

На правах рукописи

ОВЧИННИКОВА ЕЛЕНА ВИКТОРОВНА

**ОКИСЛЕНИЕ β -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 “14⁰⁰” 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 β -пиколин (β П) и 2-метил-5-этилпиридин (МЭП). С появлением на рынке синтетического β П именно он стал рассматриваться как наилучшее сырье для производства НК. Традиционно НК получают жидкофазным окислением β 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 β 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 β 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 β -пиколина на ванадий-титановом катализаторе в трубчатом реакторе методами математического моделирования.

Для достижения указанной цели были решены следующие задачи:

- Исследование кинетики окисления β 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 β П на скорости образования целевого и побочных продуктов.
- Построение кинетической модели окисления β 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 β -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 β -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]/[β -пиколин] (%мол.) в диапазоне 11÷20.

4. Установлено, что соотношение концентраций [кислород]/[β -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 β -пиколина 0,8-1,1% мол.

Практическая ценность

1. На основании построенной кинетической модели окисления β -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 β -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 β -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 β П. Критически проанализированы данные о влиянии компонентов реакционной смеси – β 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 β П.

Экспериментальные исследования проведены в проточно-циркуляционной установке (ПЦУ) с хроматографическим анализом компонентов реакционной смеси. Катализатор состава 20%V₂O₅–80%TiO₂ (мас.%) получен распылительной сушкой водной суспензии оксалата ванадила и TiO₂ 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 м²/г. Катализатор представлял собой частицы [VO_x]_n в монослойной форме и на границах когерентного сращивания кристаллов V₂O₅ и TiO₂.

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, O₂ и N₂. Продуктами реакции были НК, пиридин-3-карбальдегид (ПА), 3-пиридиннитрил (ПН), пиридин, СО₂ 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 : O₂ : H₂O = (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-

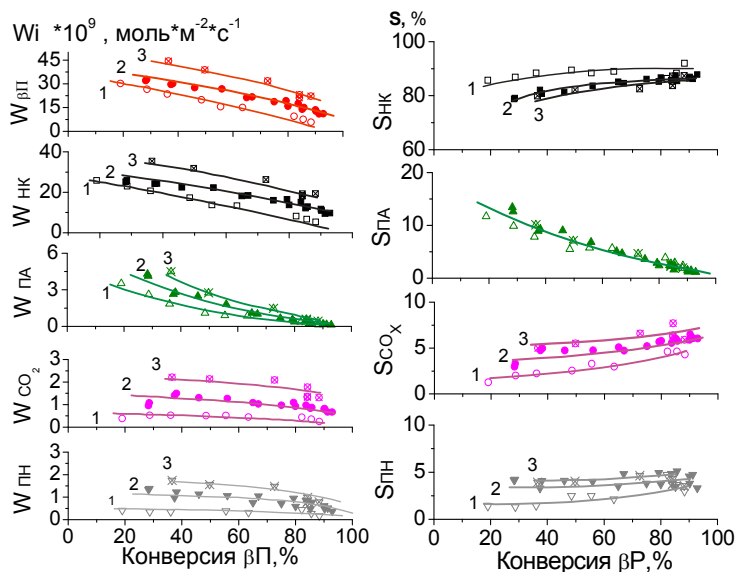


Рис.1. Скорости накопления в зависимости от конверсии βП при 270°C (1), 285°C (2) и 300°C (3). Объемная скорость 910 ÷ 20 000 час⁻¹; βП:O₂: H₂O = 1:22:20 (%мол.)

следовательно пути через промежуточное окисление ПА.

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

Продукты глубокого окисления и ПН образуются как по параллельному пути из β П, так и по последовательному, при доокислении ПА и НК. С повышением температуры растут скорости расходования β 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 CO_2 и ПН, селективность по CO_2 при вариации температуры и степени превращения НК составила 80-94%.

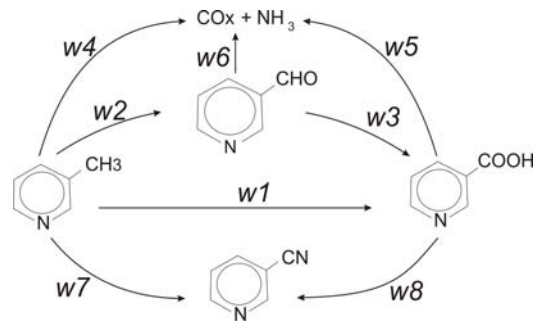
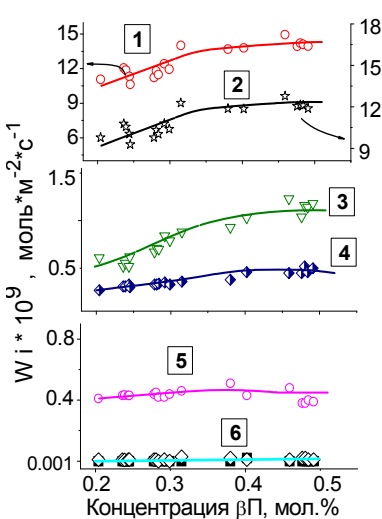


