

УДК 547.673

К ИСТОРИИ СТАНОВЛЕНИЯ В СОВЕТСКОМ СОЮЗЕ ПЕРВОГО ПРОИЗВОДСТВА АНТРАХИНОНА

Часть 2. Разработка и внедрение производства антрахинона окислением антрацена кислородом воздуха в кипящем слое катализатора

© 2014 г. **О.-В.Я. Полотнюк**

Институт прикладной механики РАН, г. Москва

Введение

2 июля 1965 г. на Рубежанском химическом комбинате был осуществлен пуск первой в СССР промышленной установки производительностью 600 т/год для производства антрахинона окислением антрацена кислородом воздуха в неподвижном слое катализатора [1]. После трех лет успешной эксплуатации установки руководство Министерства химической промышленности СССР с целью выбора оптимального способа получения антрахинона приняло решение о создании и пуске в цехе № 25 Рубежанского химкомбината промышленной установки производительностью 600 т/год для производства антрахинона окислением антрацена в кипящем слое катализатора. С целью оперативного решения поставленной задачи в ЧССР была командирована группа советских специалистов, возглавляемая начальником Главного управления промышленности красителей и органических продуктов Н.И. Масановым, для изучения опыта производства антрахинона парофазным каталитическим окислением антрацена кислородом воздуха в кипящем слое [2, 3]. На основании полученного материала, его анализа и внесенных советскими специалистами корректив был выполнен проект, изготовлена аппаратура и в 1972 г. осуществлен пуск промышленной установки производства антрахинона в кипящем слое катализатора.

В данной работе приведены описание приготовления катализатора по чехословацкому методу и результаты работы реактора с кипящим слоем катализатора, включая применение нового (циклонного) типа испарителя антрацена.

Приготовление катализатора

Для получения катализатора окисления антрацена в кипящем слое готовят суспензию активных веществ путем смешения трех растворов. Первый раствор готовят, загружая 400 л воды, 20,13 кг едкого кали и 20,11 кг пентаоксида ванадия в аппарат из нержавеющей стали вместимостью 900 л, имеющий рамную мешалку и обогреваемый паром (3 атм). Раствор нагревают до 60 °С и выдерживают 40 мин. Второй раствор готовят в алюминиевом аппарате вместимостью 300 л, загружая в него 150 л воды, 40,75 кг сернокислого железа и 5,0 кг сернокислого марганца. Растворение сернокислых солей ведут при 20 °С, перемешивая вручную. Этот раствор приливают к первому, а в алюминиевом аппарате 18,48 кг сульфата калия растворяют в 150 л воды, нагретой до 90 °С. Этот третий раствор приливают к суспензии, полученной из первых двух растворов. Общий объем активной массы составляет 700 л, при этом рН среды должен быть равным 7. При отклонениях его доводят до 7 путем добавления растворов серной кислоты или едкого калия.

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

Пропитку носителя ведут в кипящем слое в аппарате диаметром 700 мм, имеющем колпачковую решетку. Носителем служит синтеркорунд (искусственный оксид алюминия, α -модификация) с пористостью 20 % и размером частиц от 0,16 до 1,25 мм. Его отличает весьма высокая прочность. Скорость подачи воздуха, нагретого до 200 °С, составляет 300 м³/ч. Активную массу подают сверху в аппарат со скоростью 40 л/ч. После окончания пропитки носителя суспензией полученный катализатор сушат при 110 °С в течение 1 ч. При пропитке носителя и сушке катализатора потери активной массы составляют примерно 60 %, выход катализатора при этом составляет 370–375 кг от загруженных 350 кг носителя. Прокаливание производят непосредственно в реакторе. При загрузке катализатора в реактор непрерывно подают в реактор воздух для псевдооживления контактной массы и для того, чтобы исключить образование застойных зон. Температуру в слое катализатора повышают от 100 до 380 °С со скоростью 10–20 °С/ч, при 380 °С катализатор выдерживают в течение 4 ч, после чего начинают подачу сырья — антрацена.

