate chimice cu agitare continua a masei de reactie pentru realizarea reactiilor chimice de esterificare a acizilor organici si anorganici cu alcoolii si obtinerea esterilor organici respectiv esterilor anorganici cu diferite utilizari. Sunt cunoscute aparate chimice cu schimbatoare de caldura tip serpentine sau manta pentru reactii chimice endoterme si marirea/ cresterea vitezei de reactie . Principalele dezavantaje ale aparatelor cunoscute:

- randamente chimice reduse in reactiile de esterificare cu echilibru si in absenta catalizatorilor;
- separarea dificila a esterilor produși de reactie si la un grad de puritate redus;
- transfer termic cu viteza redusa in cazul reactiilor endoterme.

Scopul inventiei este productia performanta a tributului fosfatului (TBP) extractant organic pentru compusii azotati izotopici ai uraniului si plutoniului in tehnologia de reprocesare a combustibililor CANDU iradiati (C.B.I:A/2013/00272).

Problema tehnica este dimensionarea, proiectarea si constructia unui reactor catalitic de esterificare a 1-butanol cu acid fosforic in prezenta de catalizator acid sulfuric in concentratie 3%...6% fata de butanol si a oxitriclorurii de fosfor cu 1-butanol, in proces semicontinuu prin recircularea masei de reactie.

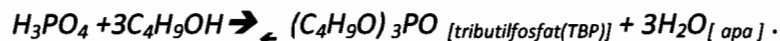
Reactor catalitic esterificator este format din modul catalitic esterificator **E** si comunica cu separator gravitacional masa de reactie **6**, coloana de distilare fractionata in vid a apei de reactie **7** si condensator vapori de apa si vidare **8**. Se da un exemplu de realizare a reactorului catalitic esterificator in legatura cu figurile care reprezinta:

- figura 1: vedere in sectiune longitudinala a reactorului catalitic esterificator;

- figura 2:vedere in sectiune transversala a blocului reactor **1** si separatorului gravitacional **6**;
- figura 3:vedere in sectiune longitudinala si transversala a rotorului de recirculatie masa de reactie **2**. Acest modul catalitic esterificator **E** este format din bloc reactor cilindric vertical **1** din otel inoxidabil cu schimbator de caldura/manta pentru incalzirea masei de reactie la temperatura de proces cu ajutorul unui agent caloportor(etilen glicol p.f.192,5°C sau glicerina p.f.290°C) in recirculatie si poseda la partea superioara conducta de alimentare reactivi cu robinet/vana **1a**,conducta de evacuare vapori de apa cu robinet **1b**, 16 tevi cilindrice verticale schimbatoare de caldura **1c** pentru incalzirea masei de reactie,pozitionate sub unghi de 45 grade in interiorul blocului reactor **1**, si la partea inferioara poseda conducta de evacuare masa de reactie cu robinet/vana **1d** din bloc **1** in separator gravitacional **6**.In acest bloc reactor **1** este asamblat demontabil pe rulmenti axiali si radiali un rotor de recirculatie masa de reactie ascendenta-descendenta **2** din otel inoxidabil format din ax rotativ vertical tubular **2a** pe care sunt asamblate nedemontabil pe circumferinta axului sub unghiuri de 30-45 grade 8-12 palete radiale **2b** inclinate ascendent la 30 grade fata de orizontala pentru pomparea ascendenta a masei de reactie precum si 4 palete verticale dreptunghiulare **2c** asamblate nedemontabil si radial sub unghi de 90 grade pe circumferinta axului rotativ **2a** pentru pomparea orizontala si descendenta a masei de reactie in scopul recircularii continue.Acest rotor de recirculare **2** este actionat in rotatie la 1200 rotatii/minut de un motor electric **3** prin intermediul unui variator de turatie in 6 trepte.In mantaua termica a modulului catalitic esterificator **E** este asamblat demontabil pe rulmenti radiali si axiali un rotor turbina de recirculatie descendent-ascendenta a agentului caloportor **4** din otel inoxidabil si poseda 8 grupuri a 8...12 palete turbina pe grup si inclinate descendent sub unghi de 30 grade fata de orizontala,rotor **4** actionat in miscarea de rotatie de motor electric **3** prin roti de curele trapezoidale.In mantaua termica a modulului catalitic esterificator **E** este asamblata demontabil o termorezistenta electrica fierbator **5** pentru incalzirea agentului caloportor si masei de reactie din bloc reactor **1** prin transfer termic intensiv cu ajutorul tevelor cilindrice verticale schimbatoare de caldura **1c**. Blocul reactor **1** comunica prin conducta cu robinet/vana **1d** cu separator gravitacional **6** a masei de reactie bifazice cu manta termica de incalzirea comuna cu bloc reactor **1** prin circulatia intensiva a agentului caloportor,separator **6** din otel si poseda tub de sticla nivel lichid pentru masurarea volumului corespunzator masei de reactie,conducta cu robinet **6a** ce comunica cu condensator **8** pentru a efectua vid in separator **6**,conducta cu robinet **6b** pentru a efectua presiune de gaz inert in separator **6** si conducta cu robinet/vana **6c** pentru evacuarea masei de esteri organo-fosforici.Reactor catalitic esterificator poseda o coloana de distilare fractionata **7** a apei de reactie respectiv separare de 1-butanol antrenat,coloana verticala **7** din otel inoxidabil si poseda 9 talere perforate **7a** de contactare lichid-vapori si fiecare taler **7a** poseda 300.....700 orificii circulare cu diametru 0,006....0,008 metri fiecare orificiu.Reactor catalitic esterificator poseda un condensator vapori de apa si vidare **8** din otel inoxidabil si este format din bazin colector **8a** de apa – lichid motor pentru antrenare vapori si condensare,bazin cilindric vertical,