Рис.2. Схема окисления β П. w_j - скорости образования продуктов ($j=1\div 8$): 1, 3 – НК из β П и ПА; 2 – ПА из β П; 4, 5, 6 – COx из β П, НК и ПА; 7, 8 – ПН из β П и НК



β П (1), НК (2), ПА (3), ПН (4), CO_2 (5), пиридин и СО (6)

Рис.3. Влияние стационарной концентрации β П на скорость расходования β П и скорости накопления продуктов. $\tau = 0,7\div 1,1$ с; ИРС - β П: O_2 : $\text{H}_2\text{O} = (0,33\div 1,1):22:20$ (% мол.).

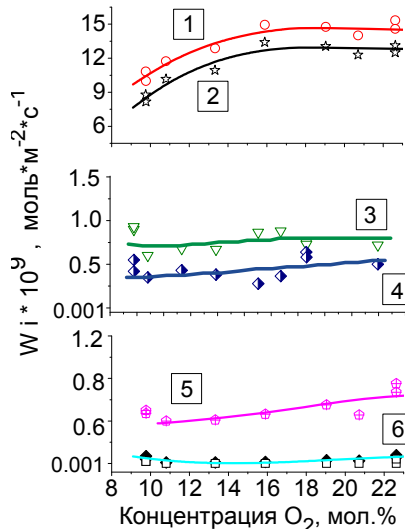


Рис.4. Влияние стационарной концентрации O_2 на скорость расходования β П и скорости накопления продуктов. $\tau = 0,9\div 1,2$ с; ИРС - β П: O_2 : $\text{H}_2\text{O} = 1:(9-23):20$ (% мол.).

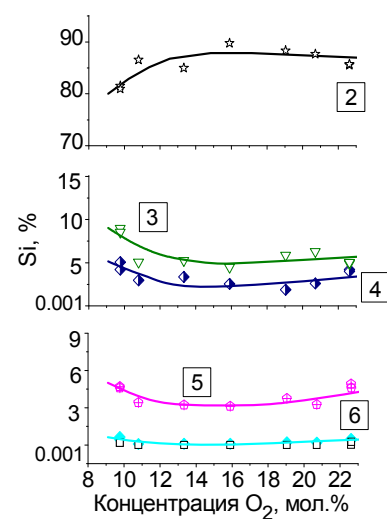


Рис.5. Влияние стационарной концентрации O_2 на селективности по продуктам. $\tau = 0,9\div 1,2$ с; ИРС - β П: O_2 : $\text{H}_2\text{O} = 1:(9-23):20$ (% мол.).

Влияние β -пиколлина и кислорода изучалось при температуре 270°C в отдельных монопараметрических экспериментах, при постоянной конверсии β П $60\pm 2\%$. На рис.3 и 4 показаны зависимости скоростей частных реакций от стационарной концентрации β П и кислорода. На рис.5 показана зависимость селективностей по продуктам от стационарной концентрации кислорода. Скорости расходования β П и накопления НК от концентраций кислорода и β П достигают плато при соотношении исходных концентраций O_2/β П ~ 16 или соотношении

стационарных концентраций $\sim 30\div 45$.

Влияние воды изучено в монопараметрических экспериментах при температуре 270°C и конверсии $\beta\text{П}$ ~ 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.

