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 катализатора N-метиланилина. Отделенный от катализатора водный метанол подается на ректификацию для отгонки и концентрирования метанола, возвращаемого обратно в цикл. Катализатор 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 м², объем катализатора для заполнения труб 9,69 м³. 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 В01J37/02, С07С211/48. 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 С07С211/48, В01J23/86. 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 медноокисных катализаторах конверсии оксида углерода серии НТК (НТК-4, НТК-4м, НТК-8, НТК-10, НТК-10-1) при 180–220°C [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°C. 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°C. При достижении максимальной температуры в 230°C 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 MMA 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

в оксиды соответствующих металлов. При этом после прокалики катализатор подвергают дополнительной пропитке раствором аммиака меди, содержание меди в котором в пересчете на оксид составляет 0,6–7,0% мас. по отношению к массе катализатора, сушат при 100–120°C и прокаливают при 230–250°C, причем после первой прокалки содержание оксида меди составляет 10,1–13% к массе катализатора, а после второй прокалки оно увеличивается на 0,6–5,0%. Сравнительные испытания показали, что такая обработка оказывает существенное влияние на длительность работы катализатора, а так же увеличивает стабильность в 1,5–2,0 раза [4].

Интервал допустимых температур процесса при использовании нового катализатора возрастает с 160–230°C до 220–270 °C. Более высокая температура проведения процесса обуславливает более высокие скорость реакции и удельную производительность контактного аппарата. При использовании нового катализатора, данная температура не приведет к его перегреву и дальнейшему повреждению, а позволит повысить селективность реакции и избежать образования большого количества диметиланилина. Повышение температуры способствует поддержанию газообразного состояния реакционной массы.

Установлено, что новый катализатор обладает свойствами, позволяющими получить продукт, с содержанием N-метиланилина 98,3%, анилина – 1,3%, N,N-диметиланилина – 0,4. Выход по N-метиланилину составляет 98,4% [4].

Очевидно, что описанный в патенте [4] катализатор позволяет проводить более селективное метилирование анилина в сравнении с катализатором НТК-4, обеспечивающим выход N-метиланилина в 97,9% при выходе диметиланилина в 1,5%.

Список литературы

1. Патент РФ 2066679, 6С 07 С211/48 Способ получения N-метиланилина / Якушкин М.И., Батрин Ю.Д., Николаев Ю.Т.; заявл. 21.06.95; опубл. 20.09.96.
2. А.с. СССР 644526, В 01 J 23/76 Катализатор для алкилирования ароматических аминов спиртами / Добровольский С.В., Григоров А.Ф., Бляхман Л.И.; заявл. 09.06.76; опубл. 30.01.79.
3. А.с. СССР 1327342, В 01 J 23/76 Катализатор для алкилирования анилина метанолом или этанолом / Глазырин И.М., Каменева О.В., Глазырин О.И., Михайлова Р.Е.; заявл. 16.05.93; опубл. 29.10.94.
4. Пат. 2274488 РФ, МПК В01J37/02, С07С211/48. Способ получения катализатора для синтеза n-метиланилина / Слепов С.К., Утробин А.Н., заявл. 18.10.2004, опубл. 20.04.2006.

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ УСТАНОВКИ ПРОКАЛКИ НЕФТЯНОГО КОКСА

Чекунов А.А., Леденев С.М.

*Волгоградский государственный технический университет, Волгоград,
e-mail: sanche13@mail.ru.*

Необходимым этапом подготовки к использованию товарного нефтяного кокса является

процесс его прокаливания. Процесс позволяет упорядочить структуру кокса, что приводит к улучшению качества и значительно повышает его товарную стоимость.

Сырой («зелёный») кусковой кокс для металлургии получают наиболее распространённым методом полунепрерывного (замедленного) коксования. Вследствие особенностей этой технологии кокс получается весьма неоднородным по физико-химическим и механическим свойствам как по высоте, так и по диаметру коксовой камеры. Это обусловлено неоднородностью температурного режима в реакторе, разной продолжительностью нахождения кокса в зоне реакции, коллоидной неустойчивостью исходного сырья коксования (несовместимость его компонентов) и другими факторами [1].

При нагревании сырого кокса вначале испаряется влага (таблица 3.1.1), затем начинается выделение недококсованных высокомолекулярных продуктов или фрагментов молекул, имеющих слабую связь со скелетом кокса. С нарастанием температуры эти продукты начинают разлагаться, переходя в кокс, дистиллят и газ. Содержание недококсованных продуктов в коксах замедленного коксования может достигать 5% и более и зависит, главным образом, от температуры коксования и природы сырья. Чем ниже температура коксования, тем больше содержание недококсованных продуктов в коксе и соответственно больше выход летучих веществ.

Газообразная часть летучих веществ представлена, в основном, пропаном, пропиленом, этаном, этиленом, метаном и водородом. С ростом температуры (выше 600°C) и продолжительности термообработки содержание водорода в составе газов увеличивается, а других компонентов (метана, сероводорода, двуокиси углерода) падает.

К основным реакциям процесса прокаливания относятся реакции структурных преобразований коксов, разложения и выделения летучих веществ. К побочным – процесс горения летучих и кокса, газофазные реакции превращения летучих и гетерогенные взаимодействия летучих, компонентов дымовых газов и кокса. Концентрация кислорода вдоль печи от горячей головки в сторону ввода.

В процессе прокаливания большая часть теплоты выделяется за счет горения летучих веществ и кокса (коксовой пыли), однако около 60% их уносится в печь дожига с дымовыми газами. Это связано с нехваткой кислорода, который расходуется на реакции горения.

Для увеличения количества сжигаемых летучих веществ необходимо повысить концентрацию кислорода в зоне выделения летучих веществ. Обычно это осуществляют вводом вторичного воздуха через горячую головку