Amn

o electropompa **8b** pentru recirculare apa-lichid motor prin conducta verticala ascendenta **8c** de refulare/pompare apa in camera de amestec lichid-vapori cu ajutorul/injector **8d** si comunica cu ejector cilindru-conic vertical **8e** pentru curgere descendenta sub presiune in bazin **8a** pentru a efectua vid(depresiune) in bloc reactor **1**, separator **6** si coloana **7**, prin recirculare. Se incarca mantaua blocului reactor **1** si separatorului **6** cu agent caloportor lichid termostabil(etilen glicol p.f.192,5°C....197,8°C, ρ=1115,5 kg/m³, punct de inflamabilitate 110°C) la 80%....90% din volumul geometric al mantalei si tevilor schimbatoare **1c** si se presurizeaza agentul caloportor cu gaz inert(azot molecular gazos) la presiunea de 2 atmosfere.Se incarca bazinul colector **8a** cu apa lichida la 50% din volumul geometric al bazinului.Se cupleaza termorezistenta electrica **5** la retea de curent alternativ(220 V),se porneste motorul electric **3** si intra in functiune rotorul **2** si rotorul turbina **4**,are loc incalzirea continua a agentului caloportor la temperatura de proces(90°C....100°C) si recircularea continua descendenta-ascendenta prin manta separator **6** si tevil schimbatoare **1c**.Se deschid robinetele/vanele conductelor **6a,1b**,se porneste electropompa **8b** de recirculatie apa-lichid motor din bazin **8a** prin conducta **8c**,camera de amestec **8d**,ejectorul cilindru-conic **8e** in bazin **8a** si recirculatie continua,se elimina aerul si se efectueaza vid in bloc reactor **1**,coloana **7** si separator **6** unde conductele cu robineti **6b,6c** fiind inchise.Se deschide vana conductei **1a** a blocului reactor **1** si sunt aspirati reactantii 1-butanol lichid(C₄H₉OH ; M=74 kg/kmol , p.f.118°C, ρ=810 kg/m³),acid fosforic granulat si anhidru(H₃PO₄ M=98 kg/kmol, p.t.42,3°C, p.f.250°C, ρ=1880 kg/m³) la un raport molar initial acid fosforic-butanol R_{AB} > 2/3. Este aspirat catalizatorul acid sulfuric lichid (H₂SO₄ 98%) in masa corespunzatoare concentratiei de 3%....6% raportata la masa de 1-butanol.Se inchide conducta cu robinet/vana **1a**,are loc omogenizarea masei de reactie prin recirculare ascendenta-descendenta efectuata de rotorul de recirculatie **2**,topirea granulelor de acid fosforic la temperatura de proces a reactiei de esterificare 90°C....100°C conform ecuatiilor chimice cu echilibru:



Mecanism reactie de esterificare. 1. Ionizare acid: $H_2SO_4 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ \text{ (hidroniu)} + HSO_4^- \text{ (anion sulfat acid)}$

$H_2O + H_3PO_4 \rightleftharpoons H_3O^+ + H_2PO_4^- \text{ (anion fosfat diacid)}$. Constanta de aciditate:

$K_{a1} = [H_3O^+].[H_2PO_4^-]/[H_3PO_4] = 7,5 \cdot 10^{-3} \text{ moli/litru}$; $H_2O + H_2PO_4^- \rightleftharpoons H_3O^+ + HPO_4^{2-} \text{ (anion fosfat monoacid)}$.

Constanta de aciditate: $K_{a2} = [H_3O^+].[HPO_4^{2-}]/[H_2PO_4^-] = 6,2 \cdot 10^{-8} \text{ moli/litru}$;

$H_2O + HPO_4^{2-} \rightleftharpoons H_3O^+ + PO_4^{3-} \text{ (anion fosfat neutru)}$.Constanta de aciditate: $K_{a3} = [H_3O^+].[PO_4^{3-}]/[HPO_4^{2-}] =$

$1,78 \cdot 10^{-12} \text{ moli/litru}$ 2.Protonare 1 butanol: $H_3O^+ + HO-H_9C_4 \rightleftharpoons H_2O^+ - H_9C_4 + H_2O$

3.Substitutie nucleofila: $H_2PO_4^- + H_2O^+ - H_9C_4 \rightleftharpoons (C_4H_9O)H_2PO_3 \text{ (ester butil fosforic diacid)} + H_2O$

$HPO_4^{2-} + 2 H_2O^+ - H_9C_4 \rightleftharpoons (C_4H_9O)_2HPO_2 \text{ (ester dibutil fosforic acid)} + 2 H_2O$;

$PO_4^{3-} + 3 H_2O^+ - H_9C_4 \rightleftharpoons (C_4H_9O)_3PO \text{ (tributil fosfat neutru)} + 3 H_2O$

$[H_3PO_4],[H_2PO_4^-],[HPO_4^{2-}],[PO_4^{3-}],[H_3O^+]$ – concentratii molare ale acidului fosforic,anion fosfat diacid,anion fosfat monoacid,anion fosfat neutru,hidroniu(moli/litru). In cazul reactantului limitativ 1-butanol(acid fosforic in exces) viteza reactiei de esterificare cu echilibru