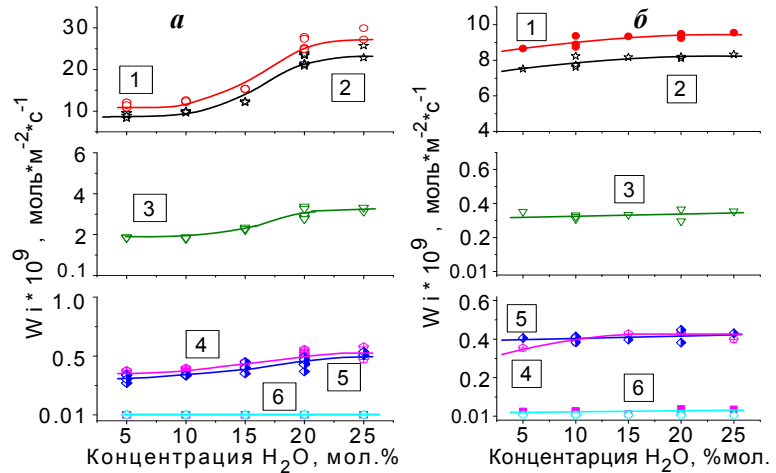


Рис.6. Влияние воды на скорость расходования $\beta\text{П}$ и скорости накопления продуктов НК (2), ПА (3), CO_2 (4), ПН (5) и CO (6) при конверсии $\beta\text{П} = 28 \pm 1,5\%$. (а) и $\beta\text{П} = 80 \pm 1,5\%$. (б). $\beta\text{П}:\text{O}_2:\text{H}_2\text{O} = 1:18:(5-25)$ (% мол.).

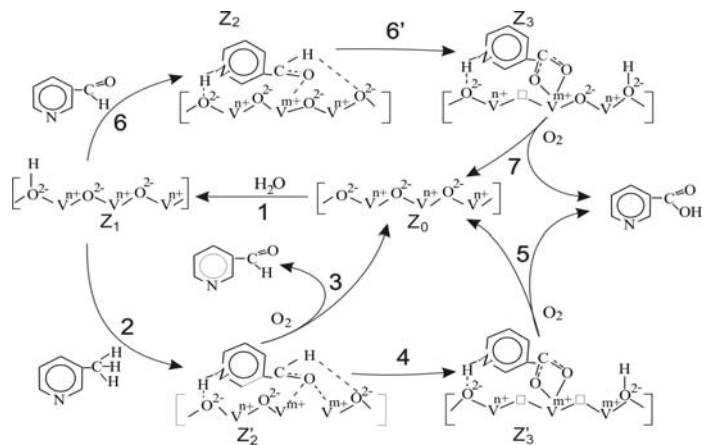


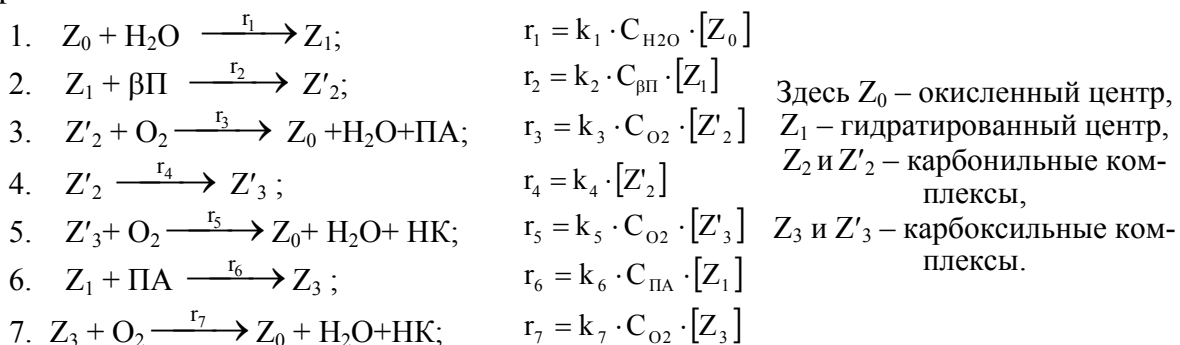
Рис.7. Поверхностные комплексы $\beta\text{П}$ и ПА. Здесь Z_0 – окисленный центр, Z_1 – гидратированный центр, Z_2 и Z_2' – карбонильные комплексы, Z_3 и Z_3' – карбоксильные комплексы. [Yu.A.Chesalov, E.V.Ovchinnikova, G.Ya.Popova, T.V.Andrushkevich / Catalysis Today, 2010]

Обоснование принятой стадийной схемы:

- НК образуется из βП и ПА на центрах Z_0 , представляющих собой частицы $[\text{VO}_x]_n$ в монослойной форме и на границах когерентного сращивания кристаллов V_2O_5 и TiO_2 .
- Селективное окисление βП, 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 βП 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.

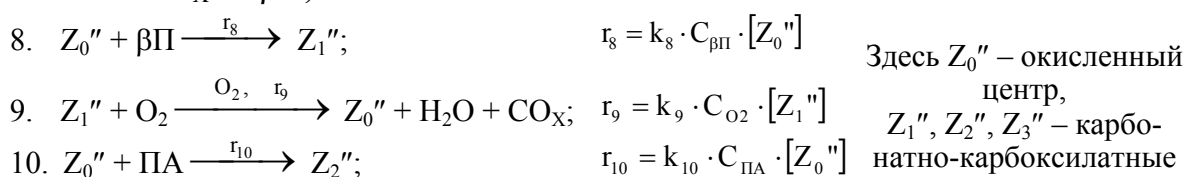
С учетом изложенных выше положений, стадийная схема образования НК была представлена в нижеследующем виде, где r_m , k_m – скорость и константа m -ой стадии, $m = 1, 2, \dots, 13$; $C_{\text{H}_2\text{O}}$, C_{O_2} , $C_{\beta\text{П}}$, $C_{\text{ПА}}$ – концентрации воды, кислорода, βП, ПА, соответственно.

