

УДК 547.304.2

К ИСТОРИИ ПУСКА ПЕРВОГО ПРОИЗВОДСТВА АНИЛИНА ПАРОФАЗНЫМ КОНТАКТНЫМ ВОССТАНОВЛЕНИЕМ НИТРОБЕНЗОЛА ВОДОРОДОМ

© 2013 г. **О.-В.Я. Полотнюк**Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт прикладной механики РАН, г. Москва

*Памяти И.М. Цапко,
создателя отечественного производства контактного анилина*

Анилин находит широкое применение в производстве изоцианатов (57 %), химикатов (ускорителей вулканизации каучука и противостарителей) для резины (19 %), красителей и промежуточных продуктов (9 %), лекарственных препаратов (3 %) и прочего (12 %) [1]. Ранее анилин и его производные применялись в качестве ракетного топлива [2]. Общие мощности производства анилина в настоящее время превышают 1 млн т в год.

Основоположником современной анилино-красочной промышленности следует считать выдающегося русского химика Н.Н. Зинина, который синтезировал анилин. Заслуги Зинина признаны во всем мире. Известный немецкий химик А. Гофман сказал: «Если бы Зинин не сделал ничего более, кроме превращения нитробензола в анилин, то имя его и тогда осталось бы записанным золотыми буквами в истории химии» [3].

До конца 50-х гг. прошлого века основную массу анилина получали по методу Бешана жидкофазным восстановлением нитробензола чугунной стружкой в кислой среде. В настоящее время практически весь анилин в мире производят каталитическим восстановлением нитробензола водородом. Следует отметить, что промышленный метод производства анилина по Бешану насчитывал около 100 лет. Поэтому переход от привычного способа производ-

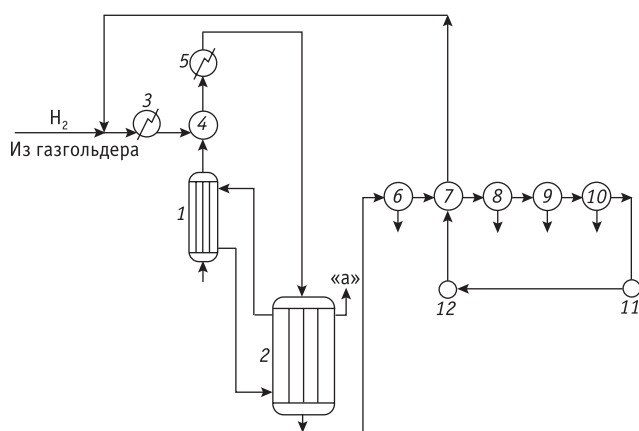
ства анилина к новому потребовал от разработчиков преодоления не только технических, но и психологических факторов.

В Советском Союзе и за рубежом метод получения анилина каталитическим восстановлением нитробензола водородом был внедрен практически одновременно и независимо друг от друга. Значимость нового метода производства анилина каталитическим парофазным восстановлением нитробензола водородом, пришедшего на смену методу Бешана, столь велика, что ко всем создателям этого метода можно отнести слова А. Гофмана, произнесенные в адрес Н.Н. Зинина.

В этом ключе И.М. Цапко, создатель отечественного производства контактного анилина, заслуживает того, чтобы несколько слов сказать о нем. В годы гражданской войны он был комэска (командиром эскадрона) в Первой конной армии. Наверное, не последним, о чем говорят его фотографии совместно с командующим Первой конной армией С.М. Буденным и членом Реввоенсовета Первой конной армии К.Е. Ворошиловым. После окончания гражданской войны И.М. Цапко окончил МГУ им. М.В. Ломоносова, защитил диссертацию кандидата химических наук, в 1945 г. стал лауреатом Сталинской премии за разработку и внедрение на Дорхимзаводе производства экстралина (1943), который использовался в качестве присадки для авиационных топлив.

О пуске первого в стране цеха производства анилина парофазным контактным восстановлением нитробензола водородом и пойдет речь в настоящей статье.