$[V_R(\text{k moli/m}^3 \cdot \text{s})]$,se determina conform ecuatiei dimensionale: $V_R = K_d \cdot C_{AF} \cdot C_B^3 - K_i \cdot C_{TBP} \cdot C_A^3$

Antm

4

C_{AF} – concentratia molară de acid fosforic reactant in masa de reactie la un anumit moment de timp(kmoli/m^3) ; C_B – concentratia molară 1-butanol reactant limitativ in masa de reactie la momentul de timp dat(kmoli/m^3) ; C_{TBP} – concentratia molară de tributilfosfat(TBP) produs ester organo-fosforic neutru in masa de reactie la momentul de timp dat(kmoli/m^3);

C_A – concentratia molară a apei produs de reactie la un anumit moment de timp(kmoli/m^3);

K_d, K_i – constante cinetice de viteza, respectiv a reactiei directe(esterificare) si a reactiei opuse(hidroliza)($\text{m}^3/\text{kmoli}\cdot\text{s}$).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:

$X_B = [(C_{B0} - C_B)/C_{B0}] \rightarrow (C_{B0} - C_B) = C_{B0} \cdot X_B$; C_{B0} – concentratia molară 1-butanol la momentul initial($t=0$)(kmoli/m^3).La avans constant elementar al reactiei,sunt valabile ecuatiile dimensionale: $(C_{AF0} - C_{AF}) = [(C_{B0} - C_B)/3] = C_{TBP} = (C_A/3)$; C_{AF0} – concentratia molară initială a acidului fosforic in masa de reactie(kmoli/m^3).Sunt remarcabile ecuatiile dimensionale:

$C_B = C_{B0} \cdot (1 - X_B)$; $C_{AF} = C_{B0}[(C_{AF0}/C_{B0}) - (X_B/3)] = C_{B0}[R_{AB} - (X_B/3)]$; $C_{TBP} = (C_{A0} \cdot X_B)/3$; $C_A = C_{A0} \cdot X_B$

Ecuatia vitezei de reactie [$V_R(\text{kmoli}/\text{m}^3 \cdot \text{s})$] functie de conversia X_B :

$V_R = K_d \cdot C_{B0}^4 \cdot \{ [R_{AB} - (X_B/3)] \cdot (1 - X_B)^3 - [X_B^4/(3 \cdot K)] \}$. In cazul reactantului limitativ acid fosforic

(1-butanol in exces) la un raport molar initial butanol-acid fosforic $R_{BA} > 3$, conversia acidului

fosforic : $X_A = [(C_{AF0} - C_{AF})/C_{AF0}] \rightarrow C_{AF} = C_{AF0} \cdot (1 - X_A)$; $C_B = C_{AF0} \cdot (R_{BA} - 3 \cdot X_A)$. La avans constant elementar al reactiei: $C_{TBP} = C_A/3 = C_{AF0} \cdot X_A$; Sunt valabile ecuatiile dimensionale: $C_{TBP} = C_{AF0} \cdot X_A$;

$C_A = 3 \cdot C_{AF0} \cdot X_A$; Ecuatia vitezei de reactie [$V_R(\text{kmoli}/\text{m}^3 \cdot \text{s})$] functie de conversia X_A :

$V_R = K_d \cdot C_{AF0}^4 \cdot \{ [(1 - X_A) \cdot (R_{BA} - 3 \cdot X_A)^3 - (27/K) \cdot X_A^4] \}$. Deplasarea echilibrului chimic pentru realizarea unei conversii maxime apropiata de conversiile de echilibru(X_{Be}, X_{Ae}) se efectueaza prin :

- cresterea concentratiei molare de acid fosforic reactant nevolatil la temperatura de proces respectiv un raport molar initial $R_{AB} > 2/3$;
- cresterea concentratiei molare 1-butanol la temperatura de proces respectiv un raport molar initial $R_{BA} > 3$;

- vaporizarea totala a apei de reactie si condensarea vaporilor;

- dizolvarea esterului organo-fosforic TBP neionic intr-un solvent organic hidrocarbonat respectiv kerosen/dodecan($\text{C}_{12}\text{H}_{26}$ p.f.214,5°C , $\rho=749 \text{ kg}/\text{m}^3$) pentru a bloca total hidroliza partiala a esterului TBP.Ecuatiile diferentiale dimensionale caracteristice ale reactorului:

$(dX_B/dt) = [V_R(X_B, T)/C_{B0}]$; $(dX_A/dt) = [V_R(X_A, T)/C_{A0}]$; d/dt – operator derivata in raport cu timpul (s^{-1}). Durata nominala a masei de reactie[timp $t(\text{s})$] in bloc reactor 1 , se determina conform

ecuatiei integrale caracteristice a reactorului: $t = C_{A0} \cdot \int_0^{X_A} [dX_A/V_R(X_A)] = C_{B0} \cdot \int_0^{X_B} [dX_B/V_R(X_B)]$.

