

# ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

## КАТАЛИЗАТОР ОКИСЛЕНИЯ ВК-10-2 ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ФТАЛЕВОГО АНГИДРИДА ИЗ НАФТАЛИНА

**Зиядуллаева К.Х.**

*Докторант 3-курса*

*Чирчикский Государственный педагогический институт*

**Нурманов С.Э.**

*Доктор технических наук, профессор,*

*факультет химия Национального университета Узбекистана*

**Мухиддинов Б.Ф.**

*Доктор технических наук,*

*профессор кафедры химической технологии*

*Навоинского государственного горного института*

**Кодиров О.Ш.**

*Кандидат химических наук,*

*факультет химия Национального университета Узбекистана*

**Вароев Х.М.**

*Доктор технических наук, доцент кафедры химической технологии*

*Навоинского государственного горного института*

## OXIDATION CATALYST VK-10-2 FOR THE PRODUCTION OF PHTHALIC ANHYDRIDE FROM NAPHTHALINE

**K.Kh. Ziyadullaeva**

*3-year doctoral student*

*Chirchik State Pedagogical Institute*

**S.E. Nurmanov**

*Doctor of Technical Sciences, Professor,*

*Faculty of Chemistry, National University of Uzbekistan*

**B.F. Mukhiddinov**

*Doctor of Technical Sciences, Professor of the Department of*

*Chemical Technology, Navoi State Mining Institute*

**O.Sh. Kodirov**

*PhD in Chemistry,*

*Faculty of Chemistry, National University of Uzbekistan*

**H.M. Varoev**

*Doctor of Technical Sciences, Associate Professor of*

*the Department of Chemical Technology, Navoi State Mining Institute*

[DOI: 10.31618/nas.2413-5291.2020.2.61.325](https://doi.org/10.31618/nas.2413-5291.2020.2.61.325)

### АННОТАЦИЯ

В производстве фталевого ангидрида с неподвижным слоем катализатора используют трубчатые реакторы. Форма катализаторов в этом процессе достаточно разнообразна – червячки, кусочки, усеченные конусы, шарики, кольца Рашига, разно фигуры. Все это, как показали экспериментальные данные, снижает эффективность работы катализаторов как за счет разной нагрузки катализатора по сырью, так и за счет появления в слое катализатора горячих пятен, приводящих к спеканию катализатора.

### ANNOTATION

Tubular reactors are used in the production of fixed bed phthalic anhydride. The shape of the catalysts in this process is quite diverse - worms, pieces, truncated cones, balls, Raschig rings, various shapes. All this, as shown by experimental data, reduces the efficiency of the catalysts both due to the different loading of the catalyst on the feedstock and due to the appearance of hot spots in the catalyst bed, leading to catalyst sintering.

**Ключевые слова:** фталевый ангидрид, нафталин, о-ксилола, каталитическом окислении, каолин

**Key words:** phthalic anhydride, naphthalene, o-xylene, catalytic oxidation, kaolin

В основном фталевый ангидрид производится на каталитическом окислении нафталина или о-ксилола. Вначале его производство было реализовано на нафталине. В связи с высокой потребностью во фталевом ангидриде была вовлечена в его производство нефтехимический нафталин. Эта проблема была решена в начале 60-х

гг. прошлого века. Фталевый ангидрид один из важнейших продуктов основного органического синтеза. Он используется в производстве пластификаторов (50 %), алкидных смол (25%), красителей (7%), лекарственных препаратов (5 %) и др. Начало его промышленного производства положено в Германии в 1872 г. К концу прошлого

века мировое производство фталевого ангидрида достигло 4 млн т/год [1,2].

В Узбекистане до сих пор не было организовано производство фталевого ангидрида из-за отсутствия сырья. В производстве СП ООО «Uz-Kog Gas Chemical» при пиролизе низких углеводородов образуется тяжелое масло пиролиза (ТМП) как вторичный продукт, у которого высокое содержание нафталина [3]. В год образуется около 10000 тон ТМП, при его переработке можно производить 2500 – 3000 тон пригодного для синтеза фталевого ангидрида нафталина в год [4]. Для этого нужно синтезировать отечественный катализатор окисления нафталина до фталевого ангидрида. Носителем для катализатора путем опытов был выбран каолин Ангренского района Республики Узбекистан.

Происхождение аббревиатуры катализатора ВК-10-2: ВК – ванадий каолиновая, 10 – концентрация пяти окиси ванадия, 2 – концентрация сульфата калия.