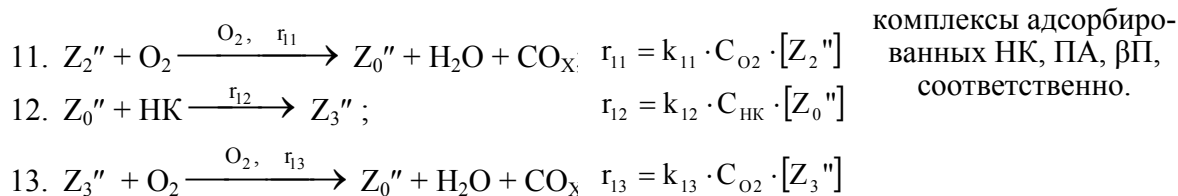
Образование НК и ПА:



- Глубокое окисление βП, 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 CO_x из βП, 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⁻³·с⁻¹;

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

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

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

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

ПН образуется путем взаимодействия βП и НК с поверхностными азотсодержащими фрагментами, остаточными после глубокого окисления НК, ПА, βП. Наблюдаемая корреляция селективностей по CO₂ 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_x.

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 O₂, H₂O, βП и окисление НК, были найдены соответствующие константы K_i , их математическое ожидание μ и дисперсия σ^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 β_P и концентраций продуктов показана на рис.8. Среднее отклонение Δ расчетных и экспериментальных значений концентраций находится в пределах точности эксперимента: $\Delta C_{\beta P} = 2,2\%$, $\Delta C_{HK} = 1,6\%$, $\Delta C_{ПА} = 7,5\%$, $\Delta C_{СОХ} = 3,4\%$, $\Delta C_{ПН} = 1,3\%$; и для конверсии β_P $\Delta X_{\beta P} = 2,7\%$ (рис.8).

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

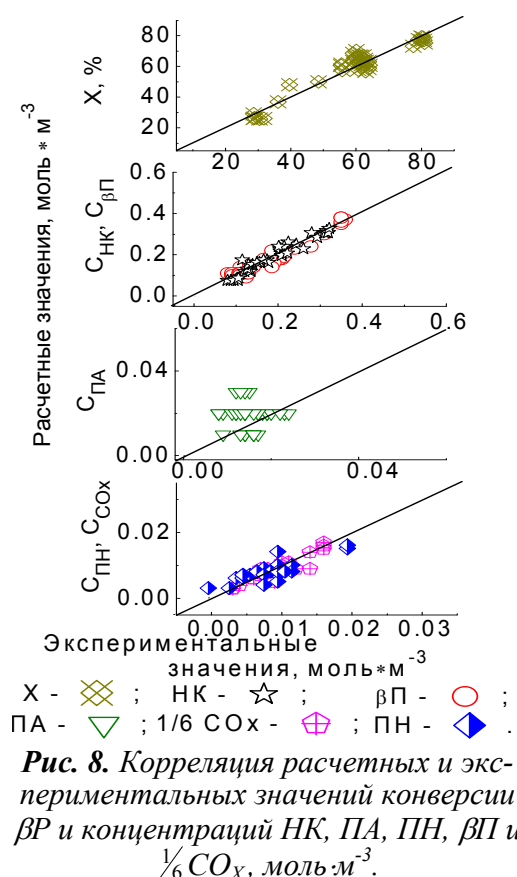


Таблица 1. Параметры уравнений кинетической модели окисления β_P на $V_2O_5-TiO_2$

Константы	Размерность	Значение K_i при 270°C (μ)	$\frac{\sqrt{\sigma^2}}{2}$	E_i , $\frac{kJ}{mole}$
K1	c^{-1}	3,950	$\pm 0,089$	44,0
K2	c^{-1}	2,940	$\pm 0,117$	42,3
K3	$m^3 \cdot mole^{-1}$	0,4670	$\pm 0,026$	24,3
K4	c^{-1}	0,0203	$\pm 0,002$	1,7
K5	c^{-1}	0,1931	$\pm 0,004$	31,0
K6	c^{-1}	0,1374	$\pm 0,004$	37,3
K7	c^{-1}	0,4241	$\pm 0,016$	7,5
K8	c^{-1}	0,2262	$\pm 0,01$	-3,4
K9	c	2,06	$\pm 0,117$	-26,4
K10	c	121	$\pm 2,45$	26,4
K11	$c \cdot m^3 \cdot mole^{-1}$	0,19	$\pm 0,024$	-3,4
K12	c	6	$\pm 0,332$	25,1
K13	безразмерная	294	± 1	0,0
K14	безразмерная	349	± 1	8,8
K15	безразмерная	299	± 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 нм³/ч. При этом расход раствора 10-12 мас.% βР в воде составлял 170-360 г/ч, расход воздуха – 0,6-1,0 нм³/ч, концентрации компонентов ИРС (%мол.) βП: О₂: Н₂О = (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_в изменяли в пределах 260-285°С.