Vaporii de apa si vaporii de 1-butanol nereactionat cu volatilitate mai mica,urca ascendent prin conducta 1b ,talerele 7a ale coloanei de distilare fractionata 7 si in camera de amestec 8d sunt aspirati de lichidul motor apa rece si condensati in bazin colector 8a ,excedentul de apa fiind eliminat din bazin 8a printr-o conducta de evacuare la unplea acestuia.Vaporii de 1-butanol cu volatilitate mai mica sunt condensati pe talerele 7a si recirculati in masa de reactie din bloc reactor 1 sub forma de reflux descendent lichid.Puterea termica activa [$P_t(\text{W})$] prin efect

SWM

electro-caloric al termorezistentei electrice fierbatoare 5, se determina conform ecuatiilor dimensionale: $P_t = U \cdot I \cdot \cos \phi = R \cdot I^2 \cdot \cos \phi = D_{ac} \cdot C_{pa} \cdot \Delta T = D_{ac} \cdot C_{pa} \cdot (T_f - T_i)$; $\cos \phi$ – cosinusul unghiului de defazaj ϕ in puterea activa respectiv factor de putere. U – tensiunea electrica de retea(V); I – intensitatea curentului electric alternativ(A); R – rezistenta electrica a materialului(nichelina, constantan)(Ω), ce se determina conform ecuatiei dimensionale: $R = [(r \cdot l)/A]$; r – rezistivitatea electrica a materialului termorezistentei 5($\Omega \cdot m$); l – lungimea termorezistentei(m); A – aria sectiunii transversale a termorezistentei si pentru sectiunea circulara $A = [(\pi/4) \cdot d^2]$; d – diametrul materialului termorezistentei(m). D_{ac} – debit masa agent caloportor pompat de rotor turbina 4(kg/s); C_{pa} – caldura specifica medie a agentului caloportor (J/kg.°C); $\Delta T = (T_f - T_i)$ - diferenta de temperatura(°C); T_f – temperatura finala a agentului caloportor(°C); T_i – temperatura initiala a agentului caloportor(°C). Lungimea termorezistentei l (m), se determina conform ecuatiei dimensionale: $l = [(R \cdot A)/r] = (A/r) \cdot [D_{ac} \cdot C_{pa} \cdot (T_f - T_i)] / (I^2 \cdot \cos \phi)$

Timpul de incalzirea t (s) a agentului caloportor la temperatura finala ($T_f = 100^\circ\text{C}$), se determina conform ecuatiei dimensionale: $t = [m_{ac} \cdot C_{pa} \cdot (T_f - T_i)] / (R \cdot I^2)$; m_{ac} – masa de agent caloportor in recirculatie(kg). Debitul caloric total cedat [Q_T (W)] se determina conform ecuatiei dimensionale: $Q_T = (Q_R + Q_s + Q_p) = [D_{ac} \cdot C_{pa} \cdot (T_f - T_i)] = [(K_T \cdot A_T \cdot \Delta T_m) + Q_s + Q_p]$; Q_p – debit caloric pierdut in mediul inconjurator(W), ce se determina conform ecuatiei dimensionale: $Q_p = \alpha_m \cdot A_p \cdot (T_f - T_m)$; α_m – coeficient partial de transfer termic de partea mediului aer atmosferic (W/m².°C); T_m – temperatura mediului inconjurator aer atmosferic(°C); A_p – aria exterioara a peretelui modulului esterificator E(m²); Q_R – debit caloric cedat masei de reactie(W), ce se determina conform ecuatiei dimensionale: $Q_R = K_T \cdot A_T \cdot \Delta T_m$; K_T – coeficient total de transfer termic de la agentul caloportor la masa de reactie(W/m².°C); A_T – aria de transfer termic aferenta mantalei blocului reactor 1 si tevilor schimbatoare de caldura 1c (m²); ΔT_m – diferenta medie de temperatura a masei de reactie(°C). In cazul recirculatiei intensive a agentului caloportor $\Delta T_m = (T_f - T_p)$; T_p – temperatura de proces(°C). Q_s – debit caloric cedat masei de reactie(W) din separator 6, ce se determina conform ecuatiei dimensionale: $Q_s = K_T \cdot A_{ts} \cdot \Delta T_m$; A_{ts} – aria de transfer termic aferenta mantalei separatorului gravitational 6(m²). Coeficientul total de transfer termic [K_T], se determina conform ecuatiei dimensionale: $K_T = 1 / [(1/\alpha_1) + (\delta/\lambda) + (1/\alpha_2)]$

α_1 – coeficient partial de transfer termic de la agent caloportor la peretii metalici(manta si tevi schimbatoare)(W/m².°C); δ – grosimea peretilor metalici(manta si tevi schimbatoare)(m); λ – conductivitatea termica a peretilor metalici(W/m.°C); α_2 – coeficient partial de transfer termic de la peretii metalici la masa de reactie din bloc reactor 1, separator 6(W/m².°C). Ecuatia diferentiala dimensionala de bilant 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(°C) in raport cu timpul t(s); m_{ac} – masa agentului caloportor(kg); ΔH_{RT} – variatia entalpie in cazul echilibrului chimic de reactie(kJ/kmol) ce se determina conform ecuatiei dimensionale: $\Delta H_{RT} = \Delta H_{RT}^\circ + R_g \cdot T \cdot \ln K$; ΔH_{RT}° – variatia entalpie standard de reactie(kJ/kmol) ce se determina conform ecuatiei dimensionale: $\Delta H_{RT}^\circ = (3 \cdot H_{fA}^\circ + H_{fTB}^\circ) - (3 \cdot H_{fB}^\circ + H_{fAF}^\circ)$;

6

H_{fA}° , H_{fTBP}° , H_{fB}° , H_{fAF}° – entalpii standard de formare pentru apa,tributilfosfat,1-butanol,acid fosforic(kJ/Kmol)(constante termochimice) ; R_g – constanta universala a gazelor perfecte(kJ/kmol. $^{\circ}$ K); T – temperatura absoluta a masei de reactie($^{\circ}$ K) ; \ln – functia logaritm natural ; K – constanta de echilibru ; ρ – densitatea medie a masei de reactie(kg/m 3) ;