Полотнюк О.-В. Я. – канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник Института прикладной механики РАН. Тел.: 8 (915) 205-38-00.
E-mail: vladlen1929@yandex.ru



Принципиальная схема контактного узла производства анилина восстановлением нитробензола водородом в паровой фазе:

1 – испаритель; 2 – контактный аппарат; 3 – теплообменник; 4 – смеситель; 5 – теплообменник; 6 – циклон-смолоотделитель; 7 – теплообменник; 8, 9 и 10 – конденсаторы; 11 – ловушка-брызгоулавливатель; 12 – газодувка

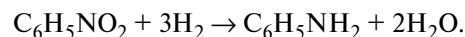
На рисунке представлена принципиальная схема контактного узла производства анилина паровым восстановлением нитробензола водородом, освоенная в 1958 г. на Березниковском анилино-красочном заводе. Технический нитробензол из емкости (на рисунке не изображенной) в количестве 786 кг/ч в расчете на 100 %-ный нитробензол в смеси с нитробензолом со стадии экстракции в количестве 111 кг/ч подается в испаритель 1. Последний представляет собой трубчатый теплообменник с площадью поверхности 18 м². Испаритель обогревается парами ВОТ (высококипящий органический теплоноситель), поступающими из контактного аппарата 2. В испарителе происходит испарение нитробензола и перегрев его паров до температуры 260 °С.

Водород, циркулирующий в системе и поступающий из газгольдера, после смешения подогревается в теплообменнике 3 до температуры 260 °С. В смесителе 4 пары нитробензола, выходящие из испарителя, смешиваются с водородом, и полученная пароводородная смесь, пройдя теплообменник 5 с температурой 265 °С, направляется в контактный аппарат. Теплообменники 3 и 5 обогреваются парами ВОТ.

Пароводородная смесь в количестве 897 кг/ч нитробензола и 2090 н. м³/ч водорода поступает в контактный аппарат с температурой 260 °С. Контактный аппарат представляет собой вертикальную трубчатку, заполненную катализатором. В аппарате — 1765 труб длиной 2,8 м, диаметром 25 мм. В межтрубном пространстве — ВОТ.

В контактный аппарат загружали 1200 кг катализатора. Катализатор В-3 производства анилина готовили на Березниковском анилино-красочном заводе. Катализатор содержал 5,6 % ванадия, 13,2 % никеля и 1,8 % меди. Носителем для катализатора В-3 служила окись алюминия, удельная площадь поверхности которой была равна 212 м²/г [4].

Восстановление нитробензола водородом в анилин описывается бурто-реакцией:



Тепловой эффект реакции равен 111,28 ккал/моль. При указанных выше нагрузках по нитробензолу и водороду тепловая нагрузка на килограмм катализатора составляет 666 ккал/ч. При прохождении парогазовой смеси через катализатор происходит ее разогрев от 260 °С на входе в слой катализатора до 325 °С на выходе. Тепло реакции в реакторе снимается парами ВОТ. Одна часть паров ВОТ из реактора направляется в испаритель нитробензола, а сконденсировавшиеся пары самотеком возвращаются в реактор (см. рисунок). Большая часть паров ВОТ из реактора по автономному трубопроводу «а» идет в котел-утилизатор (на рисунке не показан), в котором за счет тепла, выделяющегося при конденсации паров ВОТ, вырабатывается пар давлением 13 ат, идущий в общезаводскую сеть для производственных нужд. Конденсат ВОТ из котла-утилизатора также возвращается обратно самотеком в реактор. Температура ВОТ — 300 °С. Перепад давления в реакторе на катализаторе составляет 290 мм рт. ст.

Парогазовая смесь из реактора через циклон-смолоотделитель 6 поступает в теплообменник 7, где охлаждается от 320 до 130 °С за счет нагрева в межтрубном пространстве водорода от 40 до 265 °С. Последний идет на контактирование. Смола из циклона-смолоотделителя периодически сбрасывается в приемник смолы (на рисунке не показан). Парогазовая смесь из теплообменника с температурой 130 °С направляется в три последовательно установленных конденсатора — 8, 9 и 10. В конденсаторе 8 парогазовая смесь охлаждается до 85 °С и конденсируется анилин. В конденсаторах 9 и 10 парогазовая смесь охлаждается от 85 до 40 °С. В этих конденсаторах происходит конденсация анилина с водой. Водород из последнего конденсатора 10 с температурой 40 °С проходит через ловушку-брызгоулавливатель 11 с насадкой из керамических колец для отделения увлеченных капель анилина и воды и газодувкой 12 направляется через теплообменник 7 на смешение с

водородом, поступающим из газгольдера. Расходуемый в процессе реакции в реакторе водород в количестве $517 \text{ м}^3/\text{ч}$ возмещается новыми порциями свежего водорода из газгольдера.