Полученный таким образом катализатор имел насыпную массу 1,75 кг/л, истинную удельную плотность 3,45 кг/л, пористость 16–20 %, удельную площадь поверхности 0,06–0,15 м²/г. Начальная скорость псевдооживления составляла 0,25–0,32 м/с. В свежеприготовленном катализаторе содержание пентаоксида ванадия составляло обычно около 2,5 %. В процессе работы катализатора вследствие его истирания содержание активных веществ и, соответственно, пентаоксида ванадия уменьшается. При содержании пентаоксида ванадия около 1,8 % катализатор подвергают повторной пропитке активными веществами, при этом содержание пентаоксида ванадия увеличивается до 3,8 %.

Разработку свежего катализатора ведут следующим образом: при температуре 380 °С подают антрацен в количестве 10–15 г/м³, что составляет примерно 40 % от максимальной нагрузки по сырью. На такой нагрузке система работает двое суток. Затем температуру повышают до 390 °С, а концентрацию антрацена до 30 г/м³ в воздухе. Расход воздуха при этом поддерживается постоянным — 1600 м³/ч. На этой нагрузке система работает 30 сут. Затем в течение 7 сут концентрацию антрацена в воздухе повышают до 40 г/м³, а температуру контактирования до 420–430 °С, что отвечает нагрузке примерно 50 г антрацена на 1 л катализатора в час. Максимально

допустимая температура эксплуатации катализатора составляет 440 °С. При ее превышении отмечается потеря активности катализатора.

Следует отметить особенности гидродинамической обстановки в реакторе при эксплуатации данного катализатора. Скорость начала псевдооживления катализатора колеблется в пределах 0,25–0,32 м/с. Рабочую скорость в реакторе поддерживают в пределах 0,33–0,35 м/с. Из сопоставления этих данных видно, что процесс окисления антрацена ведут при числах псевдооживления (отношение рабочей скорости газа к критической скорости начала псевдооживления), близких к единице. Это означает, что режим работы кипящего слоя близок к режиму фильтрующего слоя. В этом случае обеспечивается хороший контакт катализатора с реагирующими веществами. При больших числах псевдооживления в слое появляются пузыри и ухудшается контакт фаз, что приводит к проскоку антрацена. Поэтому здесь требуется прецизионность, тщательное соблюдение заданных технологических параметров процесса, так как незначительные колебания в подаче реагирующих веществ могут привести к прекращению образования кипящего слоя, возникновению застойных зон, вызвать в нем образование значительных неоднородностей и т.п. Поэтому организация газораспределения в реакторе, стабильность режима работы реактора есть залог успешной его эксплуатации и получения хороших технологических показателей процесса, о чем будет сказано ниже.