C_{pa} – caldura specifica medie a masei de reactie(kJ/kg. $^{\circ}$ C). In cazul reactiei departe de echilibru chimic,variati a entalpie[ΔH_{RT} (kJ/kmol)],se determina conform ecuatiei dimensionale integrale: $\Delta H_{RT} = \Delta H_{RT}^{\circ} + \int_{T_i}^{T_p} (\Delta C_p \cdot dT)$; T_i, T_p – temperatura initiala a masei de reactie(T_i),temperatura de proces(T_p) ($^{\circ}$ K) ; ΔC_p – variatia capacitatilor calorice molare ale reactantilor si produsilor(kJ/kmol. $^{\circ}$ K),capacitati dependente de temperatura si variatia ΔC_p se determina conform ecuatiei dimensionale: $\Delta C_p = (3 \cdot C_{pA} + C_{pTBP}) - (3 \cdot C_{pB} + C_{pAF})$

C_{pA} , C_{pTBP} , C_{pB} , C_{pAF} - capacitati calorice molare pentru apa,tributilfosfat,1-butanol,acid fosforic(kJ/kmol. $^{\circ}$ K).In proces izoterm($dT/dt = 0$) se determina debitul caloric total[Q_T (W)] necesar procesului chimic,conform ecuatiei dimensionale: $Q_T = [(m_{ac} \cdot C_{pa}) / (\rho \cdot C_{pm})] \cdot \Delta H_{RT} \cdot V_R$; C_{pm} – caldura specifica medie a masei de reactie((kJ/kg. $^{\circ}$ C) ; V_R – viteza de reactie(kmoli/m 3 .s). In cazul procesului chimic cu reactant triclorura de fosfor lichida($POCl_3$, $M = 153,5$ kg/kmol , $\rho = 1510$ kg/m 3 , p.t. 2° C , p.f. $107,5^{\circ}$ C) conform ecuatiei chimice:

$POCl_3$ (oxitriclorura de fosfor) + 3 C_4H_9OH (1-butanol) \rightarrow (C_4H_9O) $_3$ PO (tributilfosfat) + 3 HCl (acid clorhidric) . Produsul de reactie acid clorhidric gazos este aspirat prin conducta 1b,talerele 7a,camera de amestec 8d si condensat in apa bazinului colector 8a,Solutia de acid clorhidric fiind recirculata are loc o crestere a concentratiei HCl la 32%....34% si evacuarea periodica din bazin 8a. Raportul molar initial[R_{OB}] oxitriclorura de fosfor-butanol: $R_{OB} = 2/3$.La expirarea duratei nominale de stationare a masei de reactie in modul reactor 1,se deschide conducta cu robinet 1a si este aspirat solventul inert dodecan(kerosen) pentru dizolvarea tributilfosfat(TBP) prin recircularea intensiva a masei de reactie si obtinerea concentratiei 30%....40% TBP in kerosen.Masa de kerosen[m_K (kg)] necesara dizolvarii TBP,se determina conform ecuatiei dimensionale: $m_K = m_{TBP} [(1/X_{TBP}) - 1]$; m_{TBP} - masa de tributilfosfat in masa de reactie(kg) ; X_{TBP} – fractia de masa a TBP in masa de reactie($X_{TBP} = 0,3$ $0,4$).Se inchide conducta cu robinet 1a si la un timp de recirculare a masei de reactie in modul reactor 1(maxim 0,1 ore),se deschide conducta cu robinet/vana 1d si masa de reactie este aspirata in separator gravitational 6 datorita deepresiunii(vid).Se inchide conducta cu robinet 1d si conducta cu robinet 6a si are loc separarea fazei organice(kerosen si TBP) cu densitatea mai mica(strat superior),stratul inferior fiind format din acid fosforic in exces,acid sulfuric catalizator si 1-butanol nereactionat,cu densitatea mare la nivelul mantalei termice a separatorului 6,se deschide conducta cu robinet 6b si se introduce gaz inert la presiune(azot molecular gazos) in separator 6,deasupra fazei organice la presiune de maxim 2 atmosfere.Se deschide conducta cu robinet 1d si masa de acid fosforic si catalizator acid sulfuric este aspirata in modul reactor 1 pentru procesare la un raport molar $R_{AB} = 2/3$.Transferul masei de acizi fiind vizualizat pe sticla de nivel,se inchide conducta cu robinet 1d,se deschide conducta cu robinet/vana 6c si masa fazei organice TBP in kerosen este

Antun

evacuata in exteriorul reactorului fiind utilizata direct in tehnologia de reprocesare a combustibililor nucleari CANDU iradiati. 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 inventiei se realizeaza urmatoarele avantaje: - cresterea gradului de transformare 1-butanol in ester organo-fosforic(TBP) respectiv conversia mai mare de 0,85 ;

- reactorul catalitic esterificator realizeaza un consum specific material ca indicator tehnico-economic 0,92 kg butanol/kg tributilfosfat ;
- gradul de transformare respectiv conversia este mai mare in cazul utilizarii oxitriclorurii de fosfor ca reactant respectiv conversia mai mare de 0,9 ;
- stabilitate functionala, reactorul catalitic esterificator poate fi automatizat complet si poate fi utilizat si pentru productia altor esteri organici respectiv esteri anorganici ;
- esterul organofosforic neutru respectiv tributilfosfat-produs strategic este utilizat si la separarea zirconiului, hafniului, lantanidelor, ferului, din minereuri cu concentratie mica in aceste metale.