В производстве фталевого ангидрида с неподвижным слоем катализатора используют трубчатые реакторы. Форма катализаторов в этом процессе достаточно разнообразна – червячки,

кусочки, усеченные конусы, шарики, кольца Рашига, разно фигуры. При прохождении реагирующих веществ в таких слоях отмечается неоднородность поля скоростей, обратные токи, байпасные и застойные зоны, значительная турбулентность потока и т.д. Все это, как показали экспериментальные данные, снижает эффективность работы катализаторов как за счет разной нагрузки катализатора по сырью, так и за счет появления в слое катализатора горячих пятен, приводящих к спеканию катализатора. Исходя из результатов своей работы [5], В.В.Струминский пришел к выводу, что в переходной и турбулентной областях целесообразно применять форму, снижающую сопротивление и возможность возникновения вихрей. Им была высказана и защищена авторским свидетельством идея, что этому условию наилучшим образом будут отвечать катализаторы трубчатой формы [6, 7]. Фигура катализатора ВК-10-2 выбрана многогранной трубчатой (рис.1. б) и он расположен в реакторе упорядоченно (рис.1. а) тогда свободных каналов между зёрнами катализатора мало, этим уменьшается проход паро-воздушного смеси нафталина и воздуха без контакта с катализатором.

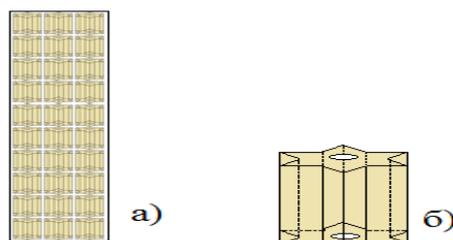


Рис. 1. Укладка катализатора – а) упорядоченная, б) форма катализатора.

При разработке многогранного катализатора были проведены гидравлические испытания гранул катализатора в форме многогранного цилиндра различных размеров, в том числе и одинакового внешнего диаметра, 10 мм внешние грани и 7 мм внутренние грани, при вариации их длины от 5 до 30 мм, диаметр кольца в центре зерна 3 мм. Было установлено, что с ростом длины гранул сопротивление слоя катализатора при прочих равных условиях (одинаковая загрузка катализатора, одинаковая подача воздуха для замера сопротивления и т.д.) уменьшается. Результаты измерения сопротивлений гранул различной длины в трубке диаметром 25 мм при

высоте слоя засыпки 100 см, подаче воздуха 6 дм<sup>3</sup>/минут даны в табл. 1. Размер гранул: первая цифра – внешний диаметр, вторая – внутренний диаметр, третья – высота гранулы, четвёртая диаметр кольца.

Установлено, что в отличие от упомянутых выше разнообразных форм катализаторов, для которых характерно хаотичное расположение зерен катализатора в загружаемых в реактор трубках, в данном случае отмечается определенная их ориентация в пространстве по отношению к оси загружаемой трубки, и чем больше длина гранулы, тем большее их число приобретает вертикальную ориентацию [8].

Таблица 1

**Зависимость сопротивления гранул от их длины**

Размер гранул, мм	Сопротивление слоя, мм вод.ст.
Многогранник 10 x 7 x 5 x 3	510
Многогранник 10 x 7 x 10 x 3	510
Многогранник 10 x 7 x 15 x 3	500
Многогранник 10 x 7 x 20 x 3	490
Многогранник 10 x 7 x 25 x 3	470
Многогранник 10 x 7 x 30 x 3	470

Испытания многогранных трубчатых катализаторов на их каталитическую

эффективность проводили в элементе лабораторного реактора в стандартных условиях.

Для приготовления катализатора ВК-10-2 выбрали многогранный трубчатый носитель с размерами 10x7x25x3 мм. Для сравнения в аналогичных условиях проводили испытание промышленного катализатора КС-278 (табл. 2).

Катализатор ВК-10-2 был наработан в лаборатории кафедры «Общая и нефте-газовая химия» Национального университета Узбекистана им. Мирзо Улугбека путем нанесения суспензии активных веществ. К 88 г каолина добавляли 30 мл ледяной уксусной кислоты. К образовавшейся суспензии при перемешивании добавляли 10 г пяти

оксида ванадия и 2 г сульфата калия. Катализаторную массу формовали в виде многогранного цилиндра пропусканием через фильеру. Формованную катализаторную массу проявляли при комнатной температуре (20-30 °С) в течение 12-16 часов и сушили при 105 °С в течение 3 часов. Затем постепенно поднимали температуру на 30-50°/час до 400-450°С в течение 5 часов. Затем его резали на цилиндры длиной 5-30 мм, отсеивали от пыли. Готовый катализатор имеет состав, масс. %:  $V_2O_5$  – 10,0;  $K_2SO_4$  – 2,0; каолин – 88,0.