Вся схема контактного узла с целью исключения подсоса воздуха снабжена системой гидрозатворов. Контроль за содержанием кислорода в циркулирующем в системе водороде осуществляется непрерывно, и его концентрация не должна превышать 0,5 об. %.

Выход анилина на стадии контактирования был равен 98,5 мол. %.

В процессе восстановления нитробензола водородом идут также побочные реакции с образованием высокомолекулярных органических веществ, так называемых смол, которые адсорбируются на поверхности катализатора, что приводит к потере его активности, росту сопротивления проходящей через него реакционной смеси.

С целью восстановления активности катализатора осуществляется его регенерация, состоящая из шести операций. Первая операция заключается в прокачке через реактор водорода в количестве $1045 \text{ м}^3/\text{ч}$ (половинное количество расхода водорода, идущего на контактирование) с целью удаления из системы органических веществ. Длительность этой операции — 15 мин, температура в слое катализатора — $300 \text{ }^\circ\text{C}$. По завершении подачи водорода реактор продувают паром в количестве $1000 \text{ кг}/\text{ч}$. Это вторая операция, длительность ее 30 мин, температура в слое катализатора — $300 \text{ }^\circ\text{C}$. При проведении третьей операции постоянно снижают расход пара до нуля при одновременном увеличении расхода воздуха до максимума ($1600 \text{ н. м}^3/\text{ч}$). При проведении этой операции температуру в зоне катализатора повышают до $360 \text{ }^\circ\text{C}$, одновременно следя за тем, чтобы содержание диоксида углерода в отходящих газах было на уровне 15–17 об. %.

Подачу воздуха (четвертая операция) заканчивают, когда в отходящих газах содержание диоксида углерода не превышает 0,2 об. %. В дальнейшем в реактор для вытеснения воздуха (пятая операция) подают пар, а затем для восстановления окисленного катализатора (шестая операция) подают водород. Продолжительность последней операции — 4 ч. Таким образом, общая продолжительность регенерации катализатора — 15 ч. Как показал опыт эксплуатации катализатора В-3, после восьми регенераций он подлежал замене на новый. Восстановление катализатора (шестая операция) осуществляется при

таком же расходе водорода ($2090 \text{ н. м}^3/\text{ч}$), что и в процессе восстановления нитробензола водородом.

Для получения товарного анилина в цехе был принят следующий технологический прием: выделенные из конденсаторов 9 и 10 анилин и образовавшаяся по реакции вода подвергаются сепарации; отделенная от анилина вода направляется на экстракцию нитробензолом растворенного в воде анилина. Содержание анилина в воде после ее обработки нитробензолом снижается от 3,5 до 0,35 %. Кроме того, анилин-сырец, выделенный из конденсатора 8 и со стадии сепарации, подвергают дистилляции в два приема: первая фракция представляет собой смесь анилина и воды с примерным соотношением продуктов 2 : 1, а вторая фракция (когда прекращается отгон воды) представляет собой товарный анилин. Первая фракция отправляется на стадии сепарации и экстракции. Вода после экстракции анилина сбрасывается в канализацию. Выход анилина по стадиям сепарации и экстракции составил 99,8 мол. %, а по стадии дистилляции — 97 мол. %.

Таким образом, общий выход анилина по всем трем стадиям — контактирование, сепарация и экстракция анилина и его дистилляция — составляет $98,5 \cdot 0,998 \cdot 0,97 = 95,35 \text{ мол. \%}$.

Полученные результаты отражают высокий уровень разработки новой технологии производства анилина контактным методом парофазного восстановления нитробензола водородом.

