

**«ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ
ГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛИТИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА
ОКИСЛЕНИЯ β -ПИКОЛИНА В НИКОТИНОВУЮ КИСЛОТУ»**
Конкурс Молодежных Поисковых Проектов
Отчет 2009 г.

Овчинникова Елена Викторовна

Введение. Никотиновая кислота (3-пиридинкарбоновая кислота, $\text{NC}_5\text{H}_4\text{-COOH}$, ниацин) относится к витаминам группы В и является важным химическим продуктом. Широко используется в медицине, для витаминизации в пищевой промышленности, в качестве премиксов в животноводстве, в качестве регулятора роста растений в сельском хозяйстве. Потребность России оценивается как 1500-3000 т/г.

В Институте катализа СО РАН разработан способ получения никотиновой кислоты методом одностадийного гетерогенно-каталитического окисления β -пиколина (βP) кислородом воздуха на высокоселективном оксидном ванадий-титановом катализаторе [1]. Реакция протекает при температурах 270-290°C, с выходом никотиновой кислоты (НА) около 80 % масс. Другие продукты окисления βP : пиридин-3-карбальдегид (РА), пиридин-3-нитрил (PN), пиридин (Py), СО и СО₂ (СО_x) [1-4].

В последнее время наблюдается повышенный интерес к синтезу никотиновой кислоты из β -пиколина среди зарубежных производителей βP . В связи с перспективой промышленного производства никотиновой кислоты данным способом актуальна разработка полной кинетической модели и моделирование каталитического процесса.

Ранее были проведены детальные исследования кинетики [2-4] и механизма реакции [5, 6]. Узкий температурный интервал и свойства V-Ti катализатора, с одной стороны обуславливают проведение данного процесса синтеза НА в неподвижном слое катализатора в трубчатом реакторе, с другой – требуют тщательного расчета с помощью методов математического моделирования с целью подбора оптимальных режимов процесса.

Цель проекта: Моделирование и оптимизация каталитического процесса синтеза НА в трубчатом реакторе.

Основные задачи

1. Разработка кинетической модели на основе проведенных исследований кинетики реакции и механизма.
2. Определение кинетических параметров.

3. Моделирование каталитического процесса в единичной трубке как элементе промышленного реактора.
4. Моделирование и оптимизация каталитического процесса в трубчатом реакторе.

Ожидаемые результаты:

На первом этапе: кинетическая модель процесса окисления β P на зерне V_2O_5 -TiO₂ катализатора, позволяющая вести теоретические исследования каталитического процесса получения никотиновой кислоты. Параметры кинетической модели.

На втором этапе: оптимальные конструктивные и технологические параметры опытно-промышленного трубчатого реактора для получения технической никотиновой кислоты производительностью 200 т/г.

Методы и подходы, использованные при выполнении проекта.

На первом этапе работ построена кинетическая модель, выведены кинетические уравнения и определены параметры кинетических уравнений. Для этого:

- по результатам ранее проведенных исследований кинетики окисления β -пиколина на зерне V-Ti катализатора в дифференциальном реакторе [2-4] и механизма окисления β P [5, 6], разработана стадийная схема окисления β P;
- методом теории графов [7] выведены кинетические уравнения;
- методом нелинейного программирования путем минимизации функции, представляющей собой сумму квадратов отклонений расчетных концентраций от экспериментальных, определены параметры уравнений. Для расчета использовался алгоритм Розенброка [8].

На втором этапе работ проведены пилотные испытания, выполнено моделирование процесса в единичной трубке, исследован и оптимизирован процесс окисления β P в трубчатом реакторе синтеза НА мощностью 200 т/г.

- в качестве математического описания процесса окисления β -пиколина в трубчатом реакторе с неподвижным зернистым слоем катализатора использовалась система уравнений материального и теплового баланса, учитывающая следующие основные физические и химические факторы [9]:
 - протекание каталитического процесса на зерне катализатора;
 - теплоперенос по радиусу трубки за счет теплопроводности и по длине слоя катализатора за счет конвекции;

- массоперенос по радиусу трубки за счет диффузии и по длине слоя катализатора за счет конвекции;
- изменение теплофизических свойств реакционной смеси вследствие изменения температуры по слою катализатора.

Математическая модель трубчатого реактора позволяет рассчитывать радиальные (по радиусу трубки) и аксиальные (по длине трубки) поля температур и концентраций в процессе окисления β -пиколина.

