

На правах рукописи

ОВЧИННИКОВА ЕЛЕНА ВИКТОРОВНА

**ОКИСЛЕНИЕ  $\beta$ -ПИКОЛИНА В НИКОТИНОВУЮ КИСЛОТУ НА  
ВАНАДИЙ-ТИТАНОВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ: КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ  
И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА  
В ТРУБЧАТОМ РЕАКТОРЕ**

*05.17.08 – Процессы и аппараты химических технологий*

*05.17.04 – Технология органических веществ*

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Томск – 2010

Работа выполнена в **Учреждении Российской академии наук Институте катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН (ИК СО РАН)**

**Научные руководители:**

доктор химических наук  
Андрушкевич Тамара Витальевна

кандидат технических наук  
Чумаченко Виктор Анатольевич

**Официальные оппоненты:**

Заслуженный деятель науки РФ,  
доктор технических наук,  
профессор  
Кравцов Анатолий Васильевич

доктор технических наук,  
профессор  
Кириллов Валерий Александрович

**Ведущая организация**

Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения Российской академии наук (*ИППУ СО РАН*, г. Омск)

Защита диссертации состоится “22” июня 2010 г. в “14<sup>00</sup>” часов на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д212.269.08 при Национальном исследовательском Томском политехническом университете (*ТПУ*) по адресу: 634050, Томск, пр. Ленина, 43, корпус 2, ауд.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке *ТПУ*.

Автореферат разослан “18” мая 2010 г.

Ученый секретарь совета по защите докторских и кандидатских диссертаций  
кандидат технических наук, доцент

Т.С. Петровская

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность работы

Никотиновая кислота (НК) относится к витаминам группы «РР» и широко используется в медицине, пищевой промышленности и сельском хозяйстве. В настоящее время НК в России не производится. Потребность в НК в России и странах СНГ составляет около 1000 тонн в год. В качестве сырья для промышленного производства НК используется  $\beta$ -пиколин ( $\beta$ П) и 2-метил-5-этилпиридин (МЭП). С появлением на рынке синтетического  $\beta$ П именно он стал рассматриваться как наилучшее сырье для производства НК. Традиционно НК получают жидкофазным окислением  $\beta$ П или МЭП азотной или серной кислотами. При оценке возможности промышленного применения новых химических технологий следует руководствоваться принципами экологически чистого производства. Исходя из этих принципов, процессы газофазных окислительных превращений  $\beta$ П на гетерогенных катализаторах являются наиболее перспективными, так как в них используется простое технологическое оборудование, отсутствуют жидкие, твердые и газообразные отходы, обеспечивается высокое качество продукта.

В *ИК СО РАН* был разработан одностадийный способ получения НК путем газофазного окисления  $\beta$ П на  $V_2O_5$ - $TiO_2$  катализаторе [Пат. РФ 2049089, 1995г.]. В настоящее время среди описанных в литературе каталитических систем этот катализатор является наиболее активным и селективным. В связи с большой потребностью в НК актуальна разработка технологических основ способа ее производства. Работа выполнена в лаборатории гетерогенного селективного окисления (Отдел гетерогенного катализа) и в секторе комплексных технологических проектов (Отдел технологии каталитических процессов) *ИК СО РАН* в соответствии с общим планом научно-исследовательских работ по приоритетному направлению 15.3.10. «Изучение кинетики каталитических реакций» (2004-2006 г.). Работа поддержана следующими грантами: грант РФФИ № 06-03-32473-а, грант *ИК СО РАН* по поддержке молодежных поисковых проектов (2008 г.).

**Цель работы:** определение оптимальных условий процесса окисления  $\beta$ -пиколина на ванадий-титановом катализаторе в трубчатом реакторе методами математического моделирования.

Для достижения указанной цели были решены следующие задачи:

- Исследование кинетики окисления  $\beta$ П на  $V_2O_5$ - $TiO_2$  катализаторе в форме кольца в проточно-циркуляционной установке при широком варьировании условий реакции. Определение влияния температуры, концентрации компонентов реакционной смеси, конверсии  $\beta$ П на скорости образования целевого и побочных продуктов.
- Построение кинетической модели окисления  $\beta$ П и нахождение ее параметров.
- Применение кинетической модели для анализа факторов, влияющих на эффективность процесса.

- Испытание процесса синтеза НК на пилотной установке в элементе промышленного каталитического реактора – единичной трубке.
- Математическое моделирование процесса, детальный анализ факторов, определяющих оптимальные условия протекания процесса, анализ влияния рецикла, расчет основных технологических характеристик процесса и конструктивных параметров каталитического реактора синтеза НК.
- Разработка принципиальной технологической схемы процесса синтеза НК мощностью 1000 тонн в год.

### **Научная новизна**

1. Разработана кинетическая модель окисления  $\beta$ -пиколина в никотиновую кислоту на  $V_2O_5$ - $TiO_2$  катализаторе, позволяющая с высокой точностью (погрешность от 1,6 до 3,4%) прогнозировать состав основных продуктов на выходе из реактора и оптимизировать условия проведения процесса.

2. Установлено, что добавление воды существенно увеличивает скорость образования никотиновой кислоты и в то же время не влияет на скорость её доокисления, поэтому процесс окисления  $\beta$ -пиколина целесообразно проводить при содержании воды не менее 20% мол.

3. Установлено, что высокая активность  $V_2O_5$ - $TiO_2$  катализатора и его стабильная работа обеспечиваются при соотношении исходных концентраций [кислород]/[ $\beta$ -пиколин] (%мол.) в диапазоне  $11 \div 20$ .

4. Установлено, что соотношение концентраций [кислород]/[ $\beta$ -пиколин] обуславливают ограничения на долю рецикла, и что величина доли рецикла, равная 0,75-0,85 от объема реакционной смеси после выделения целевого продукта, является оптимальной при исходной концентрации  $\beta$ -пиколина 0,8-1,1% мол.

### **Практическая ценность**

1. На основании построенной кинетической модели окисления  $\beta$ -пиколина проведено математическое моделирование каталитического процесса в трубчатом реакторе.

2. Найдены технологические и конструктивные характеристики реактора, позволяющие проводить процесс синтеза с показателями, представляющими коммерческий интерес: конверсия  $\beta$ -пиколина 95,5%, выход никотиновой кислоты 80%, производительность единицы объема катализатора 27 г никотиновой кислоты с 1 л катализатора в час.

3. Предложена принципиальная технологическая схема процесса синтеза никотиновой кислоты на  $V_2O_5$ - $TiO_2$  катализаторе в трубчатом реакторе с применением рецикла части реакционной смеси после выделения целевого продукта.

4. Результаты работы использованы при выдаче исходных данных для технико-экономического обоснования создания производства никотиновой кислоты мощностью 1000 тонн в год на ФКП «Бийский олеумный завод».

5. Результаты работы использованы в учебном процессе преподавания дисциплины «Методы математического моделирования химических процессов и реакторов» в Новосибирском государственном техническом университете.

**Апробация работы** Результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на II Международной Школе-конференции по катализу «Каталитический дизайн – от исследований на молекулярном уровне к практической реализации» (Алтай, 2005) – работа заняла I место среди работ, выполненных молодыми учеными; 17-й Международной конференции «СHEMREACTOR-XVII» (Афины, Греция, 2006); на XX Симпозиуме «Современная химическая физика» (Туапсе, 2008) – работа заняла III место в конкурсе работ с перспективой коммерческого внедрения; 18-й Международной конференции «СHEMREACTOR-XVIII» (Мальта, 2008); 6-ом Международном конгрессе по окислительному катализу (Париж, Франция, 2009); XXI Симпозиуме «Современная химическая физика» (Шепси, 2009); на конкурсе молодежных поисковых проектов *ИК СО РАН* 2008 г. – проект «Исследование оптимальных условий гетерогенного каталитического процесса окисления  $\beta$ -пиколина в никотиновую кислоту» занял III место; на 48-ом ежегодном конкурсе научно-исследовательских работ *ИК СО РАН* 2009 – работа «Исследование процесса синтеза никотиновой кислоты» заняла II место.

**Публикации** Результаты работы представлены в 14 публикациях, включая 1 патент, 7 статей в рецензируемых научных журналах и 6 тезисов докладов.

### **Структура и объем работы**

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения, выводов, приложений и списка литературы. Общий объем работы составляет 150 страниц, включая 52 рисунка и 21 таблицу. Список литературы содержит 182 наименования.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** на основании данных о применении НК, сравнения существующих промышленных и разработанного в *ИК СО РАН* методов получения НК, а также их соответствия требованиям к экологически чистым технологиям обоснована актуальность и сформулирована цель работы.

**В первой главе** содержится обзор публикаций по катализаторам, кинетике и кинетическим моделям реакций окисления  $\beta$ П. Критически проанализированы данные о влиянии компонентов реакционной смеси –  $\beta$ П, кислорода и воды – на скорости и селективности образования продуктов. Особое внимание уделено механизму образования НК. Проведен анализ математических моделей трубчатых реакторов для парциального окисления углеводородов и обзор технологических приемов повышения эффективности процесса.

**Во второй главе** описана экспериментальная методика и приведены результаты исследования кинетики окисления  $\beta$ П.

**Экспериментальные исследования** проведены в проточно-циркуляционной установке (ПЦУ) с хроматографическим анализом компонентов реакционной смеси. Катализатор состава 20%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–80%TiO<sub>2</sub> (мас.%) получен распылительной сушкой водной суспензии оксалата ванадила и TiO<sub>2</sub> анатазной модификации. Катализатор в виде колец диаметром 4мм, толщиной стенки 1мм формовали из

порошка со связующим и прокаливали в воздухе при температуре 450°C. Удельная поверхность катализатора составляла 25 м<sup>2</sup>/г. Катализатор представлял собой частицы [VO<sub>x</sub>]<sub>n</sub> в монослойной форме и на границах когерентного сращивания кристаллов V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и TiO<sub>2</sub>.

ПЦУ состояла из системы дозирования исходных компонентов, циркуляционного контура и системы анализа исходной реакционной смеси (ИРС). Для предотвращения конденсации компонентов установка термостатировалась при 130°C. Общая скорость реакционной смеси изменялась в пределах 1,5-20 л/ч. Кратность циркуляции – не менее 100.

