Химические науки

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НОВОГО КАТАЛИЗАТОРА В ПРОЦЕССЕ ПОЛУЧЕНИЯ N-МЕТИЛАНИЛИНА

Солодунова С.В., Мохов В.М.

ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет», Волгоград, e-mail: s.solodunova@gmail.com

В настоящее время производство N-метиланилина осуществляют N-алкилированием анилина метанолом. Согласно анализу литературы, из всей группы промышленных катализаторов наибольшее распространение нашли промышленно-выпускаемые катализаторы серии НТК. Выбор этого катализатора обоснован его технологическими преимуществами по сравнению с другими катализатором, а именно более низкой температурой в зоне реакции (180–220°С). Конверсия анилина обычно не превышает 87–97%, а катализаты помимо целевого продукта содержат непрореагировавший анилин, метанол, реакционную воду, побочный продукт – N,N-диметиланилин (ДМА), микропримеси высококипящих продуктов, то есть катализаты состоят из водно-метанольной и масляной фракций. Содержание ММА в масляной фракции составляет не более 90–95% В то же время действующими ТУ на ММА марки «высший сорт» предусмотрено содержание в нем основного вещества не менее 98 мас.%, анилина не более 0,5 мас.% и ДМА не более 1,3 мас.%; еще более жесткие требования предъявляются к качеству ММА, поставляемого на экспорт: содержание анилина не более 0,3 мас.%.

Степень конверсии анилина в целевой продукт определяется технологическими параметрами процесса и, в первую очередь, применяемым катализатором: на недостаточно активном катализаторе остается значительное количество непрореагировавшего анилина, а слишком активный катализатор способствует образованию ДМА.

За основу взято существующее производство N-метиланилина. Его осуществляют N-алкилированием анилина метанолом в присутствии водорода на катализаторе НТК-4. В ходе изучения научно-технической и патентной литературы было разработано предложение по замене НТК-4 на новый катализатор следующего состава,% мас.: оксид алюминия 81,0; оксид меди 12,8; оксид марганца 2,8; оксид хрома 1,4; оксид железа 1,3; оксид кобальта 0,7[1]. Применение нового катализатора позволит получить более качественный продукт с содержанием N-метиланилина 98,3%, анилина 1,3%, N,N-диметиланилина 0,4%.

При использовании нового катализатора, синтез ММА осуществляется при температуре 220–270°С и мольном соотношении анилин:метанол 1:2. Более высокая температура проведения процесса обусловливает высокие скорость реакции и удельную производительность контактного аппарата.

Сравнение параметров способа промышленного аналога и нового проектного решения представлено в таблице.

Сравнение параметров способа промышленного аналога и нового проектного решения [1, 2]

Параметр процесса	Способ производства аналога	Новый способ
Режим организации стадии синтеза ММА	Непрерывный	Непрерывный
Состав катализатора,% масс.	НТК-4 (оксид меди (II) – 54; оксид хрома (III) – 14; оксид цинка – 11; остальное – оксид алюминия)	оксид меди – 12,8; оксид марганца – 2,8; оксид хрома – 1,4; оксид железа – 1,3; оксид кобальта – 0,7; оксид алюминия – 81,0.
Температура процесса, °С	160–230	220–270
Давление в реакторе	0,005–0,04 МПа	0,005–0,04 МПа
Мольное соотношение анилин : метанол	1:(2–4)	1:2
Присутствие водорода	+	+
Требуется восстановление катализатора	+	+
Выход ММА	97,9	98,3
Выход ДМА	1,5	0,4
Нагрузка по анилину, г/дм^3(кат) час	280	900

Сырье, используемое на производстве-аналоге, позволяет получать продукт требуемого качества. Замена катализатора, производимая согласно новому способу, не потребует внесения изменений в качество и состав сырья, материалов, за исключением состава катализатора.

Процесс синтеза N-метиланилина проводят в трубчатом реакторе со стационарным слоем катализатора (в трубках). Получаемая на стадии синтеза продуктовая смесь направляется в дальнейшем в колонну парциальной конденсации, где непрореагировавший метанол отделяется от катализата N-метиланилина. Отделенный от катализата водный метанол подается на ректификацию для отгонки и концентрирования метанола, возвращаемого обратно в цикл. Катализат N-метиланилина направляется на ректификацию для получения технического N-метиланилина и выделения непрореагировавшего анилина, который затем возвращается обратно в процесс.