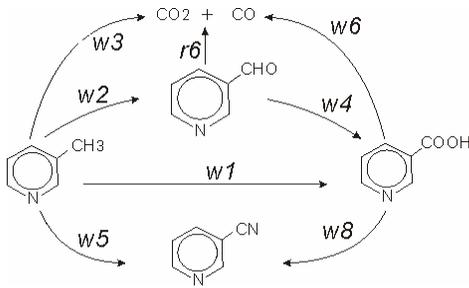


Рис.1. Схема образования продуктов реакции при окислении β -пиколина.

w_j – скорость образования продуктов ($j=1-8$):
 1 – NA из β P;
 2 – PA из β P;
 4 – NA из PA;
 3, 6 и 7 – CO_x из β P, NA и PA, соответственно;
 5 и 8 – PN из β P и NA, соответственно.

Полученные за отчетный период важнейшие научные результаты и их обсуждение

1. Кинетическая модель

Схема образования продуктов реакции (рис.1), концентрационные зависимости скоростей частных реакций и механизм образования никотиновой кислоты [10] стали основой для разработки кинетической модели. Обоснование стадийного механизма, вывод детальной кинетической модели и расчет параметров этой модели подробно описан в работах [11-12] и промежуточном отчете [10]. Там же приведены значения кинетических параметров. Результаты расчета по кинетической модели и экспериментальные значения, полученные на проточно-циркуляционной установке, удовлетворительно согласуются между собой (рис. 2-3).

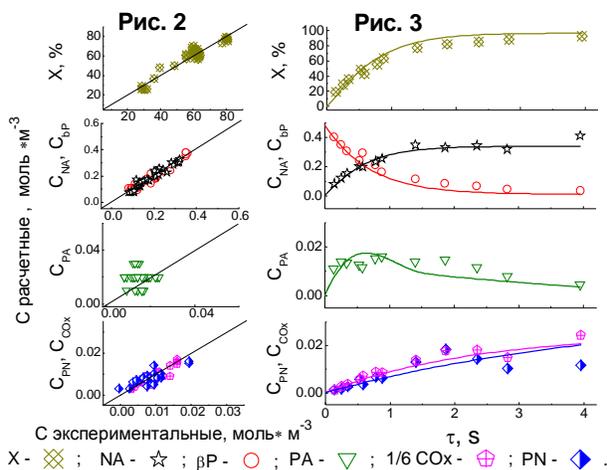


Рис. 2. Корреляция расчетных и экспериментальных значений конверсии β -пиколина (а) и стационарных концентраций NA, PA, PN, $\frac{1}{6}\text{CO}_x$ и β P, моль·м⁻³.

Рис. 3. Экспериментальные и расчетные данные в зависимости от времени контакта в дифференциальном реакторе. Линии – расчетные, точки – экспериментальные значения.

$T=270^\circ\text{C}$; состав смеси на входе $\beta\text{P}:\text{O}_2:\text{H}_2\text{O} = 1.08:21:20$ (% об.); $\tau=3.95\text{c}$ (нагрузка по газу= 911 ч^{-1}).

Ранее экспериментально были получены оптимальные значения концентраций исходных реагентов [2-3]:

- концентрация β -пиколина 1 % об.;
- концентрация воды 20 % об.;
- концентрация кислорода воздуха – по балансу.

Так как в промышленных условиях процесс синтеза никотиновой кислоты планируется вести при постоянной концентрации воды, кинетическая модель [10] может быть записана в следующем виде:

– скорость накопления никотиновой кислоты (NA, $\text{NC}_5\text{H}_4\text{COOH}$)

$$W_{\text{NA}} = w_1 + w_4 - w_6 - w_8 = \frac{K_1 \cdot C_{\beta\text{P}} + K_2 \cdot C_{\text{PA}} \cdot (1 + K_4 \cdot C_{\text{O}_2})}{\text{DEN1}} - \frac{K_6 \cdot C_{\text{NA}}}{\text{DEN2}} - \frac{K_{10} \cdot C_{\text{NA}}}{\text{DEN3}} \quad (1)$$