Температурный профиль характеризовался ярко выраженной «горячей точкой» (рис.9) в интервале 266-296°С. При Т_{г.т.}>295°С резко увеличивался выход СО_х 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_в, линейной скорости U и концентрации βП (С_{βП}) – на конверсию βП (Х_{βП}), селективность по НК (S_{НК}) и другим продуктам, выход НК (Y_{НК}), а также на производительность единицы объема катализатора П_{КАТ}.

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⁻¹·ч⁻¹.

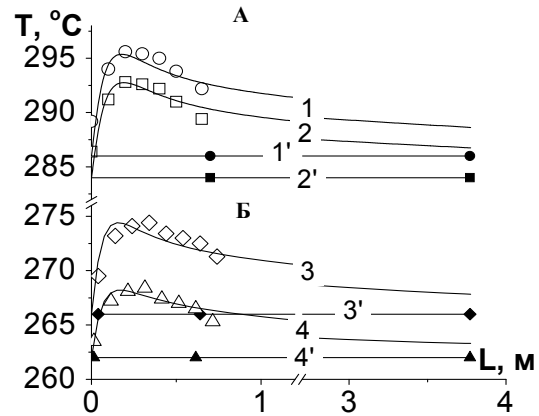


Рис.9. Профили температур (Т) по высоте трубчатого реактора (L) при вариации U (А) и С_{βП} (Б). 1, 2 – Т_в, 1', 2' – температура в реакторе.

А: 1 - U = 0,86 нм/с, Т_в = 286°С;

2 - U = 0,95 нм/с, Т_в = 284°С;

Б: 3 - С_{βП} = 0,8% мол., Т_в = 266°С;

4 - С_{βП} = 0,5% мол., Т_в = 262°С.

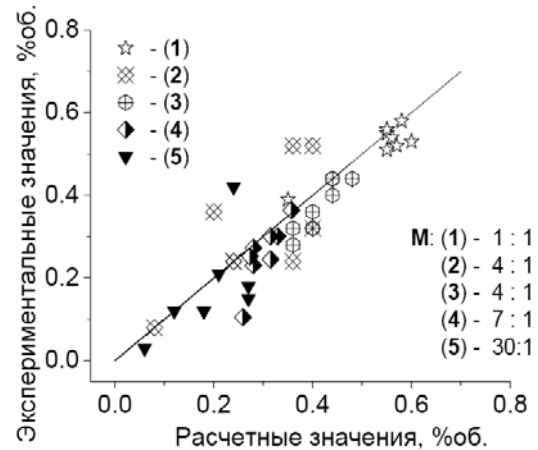


Рис.10. Сопоставление экспериментальных и рассчитанных по математической модели концентраций на выходе из реактора НК (1), βП (2), СО_х (3), ПН (4) и ПА (5). М - масштаб координатной сетки для различных веществ.

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°C ,
- минимальная температура в слое катализатора – не менее 260°C ,
- гидравлическое сопротивление слоя ΔP – не более $0,2 \text{ кгс/см}^2$,
- линейная скорость потока U с учетом ограничения на ΔP – 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 Тг.т. $\geq 292^\circ\text{C}$ (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 Тг.т. наиболее чувствительна к изменению температуры хладагента $\frac{\Delta T_{г.т.}}{\Delta T_w} = 1,1 \frac{^\circ\text{C}}{1^\circ\text{C}}$ и линейной скорости $\frac{\Delta T_{г.т.}}{\Delta U} = 0,7 \frac{^\circ\text{C}}{0,1 \text{ м/с}}$. 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 τ в трубке диаметром 30 мм и длиной $L_{тр}$. Точки – максимальные величины $S_{НА}$ и $Y_{НА}$ при соответствующих значениях $X_{вп}$ и τ . Приведенный график дает на-