Каждому исследователю, занятому разработкой нового процесса, приходится решать большое число новых проблем, которые возникают при решении тех или иных задач. Такие проблемы были и в процессе создания нового производства анилина.

Известно, что для восстановления нитробензола в анилин использовался технический продукт по ГОСТ 318–56, содержащий динитробензол в количестве не более 0,2 мас. %. Температуры кипения нитробензола и изомерных динитробензолов сильно различаются. Температура кипения нитробензола в градусах Цельсия равна 210,8, 1,2-динитробензола — 319, 1,3-динитробензола — 302,8, 1,4-динитробензола — 299 [5]. Поскольку для испарения нитробензола в схеме производства анилина был предложен проточный испаритель, оппоненты разработчика выдвинули в отношении предлагаемого способа испарения следующие возражения: так как температура кипения динитробензола существенно выше температуры кипения нитробензола, то в испарителе будет накапливаться динитробензол,

что может привести к взрыву последнего и, следовательно, разгерметизации технологической схемы и смешению водорода с окружающим воздухом. Это, в свою очередь, приведет к образованию взрывоопасных водородо-воздушных смесей, что может иметь катастрофические последствия. Поэтому, утверждали оппоненты, данный способ испарения нитробензола не может быть использован при реализации промышленного процесса.

И.М. Цапко в лабораторных условиях на испарителе проточного типа провел испарение 1000 л нитробензола. Было установлено, что содержание динитробензола в кубе после испарения 1000 л нитробензола даже меньше, чем в исходном продукте. Оппонентами этому было дано следующее объяснение: при определенных малых концентрациях динитробензола в нитробензоле последний выносятся с парами нитробензола, и поэтому его накопления в испаряемом продукте не происходит. Тем самым был снят вопрос о возможности применения в промышленном масштабе данного способа испарения нитробензола.

Было установлено, что первые партии катализатора В-3, приготовленные на Березниковском анилинокрасочном заводе, имели активность существенно ниже образцов катализатора, приготовленного в НИОПиК. В результате оперативно проведенных на заводе работ было показано, что исходное сырье, используемое для приготовления катализатора В-3, соответствует техническим требованиям. Было найдено, что вода из местных источников (вода из рек Камы и Левны), применяемая для приготовления катализатора, а также технический цеховой конденсат значительно снижают активность катализатора В-3. Вода из рек Камы и Левны содержала примеси неорганического происхождения, как-то: ионы хлора, сульфата, трехвалентного железа и т.д., а также органические примеси. Цеховой конденсат содержал практически одно масло в количестве 0,0045 г/л.

Применение дистиллята из воды, взятой из реки Левна, позволило получить катализатор В-3 высокой каталитической активности. В дальнейшем при приготовлении катализатора В-3 использовали дистиллят, полученный из воды реки Левна.

Итак, на созданном И.М. Цапко катализаторе В-3 в 1958 г. на Березниковском анилинокрасочном заводе был пущен первый в Советском Союзе цех производства анилина парофазным контактным восстановлением нитробензола водородом мощностью 18 тыс. т/год. Положительный опыт эксплуатации цеха производства анилина на Березниковском анилинокрасочном заводе был использован при дальнейшем расширении этого производства в Советском Союзе. По сравнению с методом производства анилина по Бешану последний метод обеспечивал снижение себестоимости продукта на 15 %. После внедрения первого цеха контактного анилина в Советском Союзе продолжались интенсивные исследования, направленные на совершенствование метода. Эти исследования касались практически всех сторон технологии производства анилина [1, 6].

Литература

1. Николаев Ю.Т., Якубсон А.М. Анилин, М.: Химия. 1984. С. 12.
2. Ворожцов Н.Н. Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей. М.: Госхимиздат. 1955. С. 274.
3. Ворожцов Г.Н., Пешкова Е.В., Котлярова Л.Н. Рождение радуги. Из истории НИОПиК и анилинокрасочной промышленности. М.: 2007. С. 76.
4. Цапко И.М. Авторское свидетельство № 118505 (1959), СССР.
5. Карпер П. Курс органической химии. Л.: ГНТИХЛ. 1962. С. 529.
6. Плотнюк О.-В.Я. Катализ в промышленности. 2012. № 5. С. 74—80.