

**ВЛИЯНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ ПОБОЧНЫХ ПРОДУКТОВ
НА ФУНКЦИОНИРОВАНИЕ ПРОИЗВОДСТВЕННОЙ
ЛИНИИ ПРОЦЕССА ВОССТАНОВЛЕНИЯ
НИТРОБЕНЗОЛА ВОДОРОДОМ
В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ**

О.А. Тишин¹, Е.В. Климова¹, Т.В. Рудакова², В.А. Иванов²

*Кафедра «Технологические машины и оборудование», Волжский педагогический институт (филиал) ГОУ ВПО «Волжский государственный технический университет» (1);
ОАО «Волжский Оргсинтез», г. Волжский (2); vtm@volpi.ru*

Представлена членом редколлегии профессором Н.Ц. Гапановой

Ключевые слова и фразы: активность катализатора; анилин; каталитический реактор; синтез; температурный режим; тяжелые смолы.

Аннотация: Рассмотрены результаты экспериментальных исследований регулирования активности слоя катализатора и влияния расхода реагентов, температуры на образование побочных продуктов. Определена функциональная зависимость выхода побочных продуктов от температуры протекания процесса и расхода нитробензола на объем катализатора. Предложены технические решения, позволяющие уменьшить выход побочных продуктов с увеличением доходов реакторного узла.

Проблемными сторонами производства анилина гидрированием нитробензола водородом в газовой фазе являются образование тяжелых смол и отравление катализатора.

Выход анилина очень высок (около 97 %), но наличие тяжелых смол дает потери на стадии дистилляции, приводит к загрязнению оборудования (смолы осаждаются на стенках конденсатора), они могут являться каталитическими ядами или механически экранировать поверхность катализатора. Процесс восстановления нитробензола водородом сопровождается выделением большого количества тепла, что приводит к неизбежному росту температуры в зоне реакции. Высокие температуры способствуют образованию побочных продуктов, а также могут изменить структуру катализатора и приводить к его разрушению.

В промышленности используется нитробензол технический (ТУ 6-36-0204208-107–89), содержащий: бензол и другие углеводороды (массовая доля $\leq 0,4\%$), 1,3-динитробензол ($\leq 0,2\%$), нитрофенолы ($\leq 0,015\%$), воду ($\leq 0,3\%$), серу, в основном, в виде нитротеофена ($\leq 0,0025\%$). Известно, что сера также является каталитическим ядом. С увеличением расхода нитробензола пропорционально увеличивается количество серы, которая осаждается на катализаторе. Сера также играет роль в образовании тяжелых смол [1].

Учитывая вышесказанное, можно сделать вывод, что основными технологическими параметрами, влияющими на образование тяжелых смол и срок службы катализатора, является температура реакционной смеси и расход нитробензола на единицу объема катализатора.

Была поставлена цель: исследовать влияние расхода нитробензола и роста температуры в трубном пространстве на селективность процесса с помощью лабораторного эксперимента.

Использовалась типовая лабораторная установка интегрального адиабатического реактора диаметром 26 мм и высотой 600 мм, изготовленного из нержавеющей стали X18H9T, снабженного карманом для термопары. Чтобы исключить возможность перегрева катализатора с потерей его активности верхнюю одну треть часть катализатора разбавляли металлической насадкой в соотношении катализатор : насадка = 1:3. Общий объем катализатора составлял 24 см³. Верхнюю часть реактора над катализатором заполняли металлической насадкой, изготовленной из хромированной проволоки и служившей в качестве подогревателя сырья.

При проведении лабораторных экспериментов в качестве сырьевых компонентов использовали нитробензол технический с массовой долей основного вещества 99,1 % (по ТУ 6-36-0204208-107-89), водород технический с содержанием основного вещества не менее 99,99 % и азот с содержанием основного вещества 99,5 % (ГОСТ 9293-74) в молекулярном соотношении 1:10:170. Разбавление азотом диктовалось высокой экзотермичностью реакции. В промышленности азот не используют, парциальное давление нитробензол : водород – 1 : 10. В качестве катализатора использовали промышленный катализатор в виде гранул $d = 6$ мм и $h = 4$ мм.

Перед началом проведения реакции катализатор восстанавливали по стандартной методике чистым водородом, разбавленным азотом, с постоянным повышением температуры 180...220 °С. При указанной температуре переходили на активацию катализатора только чистым водородом, которая осуществлялась около 12 часов до прекращения выделения воды, после этого снижали температуру до заданной и приступали к изучению процесса (таблица).