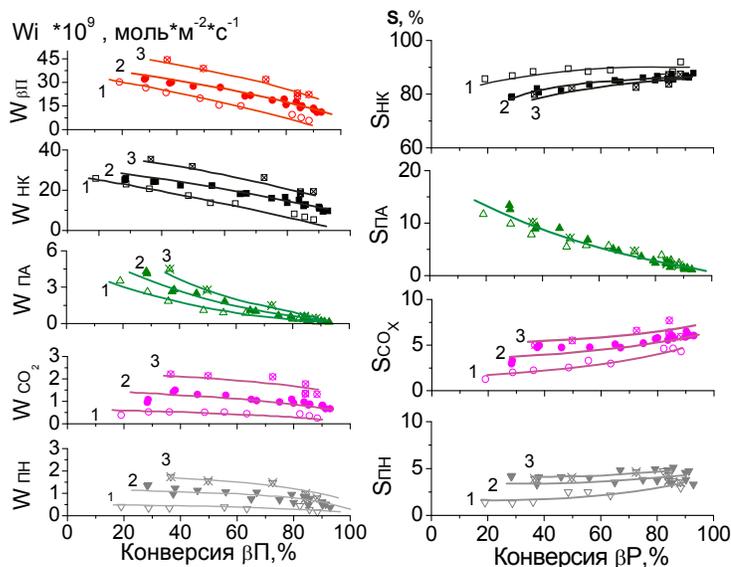
ИРС содержала пары воды и βП, O<sub>2</sub> и N<sub>2</sub>. Продуктами реакции были НК, пиридин-3-карбальдегид (ПА), 3-пиридиннитрил (ПН), пиридин, CO<sub>2</sub> и СО. В некоторых экспериментах было обнаружено незначительное количество аммиака.

В ходе экспериментов варьировались температура от 250 до 300°C и концентрации компонентов ИРС в диапазонах βП : O<sub>2</sub> : H<sub>2</sub>O = (0,5÷2,5) : (10÷22) : (5÷40).

Стационарная концентрация НК во всех опытах составляла 0,16% мол., что соответствовало давлению пара НК (1,22 мм рт. ст.) при температуре термостатирования циркуляционного контура 130°C. Количество НК определяли как разность между прореагировавшим βП и остальными продуктами реакции, в предположении 100% баланса по углероду. Этот расчет был проверен в отдельных экспериментах в проточной установке с улавливанием НК непосредственно после реактора и был подтвержден в пилотных испытаниях.

**Зависимость скоростей расходования βП и накопления продуктов от конверсии βП** исследована при температурах 270, 285 и 300°C (рис.1). Во всем интервале условий реакции основным продуктом окисления βП была НК, селективность по которой составила 80-90%, а селективность по пиридину и СО была менее 0,5% (на рис.1 не показана).

**Схема окисления βП** определена из вида зависимостей скоростей и селективностей частных реакций от конверсии βП. Экстраполяция селективностей к нулевой конверсии позволяет определить параллельные доли образования продуктов непосредственно из βП. Падение селективности по ПА и возрастание по НК с конверсией βП свидетельствует, что некоторая доля НК образуется по по-



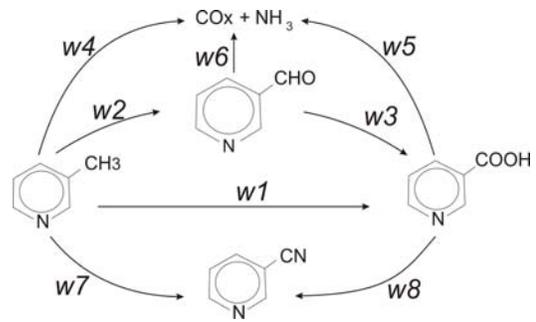
**Рис.1.** Скорости накопления в зависимости от конверсии βП при 270°C (1), 285°C (2) и 300°C (3). Объемная скорость  $910 \div 20\ 000 \text{ час}^{-1}$ ; βП:O<sub>2</sub>: H<sub>2</sub>O = 1:22:20 (%мол.)

следовательно пути через промежуточное окисление ПА.

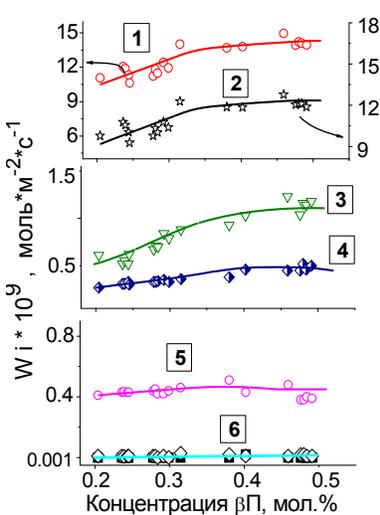
Таким образом, образование НК из  $\beta$ П происходит по параллельно-последовательной схеме, как непосредственно из  $\beta$ П, так и через промежуточное образование ПА.

Продукты глубокого окисления и ПН образуются как по параллельному пути из  $\beta$ П, так и по последовательному, при доокислении ПА и НК. С повышением температуры растут скорости расходования  $\beta$ П и образования продуктов, снижается селективность по целевому и увеличивается селективность по побочным продуктам.

Окисление НК исследовано в отдельном эксперименте в проточном реакторе. Продуктами превращения НК были  $\text{CO}_2$  и ПН, селективность по  $\text{CO}_2$  при вариации температуры и степени превращения НК составила 80-94%.

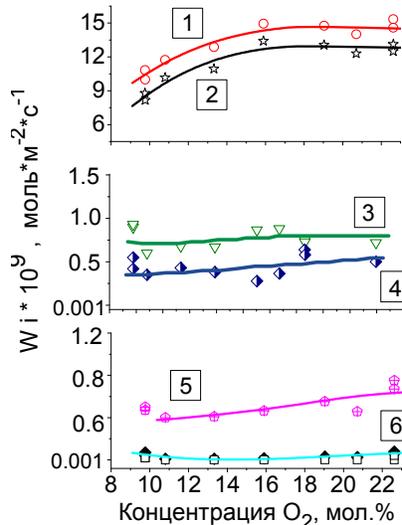


**Рис.2.** Схема окисления  $\beta$ П.  $w_j$  - скорости образования продуктов ( $j=1\div 8$ ): 1, 3 – НК из  $\beta$ П и ПА; 2 – ПА из  $\beta$ П; 4, 5, 6 –  $\text{COx}$  из  $\beta$ П, НК и ПА; 7, 8 – ПН из  $\beta$ П и НК

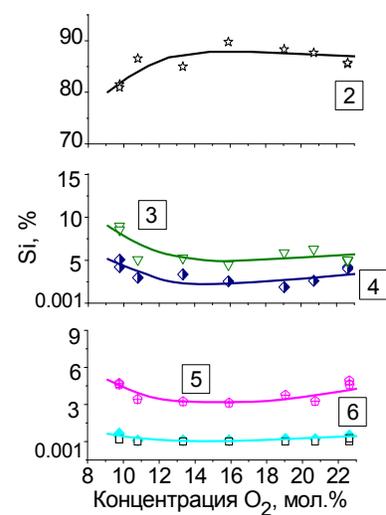


$\beta$ П (1), НК (2), ПА (3), ПН (4),  $\text{CO}_2$  (5), пиридин и  $\text{CO}$  (6)

**Рис.3.** Влияние стационарной концентрации  $\beta$ П на скорость расходования  $\beta$ П и скорости накопления продуктов.  $\tau = 0,7\div 1,1$  с; ИРС -  $\beta$ П: $\text{O}_2$ : $\text{H}_2\text{O} = (0,33\div 1,1):22:20$  (% мол.).



**Рис.4.** Влияние стационарной концентрации  $\text{O}_2$  на скорость расходования  $\beta$ П и скорости накопления продуктов.  $\tau = 0,9\div 1,2$  с; ИРС -  $\beta$ П: $\text{O}_2$ : $\text{H}_2\text{O} = 1:(9-23):20$  (% мол.).



**Рис.5.** Влияние стационарной концентрации  $\text{O}_2$  на селективности по продуктам.  $\tau = 0,9\div 1,2$  с; ИРС -  $\beta$ П: $\text{O}_2$ : $\text{H}_2\text{O} = 1:(9-23):20$  (% мол.).

**Влияние  $\beta$ -пиколлина и кислорода** изучалось при температуре  $270^\circ\text{C}$  в отдельных монопараметрических экспериментах, при постоянной конверсии  $\beta$ П  $60\pm 2\%$ . На рис.3 и 4 показаны зависимости скоростей частных реакций от стационарной концентрации  $\beta$ П и кислорода. На рис.5 показана зависимость селективностей по продуктам от стационарной концентрации кислорода. Скорости расходования  $\beta$ П и накопления НК от концентраций кислорода и  $\beta$ П достигают плато при соотношении исходных концентраций  $\text{O}_2/\beta$ П  $\sim 16$  или соотношении

стационарных концентраций  $\sim 30\div 45$ .

**Влияние воды** изучено в монопараметрических экспериментах при температуре  $270^\circ\text{C}$  и конверсии  $\beta\text{П}$   $\sim 30$  и  $\sim 80\%$  (рис.6.а, б). Соотношение в ИРС  $\text{O}_2:\beta\text{П}$  составило 18:1.

Вода способствует превращению  $\beta\text{П}$  (рис.6.а, кр.1.). Это влияние проявляется на стадиях образования НК (кр.2) и ПА (кр.3), а также на стадии окисления ПА в НК. Предполагается, что наблюдаемое ускорение стадий образования ПА и НК связано с увеличением центров адсорбции  $\beta\text{П}$ .

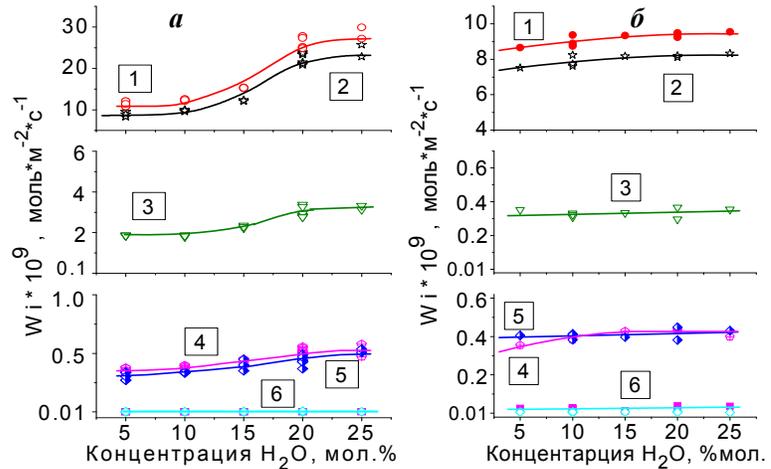
В области высоких конверсий  $\beta\text{П}$  (рис.6.б) влияние воды практически отсутствует, таким образом, вода не влияет на доокисление НК.

Изучено изменение активности и селективности при степени превращения НК 3-40% в интервале температур  $250\text{-}300^\circ\text{C}$ . Влияние компонентов реакционной смеси при степени превращения НК  $7\pm 2\%$  исследовано в интервале концентраций (%мол.) НК 0,01-0,17, кислорода 5-20 и водяных паров 0-20. Установлено, что вода не влияет на превращение НК, а кислород ускоряет образование продуктов из НК.