Технологическая схема

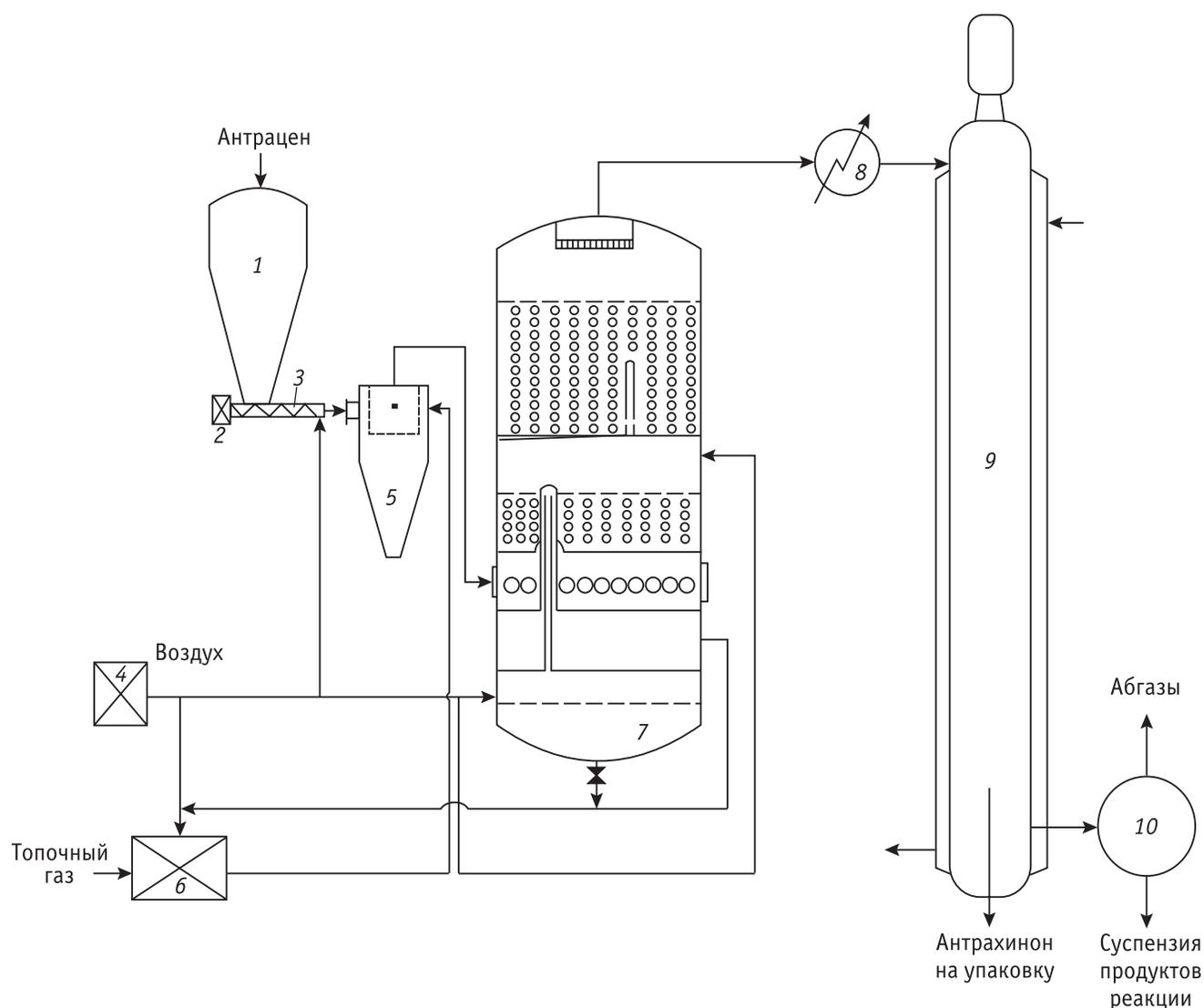
На рисунке представлена принципиальная технологическая схема производства антрахинона парофазным каталитическим окислением антрацена кислородом воздуха в кипящем слое катализатора.

Узел дозирования антрацена разработан по чехословацкой технологии. Дозатор 1 представляет собой емкость объемом 1,5 м³, имеющую в нижней части конусность 30° от вертикали, что предохраняет антрацен от слеживания. Внизу дозатора установлен вариатор 2, который позволяет изменять частоту вращения шнека 3 и тем самым изменять скорость подачи сырья в систему. В конце шнекового устройства от воздухоудовки 4 подают холодный воздух в количестве 300 м³/ч, что позволяет пневмотранспортом направлять антрацен в испаритель 5. Дозирование антрацена в холодном состоянии исключает его осмоление. Испаритель имеет высоту 1300 мм, и его верхняя цилиндрическая часть имеет диаметр

650 мм. Антрацено-воздушная смесь поступает в верхнюю часть испарителя тангенциально. В испарителе она смешивается с нагретым в печи 6 до 550 °С воздухом, подаваемым в количестве 1300 м³/ч, и поступает с температурой около 450 °С во внутреннюю цилиндрическую часть испарителя диаметром 428 мм, где вследствие сильного закручивания потока происходит отделение твердых частиц окалины — оксидов железа Fe₃O₄, образующихся в теплообменнике из-за высоких температур. Частицы оксидов собираются на дне конусной части испарителя. Антрацено-воздушная смесь по трубопроводу диаметром 200 мм транспортируется в реактор 7. Реактор выполнен из стали, его цилиндрическая часть имеет диаметр 2000 мм. Внутри реактора раз-

мешены четыре решетки. Первая (самая нижняя) и вторая решетки служат для крепления теплообменивающих элементов трубок Фильда. Диаметр внутренней трубки 22 мм, внешней — 32 мм. Общее число трубок — 788.

Для снятия реакционного тепла воздух в количестве 600—700 м³/ч вводится в реактор по трубопроводу диаметром 216 мм, заваренному в торцевой части и имеющему внизу щель длиной 1800 мм и шириной 17,5 мм (трубопровод на рисунке показан условно пунктирной линией). Через указанную щель воздух поступает сквозь нижнюю решетку в трубки Фильда и выходит в пространство между первой и второй решетками. Далее воздух следует на дополнительный подогрев в печь 6.