Bibliografie :

1. D.Negoiu. Tratat de chimie anorganica. Vol.II. Ed. Tehnica. Bucuresti. 1972. Pag: 776...780.
2. C.D.Nenitescu. Chimie organica. Vol.I. Editia a VII-a. Ed. Didactica si pedagogica. Bucuresti. 1973. Pag: 227, 446, 502....505.
3. M.Iovu. Chimie organica. Editia a V-a. Bucuresti. 2005. Pag: 336...341, 492-493.
4. O.Muntean, A.Woinaroschy, G.Bozga. Aplicatii la calculul reactoarelor chimice. Ed. Tehnica. Bucuresti. 1984. Pag: 58....64, 174....180.
5. N.Perescu. Chimia extractiei cu solventi organici si aplicatii. Ed. Academiei R.S.R. Bucuresti. 1985. Pag: 160.....168.

REVENDICARI:

1. Reactor catalitic esterificator, **caracterizat prin aceea ca**, este format din modul catalitic esterificator (**E**) si comunica cu separator gravitacional masa de reactie (**6**), coloana de distilare fractionata in vid a apei de reactie (**7**) si condensator vapori de apa si vidare (**8**).
2. Reactor catalitic esterificator, conform revendicarii 1, **caracterizat prin aceea ca**, acest modul catalitic esterificator (**E**) este format din bloc reactor (**1**) cilindric vertical cu schimbator de caldura/manta pentru incalzirea masei de reactie la temperatura de proces cu ajutorul unui agent caloportor in recirculatie si poseda la partea superioara conducta de alimentare reactivi cu robinet/vana (**1a**), conducta de evacuare vapori de apa, acid clorhidric cu robinet (**1b**), 16 tevi cilindrice verticale schimbatoare de caldura (**1c**) pentru incalzirea masei de reactie pozitionate sub unghi de 45 grade in interiorul blocului reactor (**1**) si la partea inferioara poseda conducta de evacuare masa de reactie cu robinet/vana (**1d**) din bloc reactor (**1**) in separator gravitacional (**6**).
3. Reactor catalitic esterificator, conform revendicarilor 1 si 2, **caracterizat prin aceea ca**, in acest bloc reactor (**1**) este asamblat demontabil rotor de recirculatie ascendenta-descendenta a masei de reactie (**2**) format din ax rotativ vertical tubular (**2a**) pe care sunt asamblate nedemontabil pe circumferinta axului sub unghiuri de 30...45 grade, 8-12 palete radiale (**2b**) inclinate ascendent la 30 grade fata de orizontala pentru pomparea ascendenta a masei de reactie si 4 palete verticale dreptunghiulare si radiale (**2c**) asamblate nedemontabil sub unghi de 90 grade pe circumferinta axului rotativ (**2a**) pentru pomparea orizontala si descendenta a masei de reactie in scopul recircularii continue si acest rotor de recirculatie (**2**) este actionat in rotatie de un ansamblu de mijloace tehnice (**3**).
4. Reactor catalitic esterificator, conform revendicarii 1, **caracterizat prin aceea ca**, in mantaua termica a modul catalitic esterificator (**E**) este asamblat demontabil rotor turbina de recirculatie descendenta-ascendenta (**4**) a agentului caloportor si poseda 8 grupuri a 8...12 palete turbina pe grup inclinate descendent sub unghi de 30 grade in raport cu orizontala, rotor (**4**) actionat in rotatie de ansamblu de mijloace tehnice (**3**) si in continuare, in aceasta manta termica a modul (**E**) este asamblata demontabil o termorezistenta electrica fierbatoare (**5**) mijloc tehnic pentru incalzirea agentului caloportor si masei de reactie din bloc reactor (**1**) prin transfer termic intensiv cu ajutorul tevilor schimbatoare de caldura (**1c**).
5. Reactor catalitic esterificator, conform revendicarii 1, **caracterizat prin aceea ca**, acest separator gravitacional (**6**) a masei de reactie bifazice cu manta termica de incalzire comuna cu bloc reactor (**1**) poseda un mijloc tehnic pentru masurarea volumului corespunzator masei de reactie, conducta cu robinet (**6a**) ce comunica cu condensator

[Signature]



(8) pentru a efectua vid in separator **(6)**,conducta cu robinet **(6b)** pentru a efectua presiune de gaz inert in separator **(6)**,conducta cu robinet/vana **(6c)** pentru evacuarea masei de ester organo-fosforic dizolvat in solvent inert si in continuare,reactor catalitic esterificator posedea coloana de distilare fractionata **(7)** verticala de separare a apei de reactie ce comunica cu condensator **(8)** si contine 9 talere perforate **(7a)** de contactare lichid-vapori si fiecare taler **(7a)** posedea 300.....700 orificii circulare de contactare.

6. Reactor catalitic esterificator,conform revendicarii 1,**caracterizat prin aceea ca**,acest condensator de vapori si vidare **(8)** este format din bazin colector **(8a)** cilindric vertical cu apa-lichid motor pentru antrenare vapori si condensare prin racire,electropompa **(8b)** mijloc tehnic de recirculare lichid motor prin conducta verticala ascendenta **(8c)** de refulare/pompare lichid motor in camera de amestec lichid-vapori cu ajutor/injector **(8d)** si comunica cu ejector cilindro-conic **(8c)** pentru curgere descendenta sub presiune dinamica in bazin **(8a)** pentru a efectua vid/depresiune in bloc reactor **(1)**,separator **(6)** si coloana **(7)**, prin recirculare.