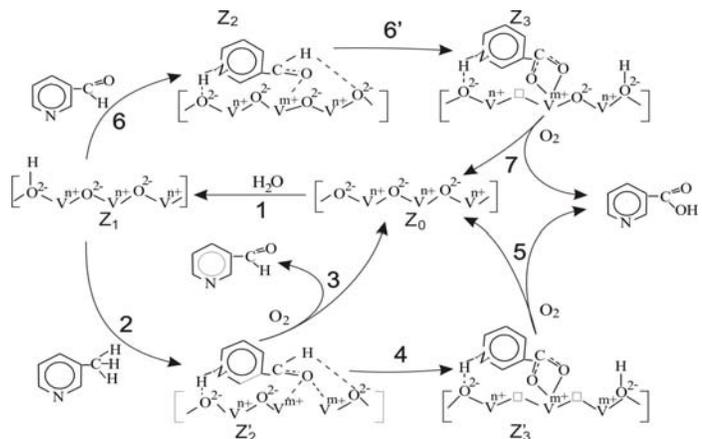
**В третьей главе** описан механизм образования НК, обоснована кинетическая модель окисления  $\beta\text{П}$ , выведены уравнения наблюдаемых скоростей реакций образования продуктов и определены параметры кинетической модели.

На основе результатов ИК-спектроскопических исследований механизм образования НК представлен схемой (рис.7). Номера стадий на рис.7 соответствуют номерам стадий стадийного механизма стр. 9-10.

Схема реакции, концентрационные зависимости скоростей частных реакций и механизм образования НК стали основой кинетической модели.



**Рис.6.** Влияние воды на скорость расходования  $\beta\text{П}$  и скорости накопления продуктов НК (2), ПА (3),  $\text{CO}_2$  (4), ПН (5) и  $\text{CO}$  (6) при конверсии  $\beta\text{П} = 28 \pm 1,5\%$ . (а) и  $\beta\text{П} = 80 \pm 1,5\%$ . (б).  $\beta\text{П}: \text{O}_2: \text{H}_2\text{O} = 1: 18: (5\text{-}25)$  (% мол.).



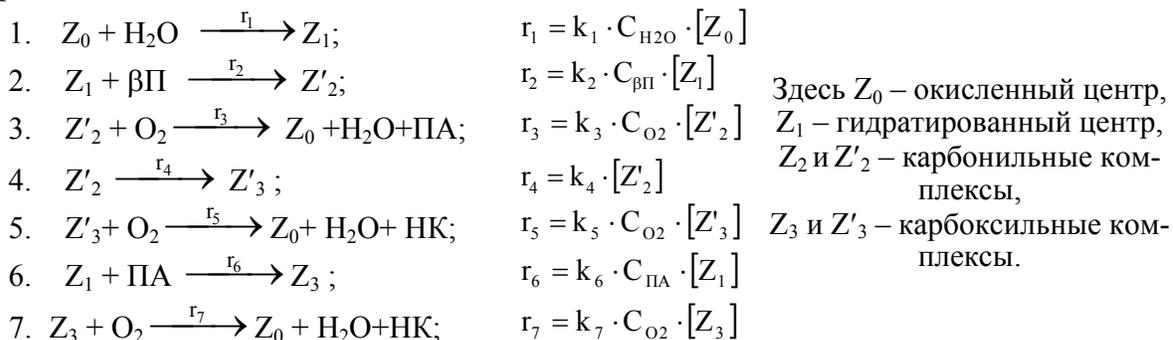
**Рис.7.** Поверхностные комплексы  $\beta\text{П}$  и ПА. Здесь  $Z_0$  – окисленный центр,  $Z_1$  – гидратированный центр,  $Z_2$  и  $Z_2'$  – карбонильные комплексы,  $Z_3$  и  $Z_3'$  – карбоксильные комплексы. [Yu.A.Chesalov, E.V.Ovchinnikova, G.Ya.Popova, T.V.Andrushkevich / Catalysis Today, 2010]

*Обоснование принятой стадийной схемы:*

- НК образуется из  $\beta\Pi$  и ПА на центрах  $Z_0$ , представляющих собой частицы  $[\text{VO}_x]_n$  в монослойной форме и на границах когерентного сращивания кристаллов  $\text{V}_2\text{O}_5$  и  $\text{TiO}_2$ .
- Селективное окисление  $\beta\Pi$ , а также образование ПА и НК, протекает на гидратированных центрах  $[\text{VO}_x]_n \cdot \text{H}_2\text{O}$ , обозначенных как  $Z_1$ .
- При адсорбции  $\beta\Pi$  и ПА поверхностные комплексы  $Z_2$  и  $Z'_2$  имеют альдегидоподобную структуру. Они превращаются в карбоксильные комплексы  $Z'_3$  или  $Z_3$  с различным числом атомов кислорода. Комплексы  $Z'_3$  и  $Z_3$  – ближайшие предшественники НК. В случае адсорбции ПА комплекс  $Z_2$  наблюдается при температурах ниже температур реакции. Его образование и превращение в комплекс  $Z_3$  протекает очень быстро, поэтому эта стадия не учитывалась при построении кинетической модели.
- В образовании поверхностных комплексов  $Z'_2$ ,  $Z'_3$  и  $Z_3$  принимает участие атом кислорода катализатора.
- Превращение комплекса  $Z'_2$  в ПА и комплексов  $Z'_3$  и  $Z_3$  в НК происходит при участии газообразного кислорода в совмещённой стадии с реокислением катализатора.

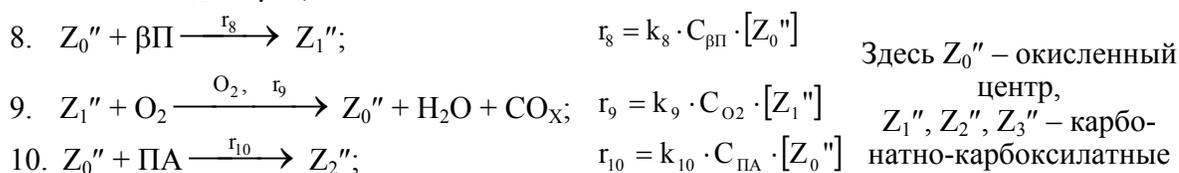
С учетом изложенных выше положений, стадийная схема образования НК была представлена в нижеследующем виде, где  $r_m$ ,  $k_m$  – скорость и константа  $m$ -ой стадии,  $m = 1, 2, \dots, 13$ ;  $C_{\text{H}_2\text{O}}$ ,  $C_{\text{O}_2}$ ,  $C_{\beta\Pi}$ ,  $C_{\text{ПА}}$  – концентрации воды, кислорода,  $\beta\Pi$ , ПА, соответственно.

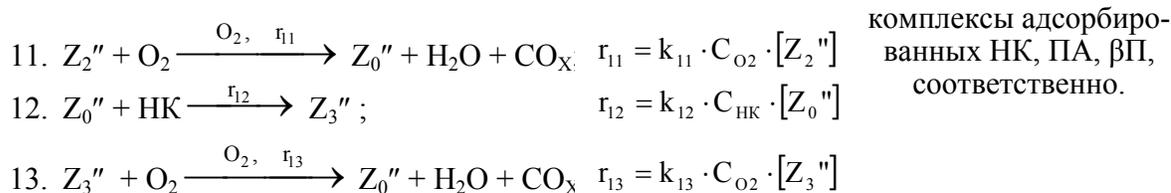
Образование НК и ПА:



- Глубокое окисление  $\beta\Pi$ , ПА и НК протекает на активных центрах  $Z_0''$  одного и того же типа, но отличных от центров селективного окисления. По аналогии с литературными данными, было предположено, что при глубоком окислении промежуточными поверхностными комплексами являются прочно связанные карбонатно-карбоксилатные комплексы. Эти комплексы окисляются слабо связанным или газообразным кислородом.

Образование  $\text{CO}_x$  из  $\beta\Pi$ , ПА и НК:





Вывод кинетических уравнений образования НК производился методом теории графов, с использованием понятий веса стадии, дерева и веса дерева.

Кинетическая модель, включающая скорости реакции расходования βП и накопления продуктов и соответствующая схеме реакции (рис.2), представлена ниже:

$$-W_{\beta П} = w_1 + w_2 + w_4 + w_7 = \frac{K_1 \cdot C_{\beta П}}{DEN1} + \frac{K_1 \cdot K_3 \cdot C_{\beta П} \cdot C_{O_2}}{DEN1} + \frac{K_4 \cdot C_{\beta П}}{DEN2} + \frac{K_7 \cdot C_{\beta П}}{DEN3}; \quad (1)$$

$$W_{НК} = w_1 + w_3 - w_5 - w_8 = \frac{K_1 \cdot C_{\beta П}}{DEN1} + \frac{K_2 \cdot C_{ПА} \cdot (1 + K_3 \cdot C_{O_2})}{DEN1} + \frac{K_5 \cdot C_{НК}}{DEN2} + \frac{K_8 \cdot C_{НК}}{DEN3}; \quad (2)$$

$$W_{ПА} = w_2 - w_3 - w_6 = \frac{K_1 \cdot K_3 \cdot C_{\beta П} \cdot C_{O_2}}{DEN1} - \frac{K_2 \cdot C_{ПА} \cdot (1 + K_3 \cdot C_{O_2})}{DEN1} - \frac{K_6 \cdot C_{ПА}}{DEN2}; \quad (3)$$

$$W_{CO_x} = w_4 + w_5 + w_6 = \frac{K_4 \cdot C_{\beta П}}{DEN2} + \frac{K_5 \cdot C_{НК}}{DEN2} + \frac{K_6 \cdot C_{ПА}}{DEN2}; \quad (4)$$

$$W_{ПН} = w_7 + w_8 = \frac{K_7 \cdot C_{\beta П}}{DEN3} + \frac{K_8 \cdot C_{НК}}{DEN3}. \quad (5)$$

Где  $w_j$  – скорость  $j$ -го маршрута ( $j=1, 2, \dots, 8$ ), моль·м<sup>-3</sup>·с<sup>-1</sup>;

$$DEN1 = 1 + K_1 \cdot C_{\beta П} \cdot A + K_2 \cdot C_{ПА} \cdot B + K_3 \cdot C_{O_2}; \quad DEN2 = 1 + \frac{K_{13} \cdot C_{\beta П}}{C_{O_2}} + \frac{K_{14} \cdot C_{НК}}{C_{O_2}} + \frac{K_{15} \cdot C_{ПА}}{C_{O_2}};$$

$$DEN3 = 1 + \frac{K_{16} \cdot C_{\beta П}}{C_{O_2}} + \frac{K_{17} \cdot C_{НК}}{C_{O_2}}; \quad A = K_{11} + \frac{K_{12}}{C_{H_2O}} + \frac{K_9}{C_{H_2O}} + \frac{K_9 \cdot K_3 \cdot C_{O_2}}{C_{H_2O}}; \quad B = K_3 \cdot K_{10} + \frac{K_{10}}{C_{O_2}} + \frac{K_9}{C_{H_2O}} + \frac{K_9 \cdot K_3 \cdot C_{O_2}}{C_{H_2O}};$$

$$K_1 = k_2; \quad K_2 = k_6; \quad K_3 = \frac{k_3}{k_4}; \quad K_4 = k_8; \quad K_5 = k_{12}; \quad K_6 = k_{10}; \quad K_9 = \frac{1}{k_1}; \quad K_{10} = \frac{1}{k_7}; \quad K_{11} = \frac{1}{k_4}; \quad K_{12} = \frac{1}{k_5};$$

$$K_{13} = \frac{k_8}{k_9}; \quad K_{14} = \frac{k_{12}}{k_{13}}; \quad K_{15} = \frac{k_{10}}{k_{11}}.$$

ПН образуется путем взаимодействия βП и НК с поверхностными азотсодержащими фрагментами, остаточными после глубокого окисления НК, ПА, βП. Наблюдаемая корреляция селективностей по CO<sub>2</sub> и ПН а также экспериментальные зависимости скоростей образования ПН от концентраций кислорода и βП и отсутствие влияния воды позволяет описать скорость образования ПН в *ур.(5)* аналогично *ур.4* для скорости образования CO<sub>x</sub>.