Принципиальная схема производства антрахинона в кипящем слое катализатора:

1 – дозатор; 2 – вариатор; 3 – шнек; 4 – воздуходувка; 5 – циклонный испаритель антрацена; 6 – печь; 7 – реактор; 8 – теплообменник; 9 – конденсатор; 10 – циклонный пенный аппарат

В третьей решетке завальцованы колпачки диаметром 42 мм, приваренные в верхней части к трубкам Фильда. Каждый колпачок имеет 4 отверстия диаметром 3 мм, ориентированных таким образом, чтобы выходящая струя реагирующих веществ по касательной омывала соседний колпачок. Трубки Фильда выступают над решеткой на высоту 590 мм, а высота слоя катализатора в рабочем состоянии будет равна примерно 340 мм. Трубки Фильда выполняют двойную роль: они служат для снятия реакционного тепла и секционируют кипящий слой, благодаря чему достигается лучший контакт катализатора с антрацено-воздушной смесью. Последняя поступает под третью решетку через кожух, приваренный к реактору. В теле реактора для равномерного поступления антрацено-воздушной смеси с катализатором просверлено 40 отверстий диаметром 32 мм.

Четвертая решетка снабжена колпачками, представляющими собой трубки, закрытые сверху, высотой 420 мм и диаметром 32 мм. Внизу каждой трубки имеются 4 отверстия (через 90°) диаметром 3,25 мм для ввода антрацено-антрахиноно-воздушной смеси во второй кипящий слой катализатора.

Основная масса антрацена окисляется в первом слое. Температура в нем регулируется путем варьирования количества воздуха, поступающего в трубки Фильда. Верхний слой не имеет теплообменивающих элементов, и в нем регулирование температуры осуществляется путем подачи холодного воздуха под решетку в пределах 100 м³/ч. Обычно температуру антрацено-антрахиноно-воздушной смеси под второй решеткой с кипящим слоем катализатора держат на 20 °С ниже, чем в слое катализатора на этой решетке.

В верхней части реактора на выходе установлен «кинетический тормоз», отбойник, выполненный в виде жалюзи для улавливания частиц катализатора в случае их выброса из кипящего слоя. Нижний штуцер в реакторе служит для сброса пыли, попадающей с воздухом в нижнюю часть реактора.

При проектных нагрузках на реактор, а именно 1600 м³/ч воздуха и 80,65 кг/ч технического антрацена (содержание антрацена — 93 %), по стадии контактирования был получен следующий выход продуктов (мол.%): антрахинон — 85, фталевый ангидрид — 2,69, малеиновый ангидрид — 1,43, антрацен, не вошедший в реакцию, — 0,42, продукты горения — 10,46. Анализ продуктов производили стандартными методами [4].

Как говорилось выше, система конденсации антрахинона была выполнена в отечественном вариан-

те. Контактные газы, выходя из реактора, проходят теплообменник 8, где охлаждаются до температуры не ниже 220 °С конденсатом, поступающим в теплообменник при давлении 15 ати. Перед поступлением в конденсаторы 9 контактные газы разделяются на два потока. Каждый поток проходит через пять последовательно соединенных конденсаторов. Конденсаторы представляют собой полые башни объемом 30 м³ каждая с внешней рубашкой для охлаждения антрахиноно-воздушной смеси. Каждый конденсатор снабжен скребками для снятия с его стенок осевшего антрахинона. Скребки укреплены на оси и вращаются с частотой 3,3 об/мин.

Температурный режим в конденсаторах следующий, °С: в первой паре конденсаторов по ходу антрахиноно-воздушной смеси — 160—170, во второй 155—160, в третьей 145—150, в четвертой 130—135, в последней, пятой, паре реакционные газы охлаждались до 100 °С. Первая и вторая пары, а также четвертая и пятая пары конденсаторов охлаждались путем подачи в рубашки конденсаторов воздуха, третья же пара конденсаторов охлаждалась путем подачи в рубашки конденсаторов водяного пара давлением 6 атм. Осевший на дно конденсаторов антрахинон эвакуировался в отделение упаковки (на схеме не показано).