4

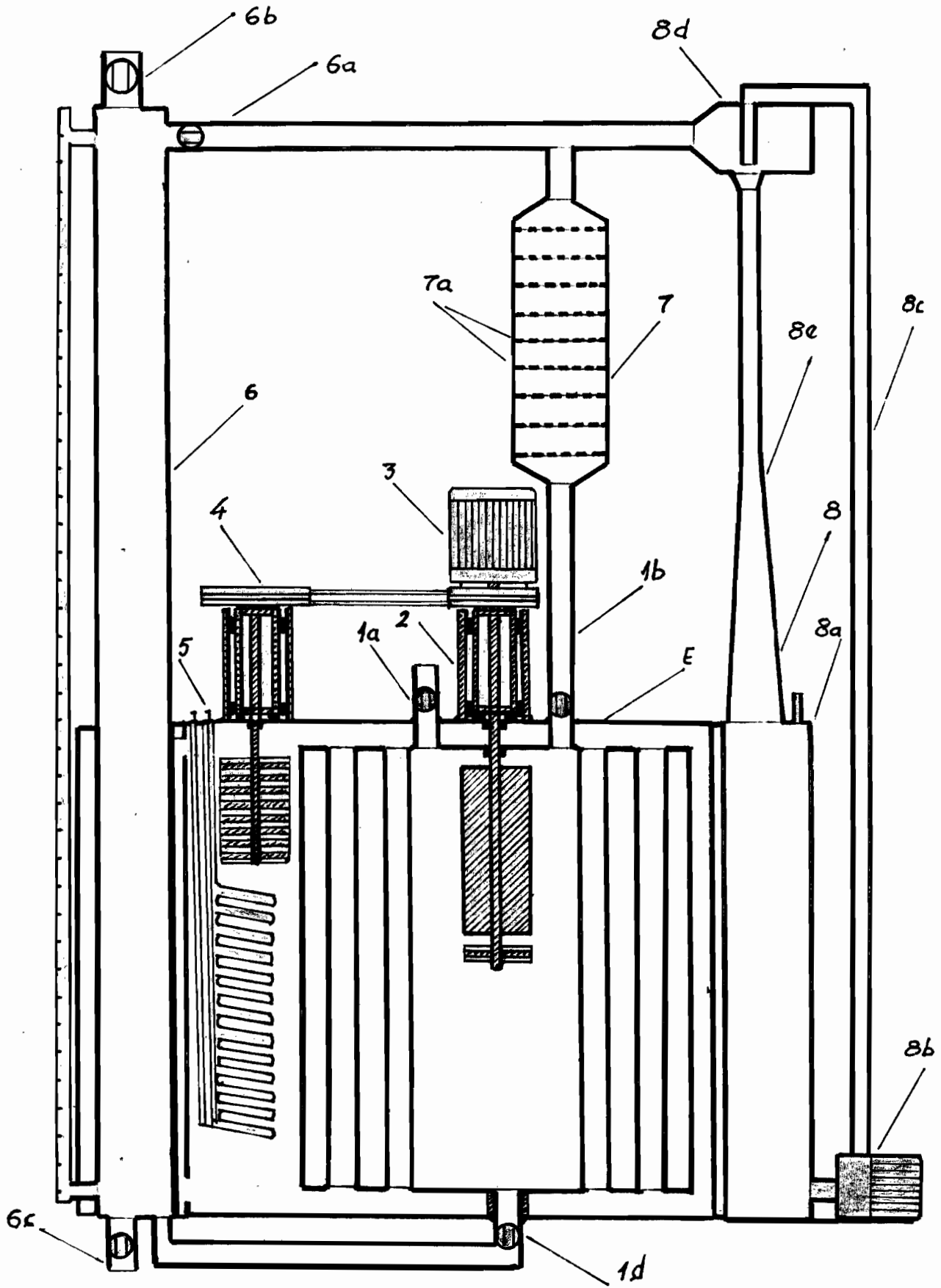


figura 1

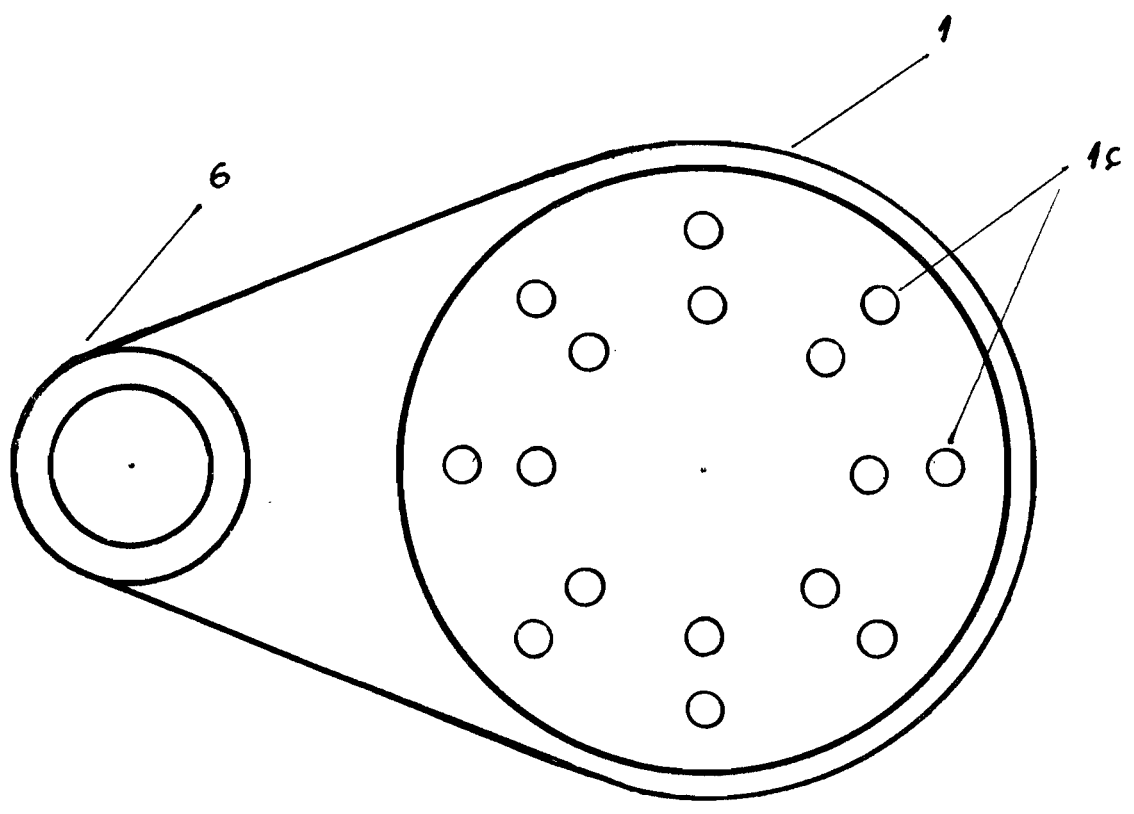