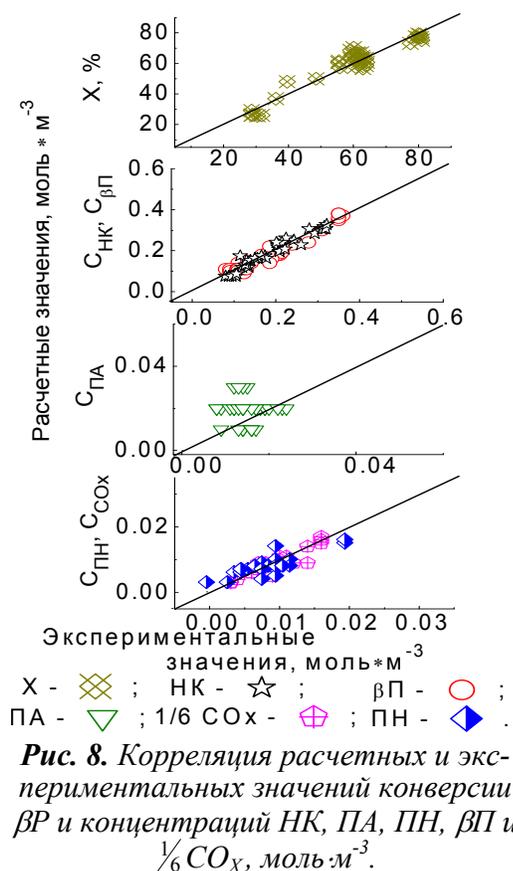
**Параметры кинетической модели определены** путем минимизации функции, представляющей сумму модулей отклонений расчетных концентраций компонентов реакционной смеси от экспериментально измеренных в ПЦУ. Минимизация проведена по процедуре, основанной на алгоритме Розенброка.

Задача минимизации решалась поэтапно. Вначале был получен набор констант  $K_i$  для температур 270, 285 и 300°C. Затем из экспериментов, в которых при 270°C исследовано влияние O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, βП и окисление НК, были найдены соответствующие константы  $K_i$ , их математическое ожидание  $\mu$  и дисперсия  $\sigma^2$ .

После этого графически, из аррениусовской зависимости, были найдены наблюдаемые энергии активации  $E_i$ .

Параметры кинетической модели приведены в табл.1. Корреляция экспериментальных и расчетных значений конверсии  $\beta_P$  и концентраций продуктов показана на рис.8. Среднее отклонение  $\Delta$  расчетных и экспериментальных значений концентраций находится в пределах точности эксперимента:  $\Delta C_{\beta P} = 2,2\%$ ,  $\Delta C_{HK} = 1,6\%$ ,  $\Delta C_{ПА} = 7,5\%$ ,  $\Delta C_{COx} = 3,4\%$ ,  $\Delta C_{ПН} = 1,3\%$ ; и для конверсии  $\beta_P$   $\Delta X_{\beta P} = 2,7\%$  (рис.8).

Построенная кинетическая модель удовлетворительно описывает окисление  $\beta_P$  на  $V_2O_5-TiO_2$  во всем интервале исследованных условий.



**Таблица 1.** Параметры уравнений кинетической модели окисления  $\beta_P$  на  $V_2O_5-TiO_2$

| Константы | Размерность                   | Значение $K_i$ при 270°C ( $\mu$ ) | $\frac{\sqrt{\sigma^2}}{2}$ | $E_i$ , $\frac{kJ}{mole}$ |
|-----------|-------------------------------|------------------------------------|-----------------------------|---------------------------|
| K1        | $s^{-1}$                      | 3,950                              | $\pm 0,089$                 | 44,0                      |
| K2        | $s^{-1}$                      | 2,940                              | $\pm 0,117$                 | 42,3                      |
| K3        | $m^3 \cdot mole^{-1}$         | 0,4670                             | $\pm 0,026$                 | 24,3                      |
| K4        | $s^{-1}$                      | 0,0203                             | $\pm 0,002$                 | 1,7                       |
| K5        | $s^{-1}$                      | 0,1931                             | $\pm 0,004$                 | 31,0                      |
| K6        | $s^{-1}$                      | 0,1374                             | $\pm 0,004$                 | 37,3                      |
| K7        | $s^{-1}$                      | 0,4241                             | $\pm 0,016$                 | 7,5                       |
| K8        | $s^{-1}$                      | 0,2262                             | $\pm 0,01$                  | -3,4                      |
| K9        | $s$                           | 2,06                               | $\pm 0,117$                 | -26,4                     |
| K10       | $s$                           | 121                                | $\pm 2,45$                  | 26,4                      |
| K11       | $s \cdot m^3 \cdot mole^{-1}$ | 0,19                               | $\pm 0,024$                 | -3,4                      |
| K12       | $s$                           | 6                                  | $\pm 0,332$                 | 25,1                      |
| K13       | безразмерная                  | 294                                | $\pm 1$                     | 0,0                       |
| K14       | безразмерная                  | 349                                | $\pm 1$                     | 8,8                       |
| K15       | безразмерная                  | 299                                | $\pm 1$                     | 0,0                       |
| K16       | безразмерная                  | 379                                | $\pm 10,3$                  | 2,1                       |
| K17       | безразмерная                  | 314                                | $\pm 7,06$                  | 0,0                       |

В четвертой главе проведено исследование синтеза НК на пилотной установке, где моделировались условия процесса в элементе трубчатого реактора – единичной трубке с катализатором. Результаты экспериментов сопоставлены с расчетными данными. Расчет каталитического процесса в трубчатом реакторе выполнен на основе математической модели [ТОХТ, т.40, с.1–14, 2006].

Пилотная установка состояла из трех основных узлов: узла приготовления и подачи реакционной смеси, реакторного узла и узла выделения продуктов. Реактор в виде U-образной трубки с неподвижным слоем катализатора размещался в термостате с псевдооживленным слоем оксида алюминия. НК выделяли непосредственно после реактора в кристаллизаторе. Партия  $V_2O_5-TiO_2$  катализатора в форме колец  $\varnothing 4$  мм в объеме 1,6 л была приготовлена из промышленного сырья

на опытно-промышленном оборудовании ИК СО РАН.

В экспериментах расход реакционной смеси варьировали от 0,9 до 1,4 нм<sup>3</sup>/ч. При этом расход раствора 10-12 мас.% βР в воде составлял 170-360 г/ч, расход воздуха – 0,6-1,0 нм<sup>3</sup>/ч, концентрации компонентов ИРС (%мол.) βП: О<sub>2</sub>: Н<sub>2</sub>О = (0,5÷0,8): (14÷15): (25÷30), азот по балансу. Линейная скорость U была в пределах 0,6÷1,0 нм/с, при этом время контакта τ составляло 4÷6,5с. Температуру хладагента в термостате Т<sub>в</sub> изменяли в пределах 260-285°С.

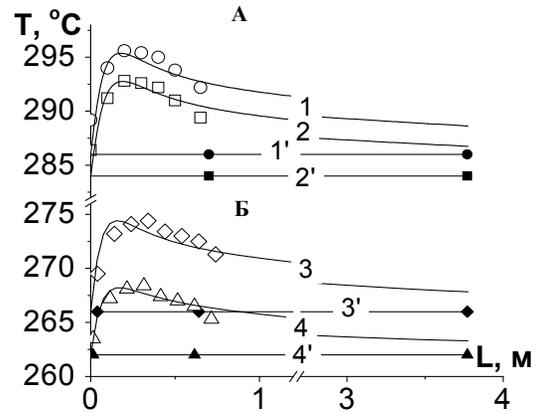
Температурный профиль характеризовался ярко выраженной «горячей точкой» (рис.9) в интервале 266-296°С. При Т<sub>г.т.</sub>>295°С резко увеличивался выход СО<sub>х</sub> и возрастала температура, в результате чего частично спекался катализатор в области «горячей точки». Поэтому 295°С – максимально допустимая температура в слое катализатора.

В результате испытания процесса синтеза НК в трубчатом реакторе установлено влияние основных технологических параметров процесса – времени контакта, температуры Т<sub>в</sub>, линейной скорости U и концентрации βП (С<sub>βП</sub>) – на конверсию βП (X<sub>βП</sub>), селективность по НК (S<sub>НК</sub>) и другим продуктам, выход НК (Y<sub>НК</sub>), а также на производительность единицы объема катализатора П<sub>КАТ</sub>.

Экспериментальные данные, полученные на пилотной установке, сопоставлены с расчетами процесса окисления βП на основе модели трубчатого реактора. Сравнивались температурные профили по высоте реактора (рис.9) и концентрации продуктов на выходе из реактора (рис.10).

Несмотря на отклонение единичных точек, экспериментальные концентрации продуктов удовлетворительно согласуются с расчетными концентрациями (рис.10), а экспериментальные профили температуры по длине слоя катализатора – с расчетными профилями (рис.9).

С учетом ограничений по температуре, найдены условия достижения максимальной производительности катализатора по НК 26,5 г НК·л<sup>-1</sup>·ч<sup>-1</sup>.



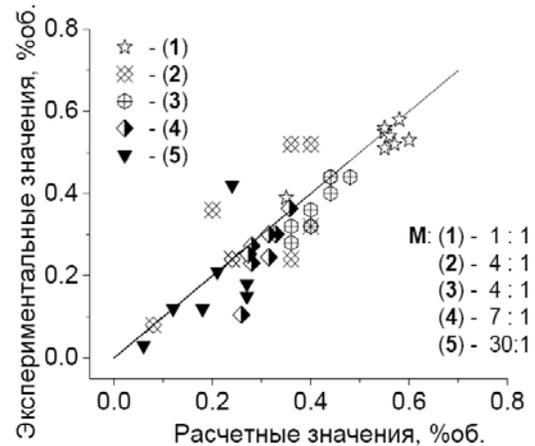
**Рис.9.** Профили температур (Т) по высоте трубчатого реактора (L) при вариации U (А) и С<sub>βП</sub> (Б). 1, 2 – Т<sub>в</sub>, 1', 2' – температура в реакторе.