С увеличением начальной температуры на 20 °С наблюдается увеличение количества примесей на ≈ 40 %. При температуре 180...200 °С расход нитробензола оказывал незначительное влияние на образование тяжелых смол, при 220 °С – влияние было существенным (рис. 1).

На основании результатов экспериментов с помощью регрессионного анализа была получена зависимость выхода примесей от температуры реакционной смеси и от количества нитробензола, пропускаемого через объем катализатора в единицу времени:

$$\psi(T, \varphi) = -0,127 + 8,597 \cdot 10^{-4} T - 0,215\varphi - 8,158 \cdot 10^{-4} T\varphi - 1,107 \cdot 10^{-6} T^2 + 2,026\varphi^2,$$

где T – температура в трубном пространстве реактора, °С; φ – объем газообразного нитробензола, пропускаемого через объем катализатора в единицу времени, $\text{м}_{\text{НБ}}^3 / (\text{с} \cdot \text{м}_{\text{кат}}^3)$.

Условия выполнения лабораторных синтезов анилина

Факторы	Интервал варьирования
Расход нитробензола	7,2...24 мл/ч
Температура в электропечи	180...220 °С

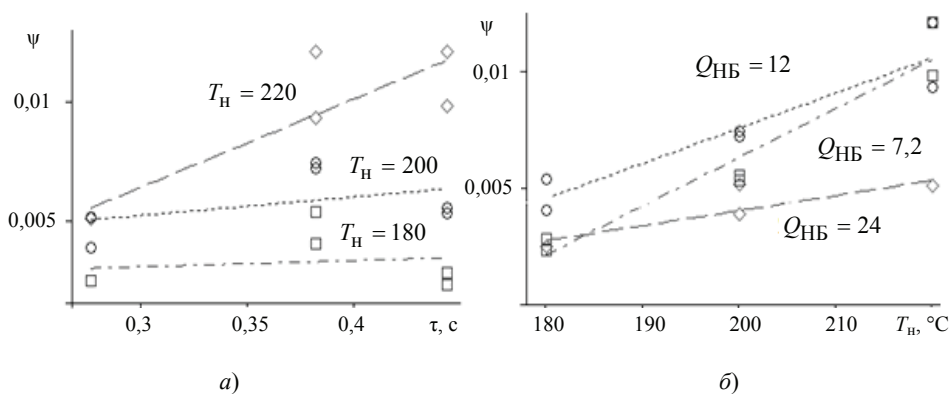


Рис. 1. Результаты лабораторного эксперимента:

a – время пребывания реакционной смеси в слое катализатора τ , с; *б* – начальная температура реакционной смеси T_H , °C; $Q_{НБ}$ – расход нитробензола, мл/ч; ψ – суммарный выход тяжелых смол

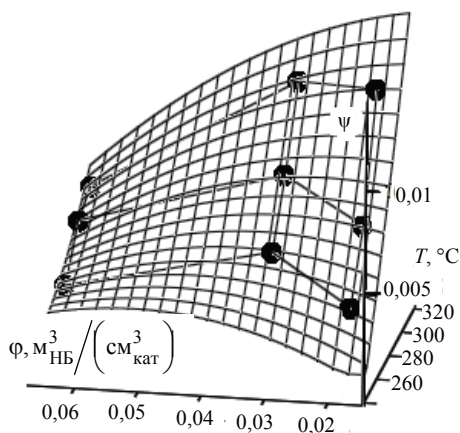


Рис. 2. Сопоставление расчетных и экспериментальных данных

В качестве первого входного параметра использовали максимальную температуру в зоне реакции. Начальная температура реагентов и температура на выходе из реактора могут не характеризовать процесс, протекающий в аппарате. Это зависит как от аппаратного оформления, так и от самого технологического процесса. Расход нитробензола приведен к единице объема катализатора для возможности масштабирования, использования при моделировании промышленного реактора.

На рисунке 2 отображены расчетные данные по функции суммарного выхода тяжелых смол в зависимости от максимальной температуры в зоне реакции и от расхода нитробензола на единицу объема катализатора, точками показаны результаты экспериментальных исследований. Видно хорошее соответствие эксперимента регрессионной функции.