figura 2

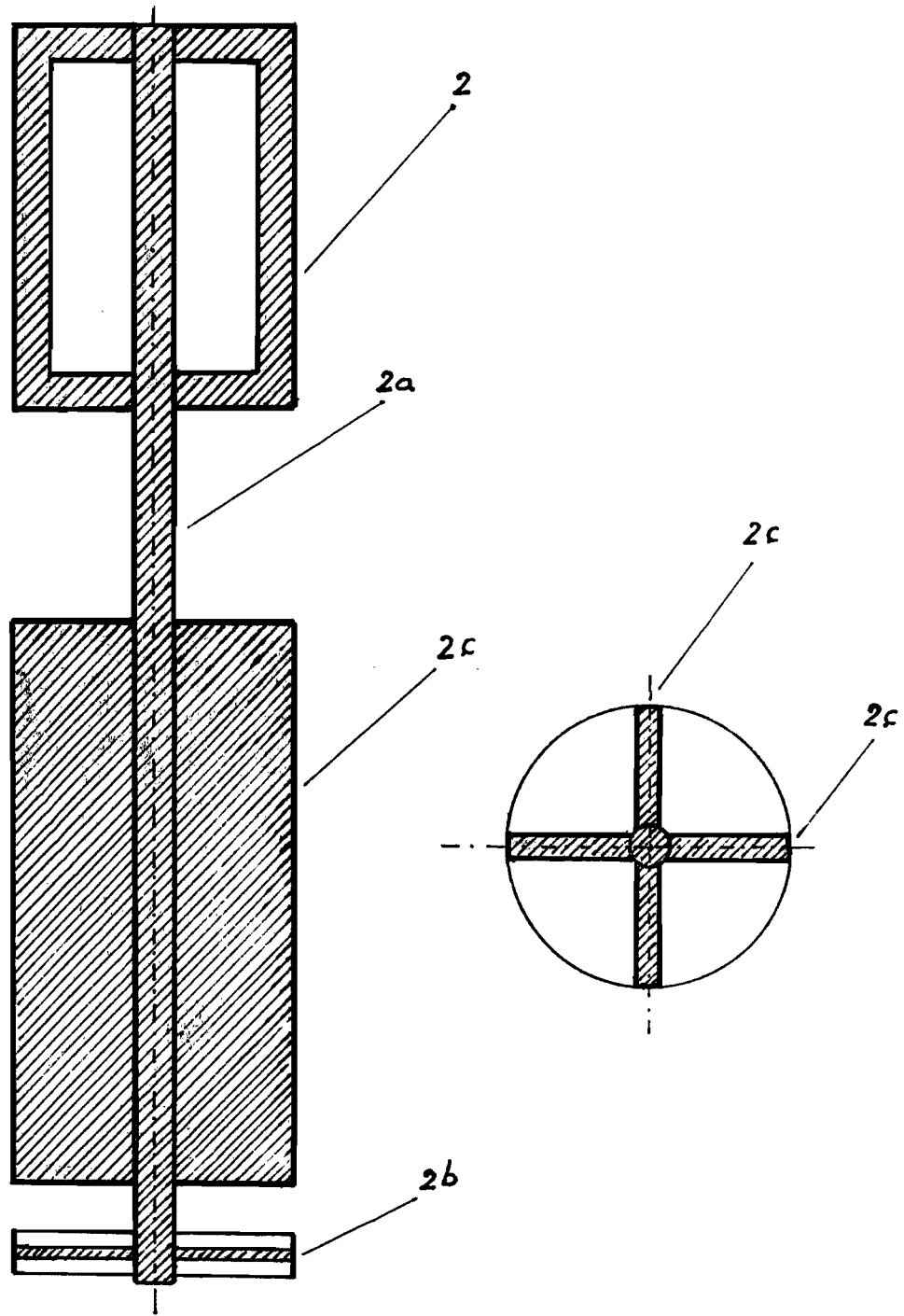


figura 3