Таблица 2

Основные характеристики катализаторов

Характеристика	КС-278	ВК-10-2
Форма	Шарики	Многогранные трубки
Размер, мм	5 диаметр	10x7x25x3
Насыпная масса, кг/л	1,27	0,963
Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	5,6	14,6

Испытания катализатора ВК-10-2 проводились на опытном лабораторном реакторе по схеме показанной на рисунке 2. Согласно схеме, сжатый воздух с расходом 6 дм<sup>3</sup>/минут компрессором 1 подавали в подогреватель 2, где нагревали до температуры 140 – 150 °С и направляли в реактор 3. Одновременно из колбы 4 через асбестовый фитильный шнур в трубке подавали в реактор, прогретый электронно управляемым блоком нагрева с обратной связью, на асбестовую подушку для смешивания с воздухом нагретый до 145 – 175 °С нафталин в количестве 18 г/ч, что соответствовало нагрузке 40 г нафталина на 1 л катализатора в час. В реакторе нафталин создавал пары при проходе нагретого воздуха через

смоченную нафталином асбестовую подушку. Соотношение воздух: нафталин являлось важнейшим технологическим фактором процесса окисления. В рабочих условиях концентрация нафталина в воздухе составляла 50 г/м<sup>3</sup>. Реактор 3 диаметром 60 мм представлял собой вертикально расположенную трубу из нержавеющей стали высотой 30 см и внутренним диаметром 54 мм по центру которой проходила трубка охлаждения диаметром 20 мм, а с внешней стороны был закреплен нагревательный элемент электронно управляемого блока нагрева с обратной связью по температуре выходящих из реактора нагретых паров воды.

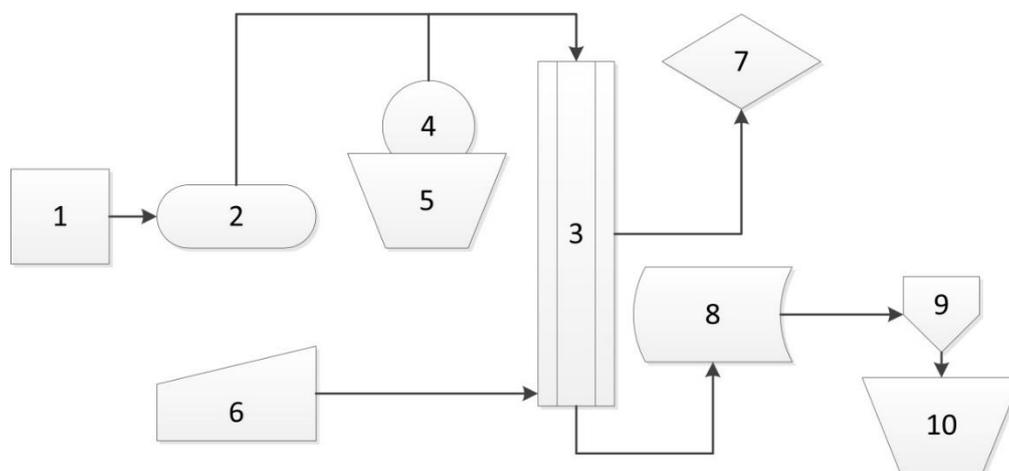


Рис. 2. Принципиальная технологическая схема опытного лабораторного реактора окисления нафталина во фталевый ангидрид 1 – компрессор; 2 – подогреватель воздуха; 3 – реактор; 4 – колба с нафталином; 5 – колба-нагреватель; 6 – парогенератор; 7 – контур охлаждения реактора; 8 – газовый холодильник, 9 – конденсатор фталевых ангидридов; 10 – приемник сырого фталевых ангидрида;

Труба опытного лабораторного реактора была заполнена поочередно катализаторами марки КС-278 и ВК-10-2 в количестве 300 г.

Высота слоя катализатора КС-278 в реакторе была 25 см. С учетом температуры в зоне

катализатора (400 °С) и давления в реакторе скорость реагирующих веществ составляла 3,63 м/с, сопротивление слоя в рабочих условиях – 0,38 атм. Тепловая нагрузка на катализатор с учетом показателей его работы равнялась 398 ккал/лкат ·

ч. Для отвода реакционного тепла по центральной охлаждающей трубке снизу вверх подавался пар с парогенератора. В реакторе смесь нафталин – воздух проходила сверху вниз, окисляясь во фталевый ангидрид. При этом образовывались побочные продукты: малеиновый ангидрид, цитраконовый ангидрид, бензойная кислота, фталид, продукты полного и частичного сгорания нафталина (оксиды углерода) и вода. Выход фталевый ангидрида на катализаторе КС-278 составлял по стадии контактирования 65 мол.%.