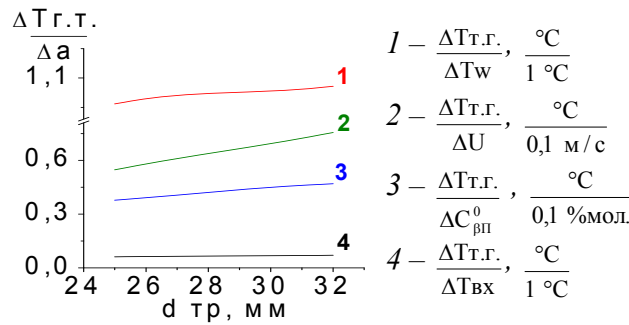
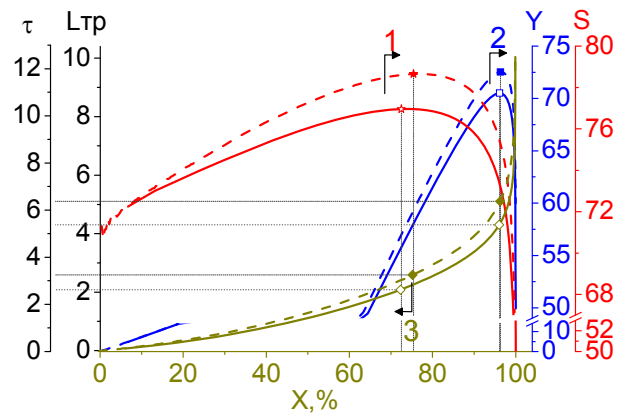
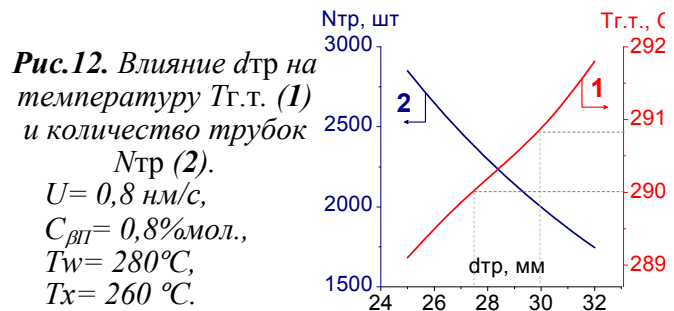


Рис.11. Зависимость параметрической чувствительности в «горячей точке» по различным параметрам от диаметра трубки



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 τ 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 τ (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 τ 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 $\beta\Pi$, PA и HK , 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).