А: 1 - U = 0,86 нм/с, Т<sub>в</sub> = 286°С;

2 - U = 0,95 нм/с, Т<sub>в</sub> = 284°С;

Б: 3 - С<sub>βП</sub> = 0,8% мол., Т<sub>в</sub> = 266°С;

4 - С<sub>βП</sub> = 0,5% мол., Т<sub>в</sub> = 262°С.



**Рис.10.** Сопоставление экспериментальных и рассчитанных по математической модели концентраций на выходе из реактора НК (1), βП (2), СО<sub>х</sub> (3), ПН (4) и ПА (5). М - масштаб координатной сетки для различных веществ.

Результаты математического моделирования с использованием кинетической модели процесса синтеза НК удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными, полученными на пилотной установке.

**В пятой главе** проведено математическое моделирование процесса синтеза НК в трубчатом реакторе, детально исследованы факторы, определяющие эффективность процесса, проанализировано влияние рецикла, предложена технологическая схема процесса.

Основные технологические параметры процесса синтеза НК и конструктивные характеристики трубчатого реактора были найдены на основе построенной в данной работе наблюдаемой кинетической модели окисления  $\beta\Pi$  на  $V_2O_5$ - $TiO_2$  катализаторе и квазигомогенной математической модели реактора [ТОХТ, т.40, с.1–14, 2006].

**Математическое моделирование процесса окисления  $\beta\Pi$  в трубчатом реакторе** включало следующие этапы:

1. Определение пределов варьирования параметров и ограничений на них.
2. Определение параметрической чувствительности температуры в «горячей точке» к входным параметрам (ПЧ) и оптимального внутреннего диаметра трубки  $d_{тр}$ .
3. Формулирование критериев оптимизации.
4. Исследование влияния параметров процесса с учетом критериев оптимизации.
5. Исследование влияния рецикла части реакционной смеси на показатели процесса синтеза НК.
6. Определение технологических и конструктивных параметров реактора, соответствующих максимальной производительности единицы объема катализатора и минимальной металлоемкости реактора.

При выборе оптимальных параметров процесса были приняты следующие ограничения:

- максимальная температура в слое катализатора – не более  $290^\circ\text{C}$ ,
- минимальная температура в слое катализатора – не менее  $260^\circ\text{C}$ ,
- гидравлическое сопротивление слоя  $\Delta P$  – не более  $0,2 \text{ кгс/см}^2$ ,
- линейная скорость потока  $U$  с учетом ограничения на  $\Delta P$  – не более  $1,75 \text{ м/с}$ .

По результатам экспериментального исследования и математического моделирования процесса в трубчатом реакторе пилотной установки были установлены условия достижения высокой производительности катализатора  $\Pi_{кат}$  с ограничением на максимальную температуру:  $U = 0,6 \div 1,0 \text{ м/с}$ , концентрация  $C_{\beta\Pi} = 0,8 \div 1,5\%$  мол., температура  $T_w = 270 \div 280^\circ\text{C}$ .

**Параметрическая чувствительность** температуры в «горячей точке» (ПЧ) к изменениям входных величин  $\frac{\Delta T_{т.г.}}{\Delta a}$  является важнейшим показателем работы трубчатого реактора и определяет принципы автоматического регулирования процесса. Оптимальный диаметр трубки  $d_{тр}$  и другие параметры реактора под-

бираются так, чтобы при обычных колебаниях входных величин ПЧ в «горячей точке» не превышала 5-6 градусов.

Другим важным параметром трубчатого реактора, определяющим равномерность распределения потока по сечению слоя, является соотношение диаметров трубки  $d_{тр}$  и зерна  $d_z$ , оптимальное значение которого  $d_{тр}/d_z \geq 5$ . При проведении процесса синтеза НК на катализаторе в форме кольца  $d_z = 4$  мм в трубках  $d_{тр} = 25 \div 32$  мм соотношение  $d_{тр}/d_z = 6,3 \div 8$ , что соответствует требованиям.

ПЧ процесса синтеза НК определена для трубок диаметром  $25 \div 32$  мм при одновременной вариации температуры  $T_w = 270 \div 280^\circ\text{C}$ , температуры газа на входе в реактор  $T_{вх} = 260 \div 280^\circ\text{C}$ , скорости  $U = 0,8 \div 1,0$  м/с и начальной концентрации  $C_{вп} = 0,8 \div 1,5\%$  мол. ПЧ процесса в пределах вариации указанных выше параметров заметно меньше принятых значений (рис.11). Несмотря на низкую ПЧ, дальнейшее увеличение  $d_{тр}$  невозможно, так как при  $d_{тр} > 32$  мм температура  $T_{г.г.} \geq 292^\circ\text{C}$  (рис.12), что выше верхнего предела температуры в слое катализатора.

Таким образом, с учетом принятых ограничений и допущений  $d_{тр} = 30$  мм является оптимальным для данного процесса. Температура  $T_{г.г.}$  наиболее чувствительна к изменению температуры хладагента  $\frac{\Delta T_{г.г.}}{\Delta T_w} = 1,1 \frac{^\circ\text{C}}{1^\circ\text{C}}$  и линейной скорости  $\frac{\Delta T_{г.г.}}{\Delta U} = 0,7 \frac{^\circ\text{C}}{0,1 \text{ м/с}}$ . Эти параметры были выбраны для управления процессом синтеза НК.

### Критерии оптимизации

На рис.13 приведены зависимости  $S_{НК}$  и  $Y_{НК}$  от конверсии  $X_{вп}$  и зависимость конверсии  $X_{вп}$  от условного времени контакта  $\tau$  в трубке диаметром 30 мм и длиной  $L_{тр}$ . Точки – максимальные величины  $S_{НА}$  и  $Y_{НА}$  при соответствующих значениях  $X_{вп}$  и  $\tau$ . Приведенный график дает на-

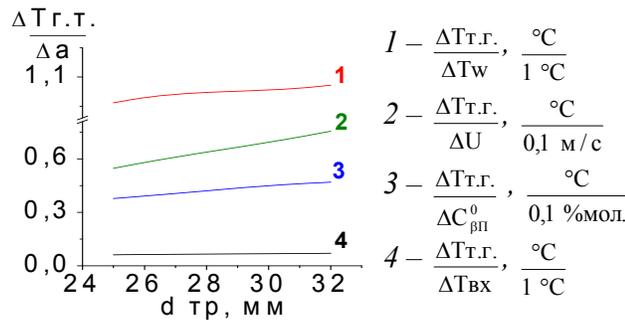


Рис.11. Зависимость параметрической чувствительности в «горячей точке» по различным параметрам от диаметра трубки

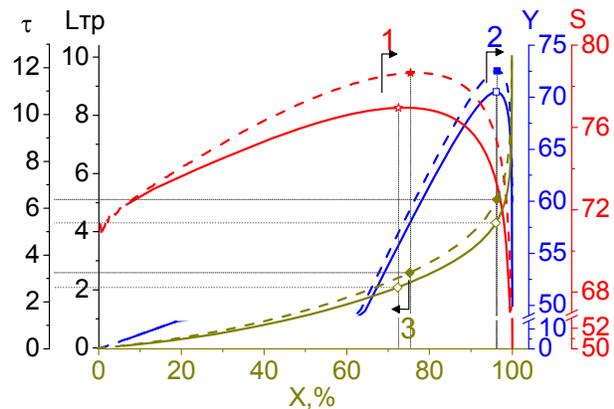
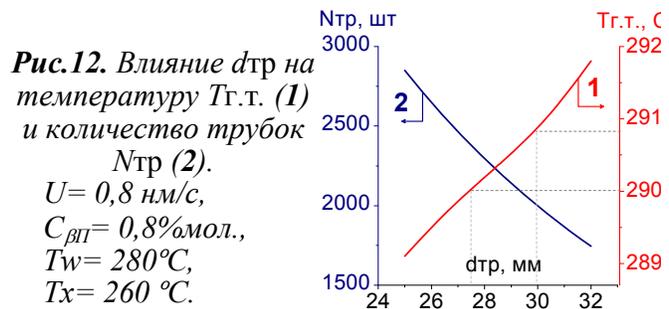


Рис.13. Условия достижения максимальных  $S_{НК}$  и  $Y_{НК}$  в трубке  $d_{тр} = 30$  мм при варьировании  $T_w$ :  $270^\circ\text{C}$  (пунктир) и  $280^\circ\text{C}$  (линия),  $T_{вх} = 260^\circ\text{C}$ ,  $U = 0,8$  м/с,  $C_{вп} = 0,8\%$  мол. Точки – максимальные значения  $S_{НК}$  и  $Y_{НК}$  и соответствующие им значения  $X_{вп}$  и  $\tau$ .

глядное представление о характере влияния  $T_w$  на условия достижения максимальных величин  $S_{HK}$  и  $Y_{HK}$ .

Зависимость селективности  $S_{HK}$  от конверсии  $X_{\beta\Pi}$  проходит через максимум при  $X_{\beta\Pi} = 75-83\%$ . При этом значение выхода  $Y_{HK}$  не более 60-65%, что значительно меньше максимально возможного в данных условиях значения  $Y_{HK} = 70-80\%$  при конверсии  $X_{\beta\Pi} = 95-98\%$ . Отличие величин конверсии  $X_{\beta\Pi}$ , при которых достигаются максимальные значения  $Y_{HK}$  и  $S_{HK}$ , составляет 15-20%, что соответствует увеличению  $\tau$  и  $L_{tr}$  примерно в 2 раза (рис.13). Поскольку производительность катализатора  $\Pi_{КАТ}$  снижается с увеличением длины  $L_{tr}$ , то при максимальном значении  $S_{HK}$  производительность  $\Pi_{КАТ}$  будет выше, чем при максимальном выходе  $Y_{HK}$ .