Из последних конденсаторов контактные газы, содержащие несконденсировавшийся антрахинон, фталевый и малеиновый ангидриды, а также непрореагировавший антрацен, поступают на очистку в циклонный пенный аппарат 10. Очищенные газы выбрасываются в атмосферу, а образующаяся в циклонном пенном аппарате суспензия направляется на фильтрацию. Осадок с барабанных фильтров идет на сжигание, а фильтрат — на выделение фталевого ангидрида (на рисунке не показаны). Из последних, пятых конденсаторов выгружается некондиционный продукт, содержащий антрахинона менее 99,5 %. Этот продукт направляется на смешение с антраценом и повторное испарение и далее на окисление в контактный аппарат.

В ходе освоения установки с кипящим слоем катализатора встречались трудности, которые оперативно решались. При пуске установки горячий воздух, идущий в испаритель на испарение антрацена, нагревался в печи 6 за счет прямого контакта топочных газов с воздухом. Необходимо отметить, что во время проектирования установки и ее монтажа в цехе № 25 произошла смена газа, идущего на потребление. Вместо симферопольского газа, который содержал очень малое количество примесей, в том

числе серосодержащих веществ (не более $0,5 \text{ мг/м}^3$), начались поставки оренбургского газа, содержащего значительное количество серосодержащих веществ: сероводорода (7 мг/м^3) и меркаптанов (16 мг/м^3) [5–7]. Уже в первые дни пуска установки было отмечено быстрое ухудшение показателей процесса: потеря активности катализатора, значительный проскок антрацена, уменьшение выхода антрахинона, и т.д. Исследование причин ухудшения показателей работы реактора показало, что при прямом контакте используемого для нагрева воздуха газа, содержащего большое количество серосодержащих веществ, которые окисляются с образованием диоксида серы, воздействие последнего на активную часть катализатора приводит к ее разложению с вытекающими отсюда отрицательными последствиями для реакции окисления антрацена. В связи с этим оперативно была проведена замена прямого нагрева воздуха на «глухой». Была установлена трубчатка, трубки с внешней стороны обогревались топочными газами, а по трубкам поступал чистый воздух, который после нагрева направлялся в испаритель. Таким образом удалось решить проблему отравления катализатора. Все данные, приведенные выше, относятся к работе с «глухим» нагревом воздуха на стадии испарения антрацена.

Выше уже упоминалось, что для окисления антрацена использовался двухсекционный контактный аппарат с кипящим слоем катализатора, который работал с числом псевдооживления, близким к единице. Две полки с кипящим слоем в реакторе, очень низкие числа псевдооживления, вертикальное секционирование кипящего слоя трубками Фильда в первом слое и вертикальными трубчатыми колпачками во втором кипящем слое, а также низкий дисперсный состав катализатора (размер зерен катализатора от $0,16$ до $1,25 \text{ мм}$) по сравнению с катализаторами, используемыми в реакторах с неподвижным слоем контакта, его достаточно высокая пористость (около 20%), высокие концентрации антрацена в воздухе (примерно в два раза больше, чем для неподвижного слоя) — все это те положительные составляющие, которые обеспечивают достаточно хорошие показатели работы реактора с кипящим слоем.

Более низкое сопротивление кипящего слоя по сравнению с неподвижным слоем катализатора, меньший расход воздуха, идущего на окисление сырья, — все это способствует снижению энергетических затрат для установок с кипящим слоем катализатора.

Наряду с достоинствами метода необходимо отметить ряд недостатков эксплуатируемой системы. В процессе приготовления катализатора происходит большая потеря активной массы — до 60% от взятой для пропитки носителя. Катализатор крайне чувствителен к равномерности подачи реакционных газов. При работе катализатора с числами псевдооживления, близкими к единице, любое нарушение в подаче воздуха может привести к выходу катализатора из псевдооживленного состояния, что приведет к спеканию катализатора. К сожалению, в ходе эксплуатации установки в цехе с этим обстоятельством приходилось сталкиваться довольно часто.

Заключение

Опыт эксплуатации установки с кипящим слоем катализатора показал, что использование испарителя циклонного типа позволяет исключить осмоление антрацена, присущее этой стадии при использовании испарителей поверхностного испарения, применяемых на установках с неподвижным слоем катализатора. Циклонный испаритель позволяет использовать образующийся некондиционный антрахинон, направляя его в смеси с исходным антраценом для окисления содержащихся в нем примесей в реактор. Отмечено, что при этом повышается общий выход антрахинона примерно на $2 \text{ мол.}\%$.