Из реактора фталовоздушную смесь с температурой 370 – 410 °С подавали в газовый холодильник 8, охлаждали до 168 – 175 °С и направляли в конденсатор 9, который работал поочередно по заданной программе по циклу: намораживание фталевый ангидрида – плавление фталевый ангидрида и его эвакуация в приемник сырого фталевый ангидрида 10 – охлаждение конденсатора. Продолжительность намораживания для конденсатора – 2 ч. Время выплавки продукта и его эвакуации в приемник сырого фталевый ангидрида – до 1,5 ч. Стадия охлаждения конденсатора занимала 30 мин. Обедненные газы из конденсатора намораживания с температурой 60 – 70 °С сбрасывали в атмосферу.

В процессе испытания нового трубчатого катализатора ВК-10-2 на опытном лабораторном реакторе была произведена оптимизация режимов работы. Высота слоя загруженного катализатора в трубках реактора составляла 25 см. В первые часы работы катализатора температура отходящего пара контура охлаждения была равной 350-360 °С, а нагрузка по сырью в реакторе была доведена до 60 г нафталина в час при расходе воздуха 6 дм<sup>3</sup>/минут, что соответствовало нагрузке по нафталину 100 г/лкат · ч против 140 г/лкат · ч на катализаторе КС-278. Таким образом, опытный лабораторный реактор, загруженный катализатором ВК-10-2, начал работать при нагрузке по сырью на 28,5% ниже катализатора КС-278. Потеря напора в реакторе с трубчатым катализатором при этом была равной 0,18 атм при скорости потока реагирующих веществ 5,53 м/с, рассчитанной с учетом температуры в слое катализатора (400 °С). Засыпка катализатора ВК-10-2 в реакторе соответствовала упорядоченной укладке. При указанных выше параметрах процесса тепловая нагрузка на катализатор составляла 458 ккал/лкат · ч. Выход

фталевый ангидрида на катализаторе ВК-10-2 был на 10% ниже, чем на катализаторе КС-278. По данным аналитического контроля, катализатор ВК-10-2 на стадии контактирования обеспечивал следующие показатели по выходу продуктов реакции (мол.%): фталевый ангидрид – 65, о-толуиловый альдегид – 6, малеиновый ангидрид – 12, полное горение нафталина (СО<sub>2</sub>) – 17.

Учитывая, что мировое производство фталевый ангидрида непрерывно растет, новый катализатор трубчатой формы типа ВК-10-2 может найти применение для организации производства фталевый ангидрида из местного сырья, а также в других промышленно важных процессах, например получения малеинового ангидрида, анилина, антрахинона и многих других.

**Заключение.** Лабораторные сравнительные испытания нового отечественного ванадиевого катализатора трубчатой формы типа ВК-10-2 показали его применимость для производства фталевый ангидрида из местного сырья.

#### Список литературы

1. Полотнюк О.-В.Я. Аэродинамические аспекты повышения эффективности технологических процессов. Современные проблемы механики гетерогенных сред. Сб. трудов конференции к 15-летию основания ИПРИМ РАН. 2005. Т. II. С. 236 – 242.
2. Полотнюк О.В.-Я. // Катализ в промышленности. 2012. № 4. С. 42 – 48.
3. Официальный сайт СП ООО "Uz-Kor Gas Chemical" <http://www.uz-kor.com/index.php/ru/deyatelnost> 2018 г.
4. Исследование химического состава пирооконденсата пиролизного производства // Universum: Технические науки: электрон. научн. журн. Кодиров О.Ш. [и др.]. 2018. № 9(54).
5. Струминский В.В. Пограничный слой на каталитической поверхности. ДАН. 1979. 245. С. 1068 – 1071.
6. Струминский В.В. и др. А.с. 113830. СССР: Открытия. Изобретения. № 4. 1985.
7. Струминский В.В. и др. А.с. 1252645. СССР: Открытия. Изобретения. № 31. 1986.
8. Струминский В.В., Матюшенко В.Х., Романчева Е.В. Перспективные методы крупнотоннажного производства водорода. Вопросы атомной науки и техники. Серия: Ядерная техника и технология. 1991. Вып. 1. С. 18 – 22.