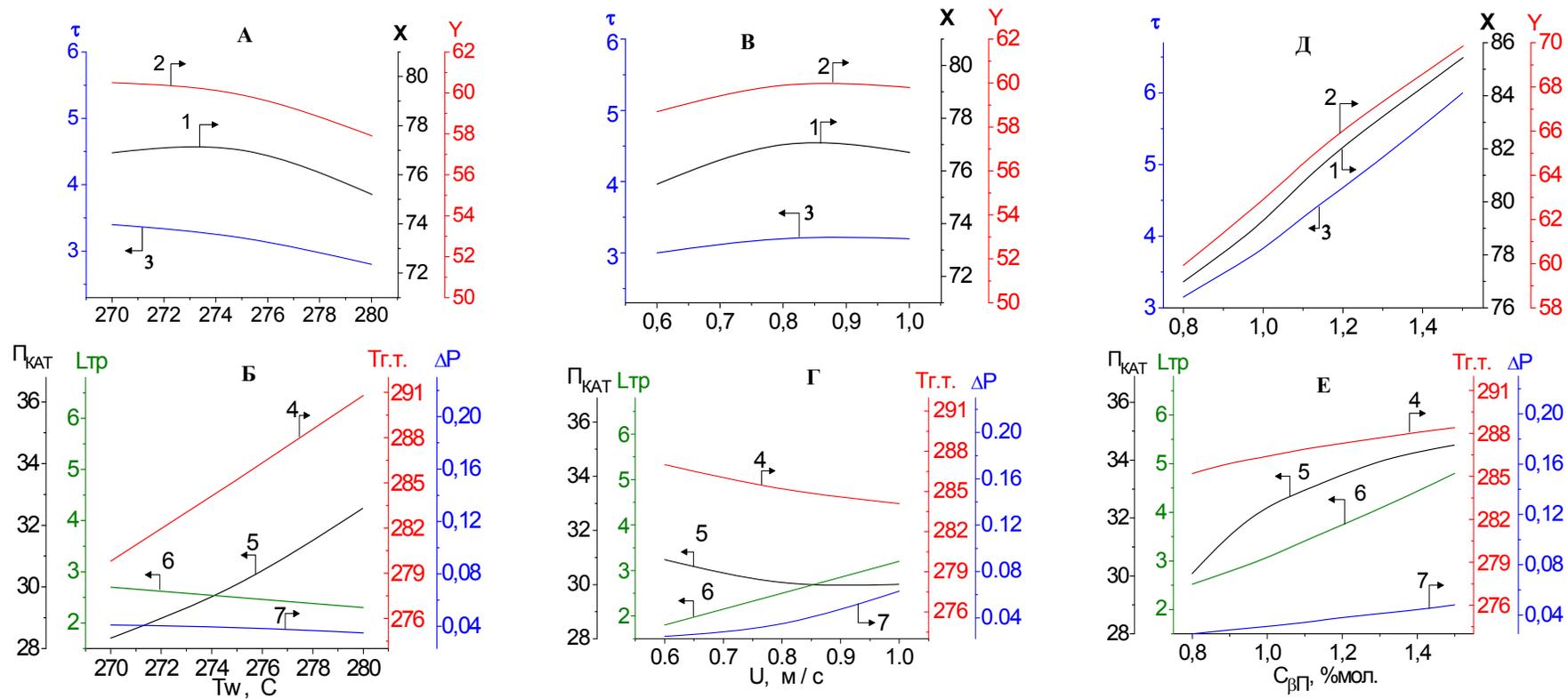
Таким образом, принят следующий показатель эффективности процесса окисления  $\beta\Pi$  – выход  $Y_{HK}$  при максимальной величине селективности  $S_{HK}$  в слое катализатора; кроме того, дополнительно приняты технико-экономические критерии - максимальная производительность катализатора  $\Pi_{КАТ}$  при минимальной металлоемкости трубчатой части реактора  $G_{МЕ}$ .

**Влияние температуры входа реакционной смеси в слой катализатора  $T_{вх}$**  на выход НК при максимальном значении  $S_{HK}$  слабо выражено. Поскольку с увеличением  $T_{вх}$  увеличиваются затраты на подогрев реакционной смеси, то с учетом возможности десублимации НК при  $\sim 235^\circ\text{C}$  температура входа  $T_{вх} = 260^\circ\text{C}$  была принята как оптимальная.

**С увеличением температуры хладагента  $T_w$**  увеличивается скорость реакции, но снижается селективность  $S_{HK}$  в результате увеличения доли побочных продуктов. С увеличением  $T_w$  максимальные значения  $S_{HK}$  достигаются при меньшей величине конверсии  $X_{\beta\Pi}$ , которой соответствуют меньшие  $L_{tr}$  и  $\tau$  (рис.14.А-Б).

**Увеличение линейной скорости  $U$**  от 0,6 до 1 м/с слабо влияет на максимальное значение  $S_{HK}$  (рис.14.В-Г). Увеличение  $U$  позволяет снизить  $T_{г.т.}$  (рис.14.Г). Вместе с тем, снижается скорость реакции и в результате увеличивается время контакта, требуемое для достижения максимальной  $S_{HK}$  (рис.14.В). Увеличение  $\tau$  связано с увеличением  $L_{tr}$ , что в свою очередь влияет на снижение производительности катализатора  $\Pi_{КАТ}$  (рис.14.Г).

**С увеличением концентрации  $C_{\beta\Pi}$**  в смеси от 0,8 до 1,5% мол. соотношение исходных концентраций  $O_2/\beta\Pi$  снижается от 21 до 11. С одной стороны, при этом уменьшается образование побочных продуктов из  $\beta\Pi$ , ПА и НК, с другой – снижается скорость реакции. В результате максимальные значения селективности  $S_{HK}$  по слою катализатора растут, растет выход  $Y_{HK}$ , но увеличиваются и требуемые для их достижения время контакта (рис.14.В), и, соответственно,  $L_{tr}$  (рис.14.Е).



**Рис.14.** Влияние температуры  $T_w$  (А,Б), линейной скорости  $U$  (В,Г) и исходной концентрации  $C_{\text{БР}}$  (Д, Е) на конверсию  $X_{\text{БР}}$ , % (1), выход  $Y_{\text{НК}}$ , мол.% (2),  $\tau$ , с (3), температуру  $T_{\text{г.т.}}$ , °C (4); производительность катализатора  $\Pi_{\text{КАТ}}$ ,  $\text{кг} \cdot \text{м}^{-3} \cdot \text{ч}^{-1}$  (5), длину  $L_{\text{ТР}}$ , м (6) и  $\Delta P$ , атм (7), соответствующие максимальной  $S_{\text{НК}}$ .  
 $T_{\text{вх}}=260^\circ\text{C}$ . А,Б:  $U=0,8\text{ м/с}$ ,  $C_{\text{БР}}=0,8\%\text{ мол.}$ , В,Г:  $T_w=275^\circ\text{C}$ ,  $C_{\text{БР}}=0,8\%\text{ мол.}$ , Д,Е:  $T_w=275^\circ\text{C}$ ,  $U=0,8\text{ м/с}$ .

С увеличением концентрации  $\beta\Pi$  и производительности  $\Pi_{\text{КАТ}}$  снижаются требуемые для заданной мощности производства объем катализатора в каждой трубке  $V_{\text{КАТ}}$  и количество трубок  $N_{\text{тр}}$ , но увеличивается  $L_{\text{тр}}$ . Для нахождения оптимальных величин исходной  $C_{\beta\Pi}$  была сделана оценка металлоемкости реактора по массе его трубчатой части  $G_{\text{МЕ}}$  с количеством трубок  $N_{\text{тр}}$  длиной  $L_{\text{тр}}$ . Показатели определены в расчете на мощность 1000 тонн НК в год.

В результате математического моделирования процесса синтеза НК в трубчатом реакторе, оптимизированного по критерию максимальной селективности  $S_{\text{НК}}$ , были получены следующие оптимальные технологические и конструктивные параметры процесса, при которых максимальное значение селективности  $S_{\text{НК}}$  составляет 79,9%:  $d_{\text{тр}} = 30$  мм;  $T_{\text{вх}} = 260^{\circ}\text{C}$ ;  $T_{\text{w}} = 275^{\circ}\text{C}$ ;  $U = 0,8$  нм/с; исходная концентрации  $C_{\beta\Pi} = 1,0-1,1\%$  мол.;  $L_{\text{тр}} = 3 \div 4$  м для реактора с рециклом.

**Определение оптимальных условий процесса синтеза НК в трубчатом реакторе** выполнено путем сравнения оптимальных технологических параметров процесса и конструктивных характеристик реактора, найденных для двух технологических схем – с рециклом и без рецикла.

Основываясь на профиле конверсии  $X_{\beta\Pi}$  по длине трубки  $L_{\text{тр}}$  и зависимости  $S_{\text{НК}}$  от конверсии  $X_{\beta\Pi}$  (рис.14), оптимальное значение конверсии приняли равным 95%, т. к. при  $X_{\beta\Pi} > 95\%$  наблюдается доокисление продукта и резкое снижение селективности  $S_{\text{НК}}$ .

Требуемая глубина конверсии  $X_{\beta\Pi}$  может быть достигнута либо за счет использования технологической схемы с применением рецикла части реакционной смеси, либо за счет увеличения времени контакта при увеличении  $L_{\text{тр}}$ .

- Рецикл реакционной смеси необходимо проводить после выделения основного продукта – НК. Это позволит избежать доокисления НК в ходе реакции и достичь нужной глубины конверсии за счет возврата в реактор непрореагировавшего исходного продукта –  $\beta\Pi$  и промежуточного продукта – ПА. В результате выход НК в расчете на израсходованный  $\beta\Pi$  будет увеличен.
- Увеличение длины трубки до 4,5-5 м также позволяет достичь требуемой конверсии  $X_{\beta\Pi} = 95\%$  при значении выхода  $Y_{\text{НК}}$ , близкого к максимальному (рис.13). В этом случае технологический процесс окисления может проводиться по схеме без рецикла. Однако увеличение  $L_{\text{тр}}$  приводит к усложнению конструкции реактора и увеличению капитальных и эксплуатационных затрат.

**Моделирование процесса синтеза НК в трубчатом реакторе с рециклом части реакционной смеси.** Для достижения максимальной селективности  $S_{\text{НК}}$  необходимо применение рецикла. Рецикл заметно влияет на содержание  $\text{O}_2$  в исходной реакционной смеси, поскольку часть кислорода воздуха расходуется на образование воды,  $\text{COx}$ , ПН, ПА и других продуктов реакции, а увеличение доли рецикла приводит к уменьшению доли сбрасываемого газа и, соответственно, к уменьшению подачи свежего воздуха и к существенному снижению соотношения исходных концентраций  $\text{O}_2/\beta\Pi$ . Численное исследование влияния доли рецикла на показатели процесса позволило учесть ключевую роль соотношения исходных концентраций  $\text{O}_2/\beta\Pi$ . Расчеты были проведены для оптимальных па-

раметров процесса:  $d_{tr}=30\text{мм}$ ,  $U=0,8\text{м/с}$ ,  $T_{вх}=260^\circ\text{С}$ ,  $T_{w}=275^\circ\text{С}$ , при варьировании концентрации  $\beta\text{П}$  от 0,8 до 1,1% мол. и длины слоя катализатора 3 и 4 м. Исходная концентрация  $\text{H}_2\text{O}$  – 20% мол. Долю рецикла варьировали от 70 до 85%, так чтобы соотношение  $\text{O}_2/\beta\text{П}$  было не менее 11. Допустимый интервал соотношения  $\text{O}_2/\beta\text{П}$  равный 11-20 определен по результатам теоретической оптимизации процесса при использовании разработанной кинетической модели.