Установлено, что на стадии контактирования выход антрахинона составил при стабильной работе реактора $85 \text{ мол.}\%$, что достаточно близко к показателю, получаемому при использовании реактора с неподвижным слоем катализатора, — $86 \text{ мол.}\%$. Близким оказалось и соотношение в продуктах реакции фталевого и малеинового ангидридов, а также продуктов горения антрацена.

К недостаткам метода с кипящим слоем катализатора следует отнести большие потери (до 60%) активных веществ при приготовлении катализатора, большую чувствительность реактора к изменениям гидродинамической обстановки в нем, что часто приводит к спеканию катализатора.

Сравнение двух методов производства антрахинона — в кипящем и неподвижном слоях катализатора — показало, что по степени превращения исходного антрацена в продукты реакции получены близкие результаты, что же касается стабильности работы систем, то здесь предпочтение необходимо отдать установке с неподвижным слоем катализатора.

ра. Поэтому для последующих производств антрахинона в СССР предполагалось использовать процесс с неподвижным слоем катализатора. К сожалению, проекты создания новых производств антрахинона так и не были реализованы.

Литература

1. *Полотнюк О.-В.Я.* К истории становления в Советском Союзе первого производства антрахинона. Часть 1. Разработка и внедрение промышленного производства антрахинона окислением антрацена кислородом воздуха в неподвижном слое катализатора // Катализ в промышленности. 2013. № 5. С. 59—65.
2. Пат. ЧССР № 110142 от 15.3.1964. Способ непрерывно-го каталитического производства антрахинона.
3. Пат. ЧССР № 115305 от 15.7.1965. Способ переработки хвостовых паров при каталитическом окислении ароматических углеводородов.
4. *Ластовский Р.П., Вайнштейн Ю.И.* Технический анализ в производстве промежуточных продуктов и красителей, ГХИ, 1968.
5. *Анисонян А.А., Салтыкова Н.М., Жарова Л.А.* Возможности получения меркаптанов из конденсата Оренбургского месторождения // Газовая промышленность. 1997. № 11. С. 40—42.
6. *Дементий В.Р.* Автоматический ионометрический анализатор меркаптановой серы в природном газе. Дис. ... канд. техн. наук, 1984.
7. ГОСТ 5542 — 78. Газы природные топливные для коммунально-бытового назначения. М.: Изд-во стандартов, 1978. 3 с.

УДК 544.478.1

ЖИДКОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ МЕТАНОЛА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРОМЫШЛЕННОГО МЕДНО-ЦИНКОВОГО КАТАЛИЗАТОРА

© 2014 г. **А.В. Быков,**
М.А. Рубин, М.Г. Сульман,
Э.М. Сульман

Тверской государственный технический университет

Введение

Современная химическая промышленность потребляет значительные количества метанола для получения формальдегида, синтеза сложных эфиров органических и неорганических кислот, метил-трет-бутилового эфира, являющегося высококок-

тановой добавкой к топливу. Кроме того, метанол находит применение в качестве метилирующего агента, растворителя и экстрагента [1]. В последнее время наметились новые перспективные направления использования метанола: очистка сточных вод, производство синтетического протеина, использование в топливных элементах, конверсия в углеводороды с целью получения топлива. Таким образом, синтез метанола привлекает к себе внимание в течение многих десятилетий, и требования к качеству метанола постоянно возрастают [2, 3].

В современной промышленности синтетический метанол получают взаимодействием оксидов угле-

Быков А.В. – канд. хим. наук, доцент кафедры биотехнологии и химии. Тел.: (4822) 44-93-17. E-mail: BykovAV@yandex.ru, bykov@science.tver.ru

Рубин М.А. – аспирант той же кафедры. Тел. тот же. E-mail: sulman@online.tver.ru

Сульман М.Г. – д-р хим. наук, проф. той же кафедры. Тел. тот же. E-mail: sulman@online.tver.ru

Сульман Э.М. – д-р хим. наук, проф. той же кафедры. Тел. тот же. E-mail: sulman@online.tver.ru