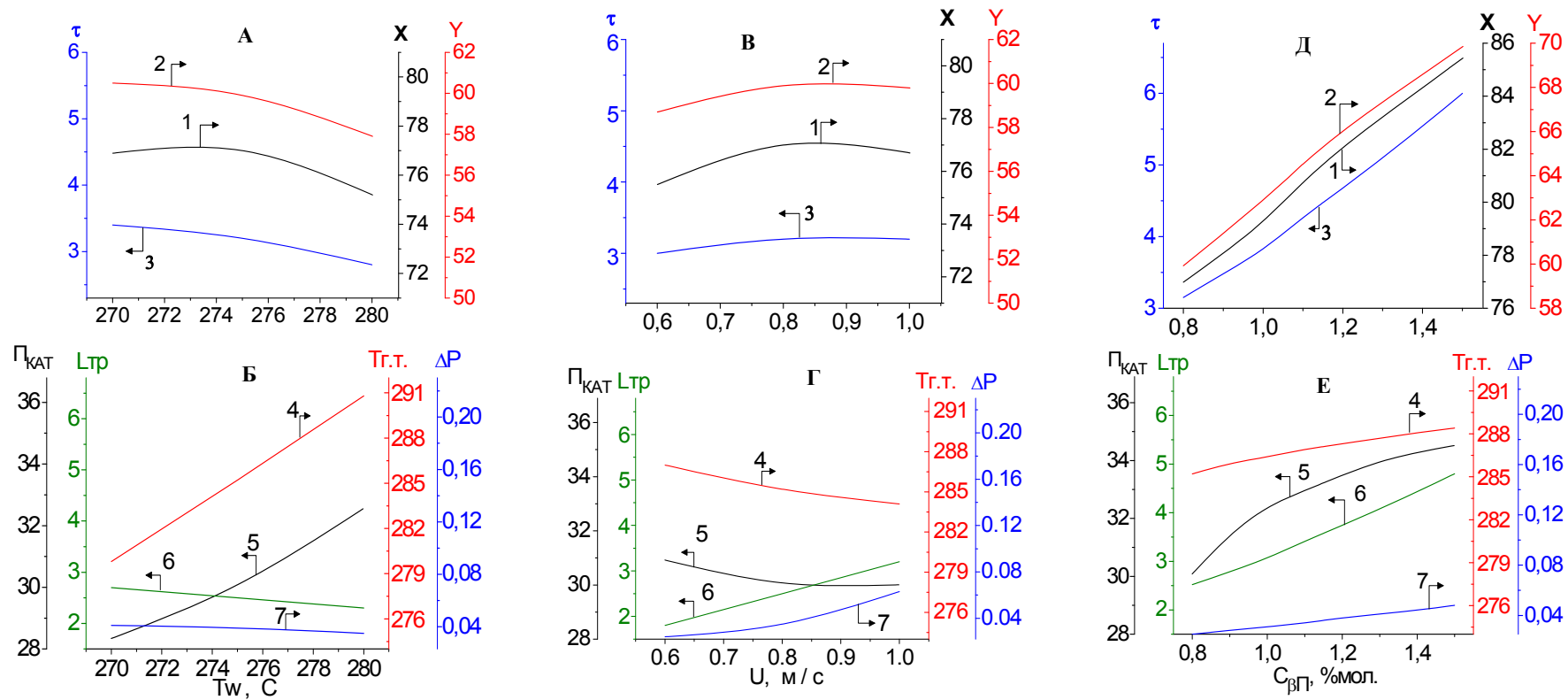


Рис.14. Влияние температуры T_w (А,Б), линейной скорости U (В,Г) и исходной концентрации $C_{\text{БР}}$ (Д, Е) на конверсию $X_{\text{БР}}$, % (1), выход $Y_{\text{НК}}$, мол.% (2), τ , с (3), температуру Тг.т., °С (4); производительность катализатора $\Pi_{\text{КАТ}}$, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-3} \cdot \text{ч}^{-1}$ (5), длину $L_{\text{ТР}}$, м (6) и ΔP , 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 O_2 в исходной реакционной смеси, поскольку часть кислорода воздуха расходуется на образование воды, 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: $d_{tr}=30\text{мм}$, $U=0,8\text{нм/с}$, $T_{вх}=260^\circ\text{С}$, $T_{w}=275^\circ\text{С}$, при варьировании концентрации $\beta\text{П}$ от 0,8 до 1,1% мол. и длины слоя катализатора 3 и 4 м. Исходная концентрация H_2O – 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).

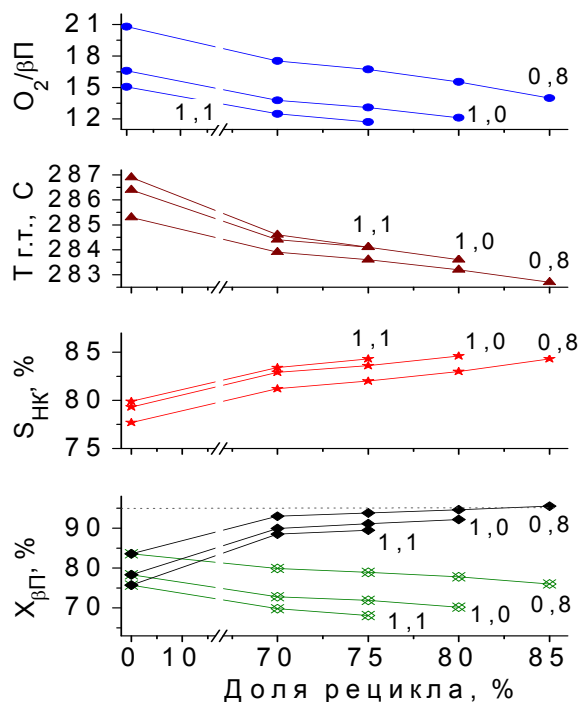


Рис.15. Влияние доли рецикла на показатели процесса. $L_{tr} = 3\text{м}$, $C_{\beta\text{П}} = 0,8, 1,0$ и $1,1\%$ мол., $U = 0,8\text{нм/с}$, $T_{вх} = 260^\circ\text{С}$, $T_w = 275^\circ\text{С}$.

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	0,80	1,00
ПА	-	-	0,01	0,01
O_2	16,63	16,59	11,19	13,35
H_2O	20,00	20,00	20,00	20,00
ПН	-	-	0,15	0,09
CO_x	-	-	2,22	1,34
N_2	62,57	62,41	65,63	64,21
Конверсия βP , %	95,6	95,3	95,5	95,1
Выход НК, %мол.	71,6	73,8	80,5	78,7
$P_{\text{КАТ}}$, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-3} \cdot \text{ч}^{-1}$	20,1	23,3	27,0	27,9
Длина трубки, $L_{\text{тр}}$, м	4,5	5	3	4
Объем катализатора, $V_{\text{КАТ}}$, м^3	6,2	5,4	4,6	4,5
Объем реакционной смеси, $V_{\text{Г}}$, $\text{нм}^3/\text{ч}$	3974	3085	4439	3222
Количество трубок, $N_{\text{тр}}$, шт	1953	1516	2182	1584
Диаметр аппарата, $D_{\text{ап}}$, м	2,22	1,96	2,35	2,0
Металлоёмкость трубчатой части реактора, $G_{\text{МЕ}}$, тонн	12,9	11,1	9,6	9,3