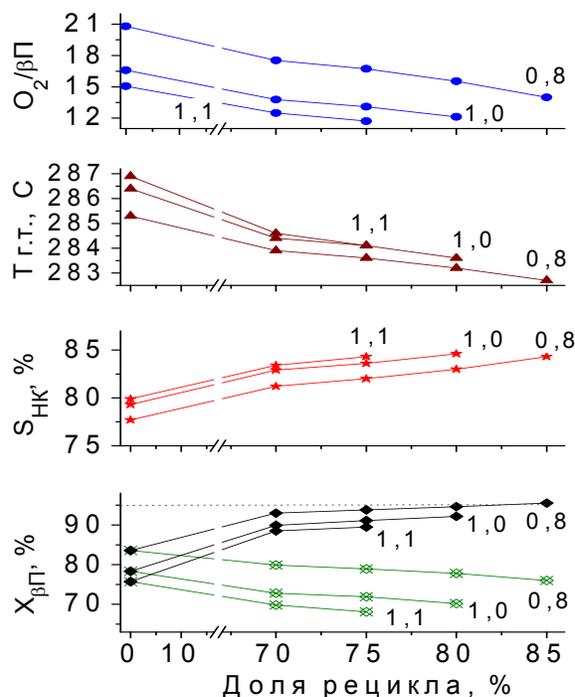
Состав реакционной смеси на входе в реактор определялся по материальному балансу схемы с рециклом при помощи программы, позволяющей вести итерационные вычисления до достижения заданных показателей процесса окисления  $\beta\text{П}$ .

С увеличением доли рецикла снижается соотношение  $\text{O}_2/\beta\text{П}$  (рис.15), что приводит к уменьшению образования побочных продуктов, поэтому несколько снижается температура в слое катализатора, в том числе и температура Тг.т.. В результате селективность  $S_{\text{НК}}$  растет, а конверсия  $X_{\beta\text{П}}$  за проход снижается. С увеличением доли рецикла конверсия с учетом рецикла  $X_{\beta\text{П}}^{\text{REC}}$  увеличивается.

По итогам исследования влияния рецикла реакционной смеси и связанного с ним влияния соотношения  $\text{O}_2/\beta\text{П}$  на показатели процесса синтеза НК, близкие к достижению максимальной селективности, было установлено, что при использовании рецикла:

- значительно увеличивается  $S_{\text{НК}}$ ;
- значительно увеличиваются  $X_{\beta\text{П}}$  и  $Y_{\text{НК}}$ ;
- незначительно изменяется производительность катализатора  $P_{\text{КАТ}}$  при заданном составе ИРС;
- значительно снижается соотношение концентраций  $\text{O}_2/\beta\text{П}$ ;
- существует предельное значение соотношения концентраций  $\text{O}_2/\beta\text{П} \geq 11$ , что накладывает ограничения на исходную концентрацию  $\beta\text{П}$  и на долю рецикла.

**Оптимальные параметры реактора синтеза НК мощностью 1000 тонн в год.** Сравнивались оптимальные характеристики реакторов, рассчитанные для технологических схем с рециклом (2 варианта) и без рецикла (2 варианта), отвечающие ограничениям на соотношение  $\text{O}_2/\beta\text{П} \geq 11$  и конверсию  $X_{\beta\text{П}}^{\text{REC}} = 95\%$  для режимов с рециклом и  $X_{\beta\text{П}} = 95\%$  для режимов без рецикла. В табл.2 приведены некоторые технологические показатели и конструктивные характеристики трубчатых реакторов без рецикла (Варианты №1 и №2) и с рециклом (Варианты №3 и №4).



**Рис.15.** Влияние доли рецикла на показатели процесса.  $L_{tr} = 3\text{м}$ ,  $C_{\beta\text{П}} = 0,8, 1,0$  и  $1,1\%$  мол.,  $U = 0,8\text{м/с}$ ,  $T_{вх} = 260^\circ\text{С}$ ,  $T_w = 275^\circ\text{С}$ .

Максимальная производительность катализатора  $P_{\text{КАТ}} \sim 27,9 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3} \cdot \text{ч}^{-1}$  и минимальная металлоемкость аппарата  $G_{\text{МЕ}} \sim 9,3$  тонн достигаются при проведении процесса с долей рецикла 0,70 при исходной концентрации  $\beta\text{П} = 1,0\%$  мол. и  $L_{\text{тр}} = 4$  м (Вариант №4, табл.2). Вариант №1 без рецикла, при  $C_{\beta\text{П}} = 0,8\%$  мол. характеризуется малой производительностью катализатора  $P_{\text{КАТ}} \sim 20,1 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3} \cdot \text{ч}^{-1}$  и высокой металлоемкостью аппарата  $G_{\text{МЕ}} \sim 12,9$  тонн.

Из сопоставления вариантов следует, что оптимальным является проведение процесса с долей рецикла 0,85 в реакторе при  $L_{\text{тр}} = 3$  м, исходной  $C_{\beta\text{П}} = 0,8\%$  мол. (Вариант №3, табл.2). При такой организации процесса синтеза НК достигается максимальный выход  $Y_{\text{НК}} \sim 81\%$ , что при одинаковой конверсии  $\beta\text{П}$  соответствует максимальной селективности  $S_{\text{НК}} \sim 84\%$ . Производительность катализатора  $P_{\text{КАТ}}$  близка к максимальной, а металлоемкость  $G_{\text{МЕ}}$  реактора к минимальной.

По результатам анализа оптимальных вариантов технологических схем с применением рецикла и без рецикла при соответствующих им оптимальных режимах и конструкции реакторов (табл.2) можно отметить следующие достоинства технологической схемы с рециклом (Вариант №3, табл.2): увеличение  $P_{\text{КАТ}}$  на  $\sim 16\%$ ; увеличение  $Y_{\text{НК}} \sim 6-7\%$  мол.; уменьшение  $L_{\text{тр}}$  на 2 м; снижение  $G_{\text{МЕ}}$  на  $\sim 14\%$ .

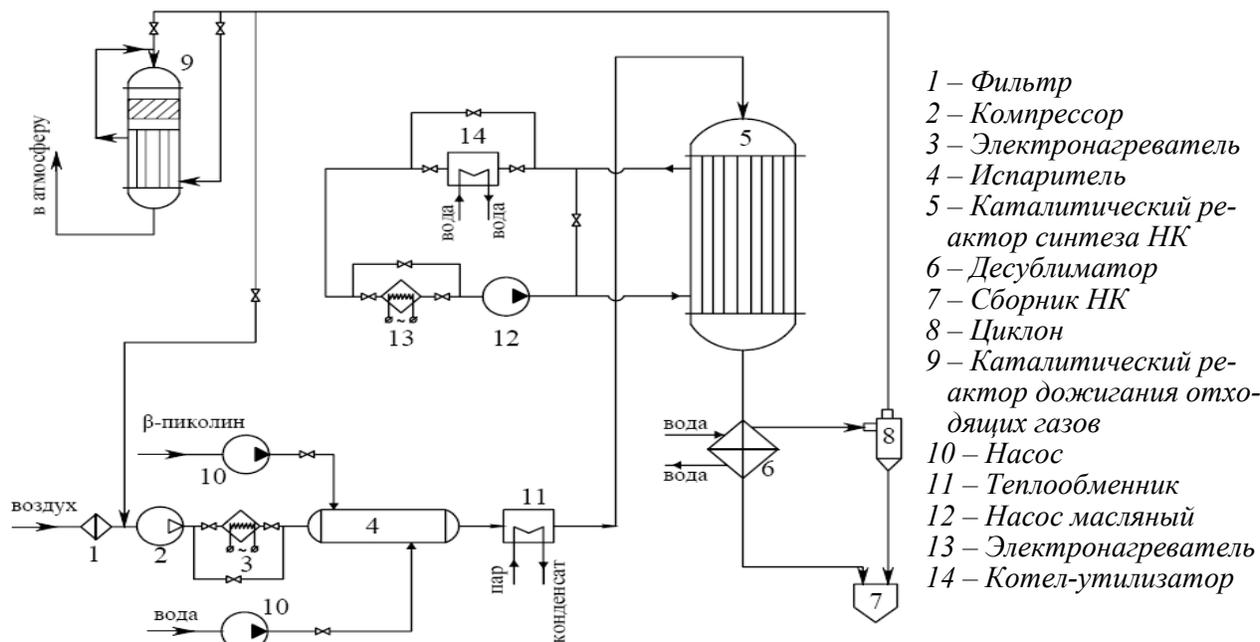
Таким образом, в результате исследования процесса окисления  $\beta\text{П}$  в трубчатом реакторе были определены наилучшие условия проведения процесса для 2-х вариантов технологических схем.

Наиболее высокие показатели выхода НК и производительности катализатора при наименьшей металлоемкости трубчатой части реактора достигаются в схеме с рециклом. Основные технологические показатели процесса и конструктивные характеристики трубчатого реактора для схемы с рециклом части реакционной смеси приведены в табл.2, вариант № 3. Соответствующие им удельные расходные нормы сырья и материалов приведены в табл.3.

**Таблица 2.** Сравнение технологических и конструктивных показателей трубчатого реактора мощностью 1000 тонн НК в год.  
 $U = 0,8 \text{ нм/с}$ ,  $T_{\text{вх}} = 260^\circ$ ,  $T_{\text{w}} = 275^\circ\text{C}$

| Технологические параметры процесса                                     | Без рецикла |       | Рецикл, доля от $V_{\text{Г}}$ |       |
|--|-------------|-------|--------------------------------|-------|
|  | №1          | №2    | 0,85                           | 0,70  |
| Вариант  | №1          | №2    | №3                             | №4    |
| Исходные концентрации, %мол.   |             |       |                                |       |
| $\beta\text{П}$  | 0,80        | 1,00  | <b>0,80</b>                    | 1,00  |
| ПА   | -           | -     | <b>0,01</b>                    | 0,01  |
| $\text{O}_2$   | 16,63       | 16,59 | <b>11,19</b>                   | 13,35 |
| $\text{H}_2\text{O}$   | 20,00       | 20,00 | <b>20,00</b>                   | 20,00 |
| ПН   | -           | -     | <b>0,15</b>                    | 0,09  |
| $\text{CO}_x$  | -           | -     | <b>2,22</b>                    | 1,34  |
| $\text{N}_2$   | 62,57       | 62,41 | <b>65,63</b>                   | 64,21 |
| Конверсия $\beta\text{P}$ , %  | 95,6        | 95,3  | <b>95,5</b>                    | 95,1  |
| Выход НК, %мол.  | 71,6        | 73,8  | <b>80,5</b>                    | 78,7  |
| $P_{\text{КАТ}}$ , $\text{кг} \cdot \text{м}^{-3} \cdot \text{ч}^{-1}$ | 20,1        | 23,3  | <b>27,0</b>                    | 27,9  |
| Длина трубки, $L_{\text{тр}}$ , м                                      | 4,5         | 5     | <b>3</b>                       | 4     |
| Объем катализатора, $V_{\text{КАТ}}$ , $\text{м}^3$                    | 6,2         | 5,4   | <b>4,6</b>                     | 4,5   |
| Объем реакционной смеси, $V_{\text{Г}}$ , $\text{нм}^3/\text{ч}$       | 3974        | 3085  | <b>4439</b>                    | 3222  |
| Количество трубок, $N_{\text{тр}}$ , шт                                | 1953        | 1516  | <b>2182</b>                    | 1584  |
| Диаметр аппарата, $D_{\text{ап}}$ , м                                  | 2,22        | 1,96  | <b>2,35</b>                    | 2,0   |
| Металлоёмкость трубчатой части реактора, $G_{\text{МЕ}}$ , тонн        | 12,9        | 11,1  | <b>9,6</b>                     | 9,3   |

**Принципиальная технологическая схема процесса синтеза НК** включает основные стадии (рис.16): приготовление смеси  $\beta$ П и воды с воздухом; каталитическое окисление  $\beta$ П в контактном аппарате; выделение НК из реакционной парогазовой смеси; каталитическое обезвреживание газовых выбросов. С целью упрощения, на технологической схеме не показаны узлы хранения и дозирования  $\beta$ П, охлаждения и упаковки готового продукта и другие вспомогательные узлы.