В ходе произведенных технологических расчетов [3] было выявлено, что для устойчивой работы в данных условиях и производительности по N-метиланилину 50000 т/год, требуется реактор трубчатого типа с поверхностью теплообмена 598 м^2, объем катализатора для заполнения труб 9,69 м^3. Так же произведен расчет вспомогательного оборудования. В результате выявлено, что замена старого катализатора на новый не требует значительных изменений в существующей технологической схеме производства N-метиланилина, а так же существенных экономических затрат.

Список литературы

1. Пат. 2274488 РФ, МПК B01J37/02, C07C211/48. Способ получения катализатора для синтеза n-метиланилина / Слепов С.К., Утробин А.Н., заявл. 18.10.2004, опубл. 20.04.2006.

2. Пат. 2205067 РФ, МПК C07C211/48, B01J23/86. Катализатор для получения n-метиланилина / Митин Н.А, Слепов С.К., Мерзлякова Н.В., заявл. 10.12.2001, опубл. 27.05.2003.

3. Основные процессы и аппараты химической технологии: Пособие по проектированию / Под ред. Дытнерского, 2–е изд. М.: Химия, 1991. – 496 с.

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ N-МЕТИЛАНИЛИНА

Солодунова С.В., Мохов В.М.

ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет», Волгоград, e-mail: s.solodunova@gmail.com

Производство N-метиланилина осуществляют N-алкилированием анилина метанолом в присутствии водорода при атмосферном давлении в присутствии катализатора. Наибольшее распространение получил способ производства на промышленных меднооксисных катализаторах конверсии оксида углерода серии НТК (НТК-4, НТК-4м, НТК-8, НТК-10, НТК-10–1) при 180–220°С [1]. В последнее время для N-алкилирования аминов широко используют медьсодержащие катализаторы [2–3].

Анализ производства N-метиланилина в присутствии катализатора НТК-4 показал, что данная технология позволяет получить технический N-метиланилин требуемого качества. Стадия подготовки сырья к переработке в данном процессе состоит в испарении и смешивании реагентов, является простой в исполнении, потому не подвергалась детальному анализу. Основные проблемы при осуществлении данного способа связаны со стадией синтеза, а также выделения N-метиланилина. На стадии синтеза выявлен ряд недостатков на стадии синтеза, связанных с протеканием побочных процессов, потерей активности катализатора, а также необходимостью проведения процесса при относительно низких температурах и в присутствии водорода. Большая часть этих проблем вызвана применением катализатора НТК-4. Его эксплуатацию необходимо проводить в присутствии водорода при температуре не более 230°С. Четкое регулирование температуры в слое катализатора достигается путем применения трубчатых реакторов с циркуляцией теплоносителя в межтрубном пространстве. Также катализатор недостаточно селективен в отношении реакции монометилирования анилина и, как следствие, образуется побочный продукт – диметиланилин. Отсутствует возможность регенерации катализатора и после потери активности требуется его замена. Для увеличения срока службы катализатора, предотвращения его преждевременного осмоления, а также повышения его активности процесс ведут в присутствии водорода. При постепенном снижении активности катализатора температуру процесса повышают с шагом в 1–2°С. При достижении максимальной температуры в 230°С происходят необратимые повреждения катализатора и он подлежит утилизации. Анализ также показал, что из-за наличия большого количества компонентов в продуктовой смеси, выходящей из реактора, требуется сложная и энергоемкая схема выделения ММА и регенерации анилина и метанола. Поэтому было разработано предложение по замене катализатора НТК-4 на новый катализатор, содержащий оксиды меди, хрома, железа, кобальта и цинка на носителе из оксида алюминия [4].

При выборе катализатора руководствуются несколькими аспектами: активность, длительность работы и селективность. Катализатор НТК-4, уступает по данным параметрам новому катализатору. Способ производства нового катализатора включает пропитку носителя из оксида алюминия раствором нитрата меди с добавлением нитратов модифицирующих металлов из группы, включающей марганец, хром, железо, кобальт, цинк, сушку и прокалку пропитанного носителя при температуре, обеспечивающей эффективное превращение нанесенных нитратов