По результатам экспериментов на лабораторной установке были выявлены особенности протекания процесса синтеза анилина, которые были учтены при построении математической модели трубчатого каталитического реактора [3]. С помощью математической модели проведены вычислительные эксперименты по определению условий работы реактора с образованием меньшего количества смол.

По результатам расчета влияния технологических параметров на температурные условия протекания процесса синтеза анилина [2] были определены параметры, оказывающие значительное влияние на температуру в реакционной зоне: активность катализатора, температура теплоносителя.

На основании вышесказанного были выбраны факторы воздействия для проведения вычислительного эксперимента по образованию побочных продуктов и

их влиянию на функционирование производственной линии: расход нитробензола (3...3,8 т/ч), активность катализатора (0,7...1), температура теплоносителя (209...218 °С).

На рисунке 3 представлены результаты расчета в указанных диапазонах изменения значений факторов для расхода нитробензола и температуры теплоносителя. Минимальное количество тяжелых смол образуется в области меньших значений температур и по мере уменьшения расхода. Количество серы, поступающей в реактор с нитробензолом, уменьшается при уменьшении расхода нитробензола и при увеличении температуры теплоносителя. Влияние температуры теплоносителя на количество серы связано с увеличением времени работы реактора, так как катализатор работает в более мягких условиях. Выход анилина достаточно высокий во всей рассматриваемой области за исключением $Q > 3,67$ т/ч и $T < 212$ °С. Интегрированный показатель доходности производства учитывает стоимость затрат на сырье, катализатор, доход от полученной энергии.

Температура в реакционной зоне уменьшается на 10 °С. Уменьшение активности катализатора низкотемпературного синтеза анилина на 10 % уменьшает температуру в зоне реакции на 20 °С, но при этом значительно уменьшает выход анилина, как следствие – падает доходность производства по сравнению с действующим.

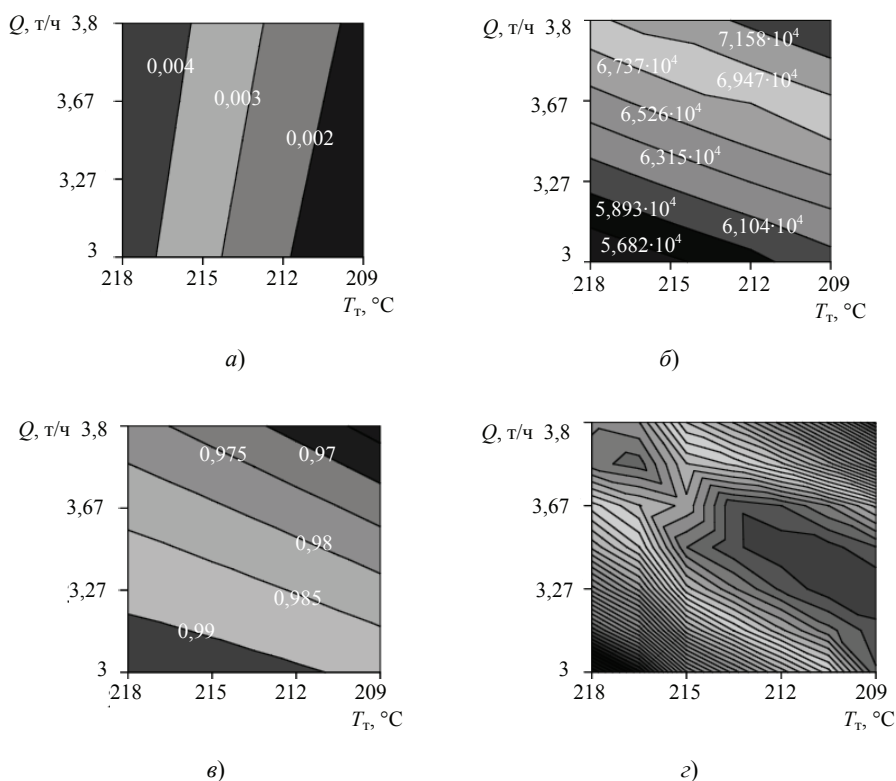


Рис. 3. Результаты вычислительного эксперимента по образованию побочных продуктов и их влиянию на функционирование производственной линии:
а – выход тяжелых смол; *б* – максимальное количество серы, поступающей с нитробензолом за год, кг; *в* – выход анилина; *з* – доходность производства, р.;
 T_t – температура теплоносителя, °С

С учетом показателей выхода смол, количества серы и доходности производства эксплуатацию производственной линии предлагается осуществлять при расходе нитробензола 3,2...3,4 т/ч, температуре теплоносителя на входе 206...209 °С (что соответствует 209...212 °С на выходе); активности катализатора 1. При этом время работы реактора в среднем увеличится на 0,83 месяца за год, а количество замен катализатора уменьшится на 1 замену за год.