Принципиальная технологическая схема процесса синтеза НК включает основные стадии (рис.16): приготовление смеси β П и воды с воздухом; каталитическое окисление β 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 β П, охлаждения и упаковки готового продукта и другие вспомогательные узлы.

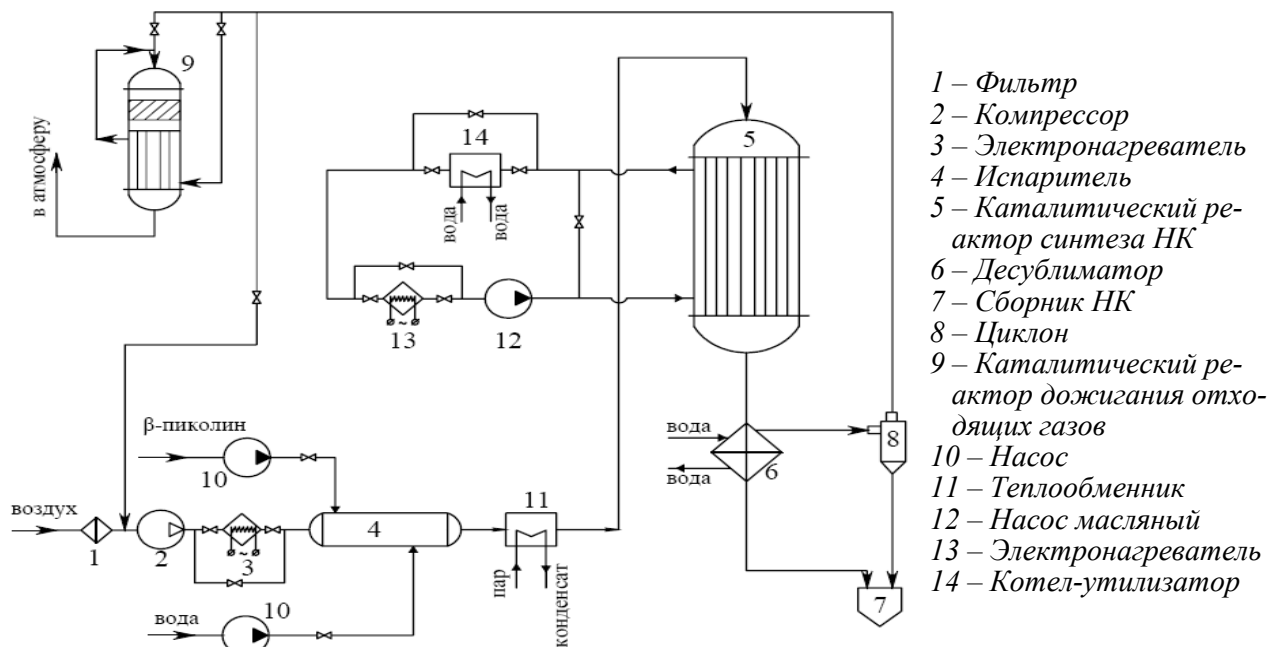


Рис. 16. Принципиальная технологическая схема процесса синтеза никотиновой кислоты из β -пиколина в трубчатом реакторе

Получение НК осуществляется окислением β 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 β 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
СЫРЬЕ		МАТЕРИАЛЫ (продолжение)	
β -пиколин	940 кг	Хладагент	5,21 кг
Воздух	4446 м ³	Катализатор дожига	0,023 кг
Вода	617 кг	ЭНЕРГОРЕСУРСЫ	
МАТЕРИАЛЫ		Вода оборотная	108 м ³
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 β -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 β -пиколина, основанная на механизме реакции, и найдены оптимальные условия проведения реакции.
2. Роль воды в селективном окислении β -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 β -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 β -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 β -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 β -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 β -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 β -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 β -picoline oxidation to nicotinic acid over vanadia-titania catalyst. 2. Effect of oxygen and β -picoline // *React. Kinet. Catal. Lett.* – 2008 – V.93(2). – P.203-210.
4. Bondareva V. M., Ovchinnikova E.V., Andrushkevich T.V. Kinetics of β -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 β -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 β -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 β -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 β -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 β -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 β -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 β -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.