**Рис. 16.** Принципиальная технологическая схема процесса синтеза никотиновой кислоты из  $\beta$ -пиколина в трубчатом реакторе

Получение НК осуществляется окислением  $\beta$ П кислородом воздуха на ванадий-титановом катализаторе при температуре 265-285°C, с последующим выделением НК из реакционных газов в десублиматоре при температуре 95-160°C в виде кристаллического порошка. Процесс производства НК непрерывный, основные стадии технологического процесса автоматизированы. Проектная селективность по НК составляет 84,3% мол. при конверсии  $\beta$ П 95,5 %.

**Таблица 3.** Удельные расходы основных видов сырья, материалов и энергоресурсов на 1 тонну технической НК

| Наименование сырья, материалов и энергоресурсов | Нормы расходов      | Наименование сырья, материалов и энергоресурсов | Нормы расходов     |
|---|---------------------|---|--------------------|
| <b>СЫРЬЕ</b>                                    |                     | <b>МАТЕРИАЛЫ (продолжение)</b>                  |                    |
| $\beta$ -пиколин                                | 940 кг              | Хладагент                                       | 5,21 кг            |
| Воздух  | 4446 м <sup>3</sup> | Катализатор дожига                              | 0,023 кг           |
| Вода  | 617 кг              | <b>ЭНЕРГОРЕСУРСЫ</b>                            |                    |
| <b>МАТЕРИАЛЫ</b>                                |                     | Вода оборотная                                  | 108 м <sup>3</sup> |
| Катализатор синтеза НК                          | 1,5 кг              | Электроэнергия                                  | 1136,0 кВт-час     |
| Инертный материал                               | 0,018 кг            |   |                    |

## ВЫВОДЫ:

1. В результате исследования процесса синтеза никотиновой кислоты окислением  $\beta$ -пиколина на ванадий-титановом катализаторе определено влияние концентраций реагентов и температуры на скорости образования продуктов, обоснована последовательно-параллельная схема образования никотиновой кислоты и продуктов глубокого окисления, построена кинетическая модель окисления  $\beta$ -пиколина, основанная на механизме реакции, и найдены оптимальные условия проведения реакции.
2. Роль воды в селективном окислении  $\beta$ -пиколина заключается в том, что вода ускоряет образование пиридин-3-карбальдегида и никотиновой кислоты и не влияет на их доокисление. Поэтому процесс синтеза никотиновой кислоты необходимо проводить в избытке паров воды, при оптимальном соотношении исходных концентраций  $[\beta\text{-пиколин}]/[\text{вода}]$  (%мол.) = 1:20.  
Соотношение концентраций кислорода и  $\beta$ -пиколина является ключевым в селективном протекании процесса и определяет активность и стабильность катализатора. Недостаток кислорода приводит к восстановлению и дезактивации катализатора, для стабильной работы катализатора необходим более чем 10-кратный избыток кислорода, а оптимальным интервалом соотношения исходных концентраций  $[\text{кислород}]/[\beta\text{-пиколин}]$  (%мол.) является диапазон величин 11÷20.
3. Пилотные испытания процесса синтеза никотиновой кислоты в элементе промышленного реактора – единичной трубке длиной ~4м – подтверждают достоверность кинетической модели процесса и точность математического описания массо- и теплопереноса в реакторе.
4. Детальный анализ влияния исходной концентрации  $\beta$ -пиколина, температуры хладагента, линейной скорости, времени контакта, диаметра трубки, проведенный методами математического моделирования показывает, что:
  - оптимальный внутренний диаметр трубки определяется главным образом ограничением максимальной температуры в слое катализатора,
  - критериями оптимизации процесса являются выход никотиновой кислоты при максимальной селективности по никотиновой кислоте и максимальная производительность единицы объема катализатора при минимальной металлоемкости трубчатой части реактора,
  - наиболее эффективным технологическим приемом достижения максимальной производительности процесса является рецикл части реакционной смеси после выделения целевого продукта.
5. Оптимальные величины рецикла, полученные в результате исследования его влияния на технико-экономические показатели процесса, равны 0,75-0,85 доли от общего объема реакционной смеси при исходной концентрации  $\beta$ -пиколина 0,8-1,1% мол. При оптимальных условиях ведения процесса синте-

за никотиновой кислоты в трубчатом реакторе достигается выход никотиновой кислоты 80% при селективности 84,3% и производительности катализатора  $27 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}\cdot\text{час}^{-1}$ , что было учтено при разработке принципиальной технологической схемы процесса синтеза никотиновой кислоты мощностью 1000 тонн в год.

6. Применение рецикла, по сравнению с технологической схемой без рецикла, позволяет увеличить производительность катализатора на 13,7%, выход никотиновой кислоты на 6,7% мол., сократить длину трубки на 40%, снизить металлоемкость трубчатой части реактора на 13,5%, снизить расход  $\beta$ -пиколина на 1 тонну никотиновой кислоты на 8,3%.

#### **Публикации по теме диссертации:**

1. Ovchinnikova E.V., Andrushkevich T.V., Shadrina L.A. Kinetics of the oxidation of  $\beta$ -picoline to nicotinic acid over vanadia-titania catalyst. 1. The network of the reaction and the effect of water // *React. Kinet. Catal. Lett.* – 2004 – V.82. – P.191-197.
2. Popova G.Ya., Andrushkevich T.V., Chesalov Yu.A., Ovchinnikova E.V. Mechanism of  $\beta$ -picoline oxidation to nicotinic acid on V-Ti-O catalyst by in situ FTIR study // *React. Kinet. Catal. Lett.* – 2006 – V.87(2). – P.387-394.
3. Ovchinnikova E.V., Andrushkevich T.V. Kinetics of  $\beta$ -picoline oxidation to nicotinic acid over vanadia-titania catalyst. 2. Effect of oxygen and  $\beta$ -picoline // *React. Kinet. Catal. Lett.* – 2008 – V.93(2). – P.203-210.
4. Bondareva V. M., Ovchinnikova E.V., Andrushkevich T.V. Kinetics of  $\beta$ -picoline oxidation to nicotinic acid over vanadia-titania catalyst. 3. Oxidation of nicotinic Acid // *React. Kinet. Catal. Lett.* – 2008 – V.93(2). – P.327-336.
5. Ovchinnikova E.V., Andrushkevich T.V. Kinetics of  $\beta$ -picoline oxidation to nicotinic acid over vanadia-titania catalyst. 4. Kinetic modeling // *React. Kinet. Catal. Lett.* – 2009 – V.96(1). – P.91-100.
6. Ovchinnikova E.V., Andrushkevich T.V., Popova G.Ya., Meshcheryakov V.D., Chumachenko V.A. Oxidation of  $\beta$ -picoline to nicotinic acid over  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$  catalyst: Kinetic studies and reaction mechanism // *Chem.Eng.J.* – 2009 – V.154. – P.60-68.
7. Овчинникова Е.В., Чумаченко В.А., Верниковская Н.В., Кашкин В.Н., Андрушкевич Т.В. Исследование на пилотной установке и моделирование процесса синтеза никотиновой кислоты // *ЖПХ* – 2010 – Т.5. – С.794-800.
8. Андрушкевич Т.В., Бальжинимаев Б.С., Кашкин В.Н., Накрохин В.Б., Овчинникова Е.В., Золотарский И.А. Катализатор и способ получения никотиновой кислоты // патент РФ 2371247, Бюллетень изобретения №30. – 2009.
9. Ovchinnikova E.V., Andrushkevich T.V., Al'kaeva E.M. Technology of Nicotinic acid production by oxidation of  $\beta$ -picoline. 2nd International School-conference on Catalysts for Young Scientists, Catalyst Design; Novosibirsk-Altai, Russia, July, 25-29, 2005г. CD-ROM.

10. Kashkin V.N., Ovchinnikova E.V., Kagyrmanova A.P., Bibin V.N., Popova G.Ya., Zolotarsky I.A., Zenkovetz G.A., Andrushkevich T.V. Investigation of reaction kinetics and intraparticle diffusion limitation of  $\beta$ -picoline oxidation to nicotinic Acid // Abstracts, CHEMREACTOR-17, Athens-Crete, Greece, May 15-19, 2006г. CD-ROM.
11. Овчинникова Е.В., Андрушкевич Т.В. Кинетика окисления  $\beta$ -пиколина в никотиновую кислоту на ванадий-титановом катализаторе // Тезисы, XX Симпозиум «Химическая физика», г.Туапсе, 15-26 Сентября 2008г. CD-ROM.
12. Ovchinnikova E.V., Popova G.Ya., Andrushkevich T.V., Chumachenko V.A. Kinetics studies and mechanism of  $\beta$ -picoline oxidation to nicotinic acid over  $V_2O_5$ - $TiO_2$  catalyst // Abstracts, CHEMREACTOR-18, Malta, September 29 - October 3, 2008г.
13. Ovchinnikova E.V., Chesalov Yu.A., Popova G.Ya., Andrushkevich T.V. Mechanism of the oxygen involvement in nicotinic acid formation under  $\beta$ -picoline oxidation on vanadia-titania catalyst // Abstracts, 6WCOC, France, July 5 - 10, 2009г.
14. Овчинникова Е.В., Коротких В.Н., Накрохин В.Б., Верниковская Н.В., Чумаченко В.А., Андрушкевич Т.В. Исследование процесса синтеза никотиновой кислоты на пилотной установке // Тезисы, XXI Симпозиум «Современная химическая физика», г. Шепси, 25 Сентября- 6 Октября, 2009г.