Список литературы

1. Теляшев, И.Р. Исследование закономерностей процесса взаимодействия тяжелых нефтяных остатков с элементарной серой : автореф. дис. ... канд. тех. наук : 05.17.07 / И.Р. Теляшев. – Уфа, 2001. – 24 с.
2. Выбор катализатора и условий работы реактора / О.А. Тишин [и др.] // Вест. Тамб. гос. техн. ун-та. – 2011. – Т. 17, № 2. – С. 403–409.
3. Особенности замера температуры в трубчатых каталитических реакторах / О.А. Тишина [и др.] // Изв. Волг. гос. техн. ун-та. Реология, процессы и аппараты химической технологии : межвузов. сб. науч. статей. – 2011. – № 1(74). – С. 19–23.

The Effect of By-Products on the Manufacturing Operations of Nitrobenzene Recovery by Using Hydrogen in the Gas-Phase

O.A. Tishin¹, E.V. Klimova¹, T.V. Rudakova², V.A. Ivanov²

*Department "Production Machines and Equipment", Volga Pedagogical Institute (Affiliate) "Volga State Technical University" (1);
OAO "Volga Orgsyntes", Volzhsky (2); vtm@volpi.ru*

Key words and phrases: aniline; catalyst activity rating; catalytic reactor; heavy resins; synthesis; temperature conditions.

Abstract: The results of the experimental researches of the catalyst layer activity regulation and reagent consumption and temperature influence on the by-products formation are reviewed in the work. The functional relation of the by-products yield and the process temperature and nitrobenzene consumption on the catalyst volume is defined. The technical solutions enabling to reduce the by-products yield with the increase in the reactor unit returns are suggested.

Der Einfluss der Bildung der Nebenprodukte auf das Funktionieren der Produktionslinie des Prozesses der Wiederherstellung des Nitrobenzol vom Wasserstoff in der Gasphase

Zusammenfassung: In der Arbeit sind die Ergebnisse der experimentalen Forschungen der Regulierung der Aktivität der Schicht des Katalysators und die Einflüsse der Kosten des Reagenses, der Temperatur auf die Bildung der Nebenprodukte untersucht. Es ist die funktionale Abhängigkeit des Ausgangs der

Nebenprodukte von der Temperatur des Durchfließens des Prozesses und der Kosten des Nitrobenzol auf den Umfang des Katalysators bestimmt. Es sind die technischen Beschlüsse, die zu verringern den Ausgang der Nebenprodukte mit der Vergrößerung der Einkommen des reaktorische Knotens zulassen, angeboten.

L'influence de la création des produits accessoires sur le fonctionnement de la ligne de production du processus de réduction du nitrobenzène par hydrogène en phase gazeuse

Résumé: Les résultats des recherches expérimentales de la régulation de l'activité d'un lit du catalyseur et de l'influence de la consommation d'un réactif, de la température sur la création des produits accessoires sont considérés dans le travail. La dépendance fonctionnelle de la température du procès et la consommation du nitrobenzène pour le volume du catalyseur est déterminée. Les solutions techniques, permettant de diminuer le rendement des produits avec l'augmentation des revenus du bloc du réacteur sont proposées.

Авторы: *Тишин Олег Александрович* – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Технологические машины и оборудование»; *Климова Елена Владимировна* – аспирант кафедры «Технологические машины и оборудование», ВПИ (филиал) ВолгГТУ, г. Волжский; *Рудакова Татьяна Валентиновна* – кандидат технических наук, зам. генерального директора ОАО «Волжский Оргсинтез»; *Иванов Владимир Анатольевич* – начальник производственно-технического отдела ОАО «Волжский Оргсинтез», г. Волжский.

Рецензент: *Голованчиков Александр Борисович* – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Процессы и аппараты химических производств», ГОУ ВПО «ВолгГТУ», г. Волжский.