– скорость накопления пиридин-3-карбальдегида (PA, $\text{NC}_5\text{H}_4\text{CHO}$)

$$W_{\text{PA}} = w_2 - w_4 - w_7 = \frac{K_1 \cdot K_4 \cdot C_{\beta\text{P}} \cdot C_{\text{O}_2} - K_2 \cdot C_{\text{PA}} \cdot (1 + K_4 \cdot C_{\text{O}_2})}{\text{DEN1}} - \frac{K_{12} \cdot C_{\text{PA}}}{\text{DEN2}}; \quad (2)$$

– скорость накопления CO_x

$$W_{\text{CO}_x} = w_3 + w_6 + w_7 = \frac{K_3 \cdot C_{\beta\text{P}} + K_6 \cdot C_{\text{NA}} + K_{12} \cdot C_{\text{PA}}}{\text{DEN2}}; \quad (3)$$

– скорость образования пиридин-3-нитрила (PN, $\text{NC}_5\text{H}_4\text{CN}$);

$$W_{\text{PN}} = w_5 + w_8 = \frac{K_5 \cdot C_{\beta\text{P}} + K_{10} \cdot C_{\text{NA}}}{\text{DEN3}}; \quad (4)$$

– скорость расходования 3-метил-пиридина (βP , $\text{NC}_5\text{H}_4\text{CH}_3$).

$$-W_{\beta\text{P}} = w_1 + w_2 + w_3 + w_5 = \frac{K_1 \cdot C_{\beta\text{P}} + K_1 \cdot K_4 \cdot C_{\beta\text{P}} \cdot C_{\text{O}_2}}{\text{DEN1}} + \frac{K_3 \cdot C_{\beta\text{P}}}{\text{DEN2}} + \frac{K_5 \cdot C_{\beta\text{P}}}{\text{DEN3}}; \quad (5)$$

$$\text{DEN 1} = 1 + K_9 \cdot C_{\beta\text{P}} + K_7 \cdot C_{\text{PA}} + K_4 \cdot C_{\text{O}_2} + K_{11} \cdot \frac{C_{\beta\text{P}}}{C_{\text{O}_2}} + K_8 \cdot \frac{C_{\text{PA}}}{C_{\text{O}_2}} + K_{18} \cdot C_{\beta\text{P}} \cdot C_{\text{O}_2};$$

$$\text{DEN 2} = 1 + \frac{K_{13} \cdot C_{\text{PA}}}{C_{\text{O}_2}} + \frac{K_{15} \cdot C_{\beta\text{P}}}{C_{\text{O}_2}} + \frac{K_{17} \cdot C_{\text{NA}}}{C_{\text{O}_2}};$$

$$\text{DEN 3} = 1 + \frac{K_{16} \cdot C_{\beta\text{P}}}{C_{\text{O}_2}} + \frac{K_{14} \cdot C_{\text{NA}}}{C_{\text{O}_2}}.$$

Где w_j - скорости образования в соответствии со схемой на рис.1, $\text{моль} \cdot \text{м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$; $C_{\beta\text{P}}$, C_{O_2} , $C_{\text{H}_2\text{O}}$, C_{NA} и C_{PA} - концентрации компонентов реакционной смеси βP , O_2 , H_2O , PA, NA, соответственно, $\text{моль}/\text{м}^3$; K_i - параметры кинетических уравнений.

Влияние температуры на константы скоростей реакций $K_1 - K_{18}$ выражается уравнением

Аррениуса:
$$K_i = K_{i_0} \cdot e^{-\frac{E_{a_i}}{RT}} \quad (6).$$

Где R - универсальная газовая постоянная, Дж· моль⁻¹·К⁻¹; T – рабочая температура, К;
 E_{ai} – энергия активации, Дж · моль⁻¹

Значения параметров кинетической модели (1)-(5) приведены в табл. 1*.

Табл. 1. Параметры кинетической модели окисления β -пиколина*

	K_{oi}	Размерность	E_i , кДж/моль
1	3,185d+4	1/с	44,0
2	1,941d+4	1/с	42,3
3	2,999d+2	1/с	24,3
4	2,454d-2	м ³ /моль	3,3
5	5,643d+2	1/с	31,0
6	2,155d+3	1/с	37,3
7	8,122d+3	м ³ /моль	41,9
8	1,908d+6	-	38,9
9	1,886d+4	м ³ /моль	42,3
10	5,957d+1	1/с	26,4
11	1,866d+5	-	40,6
12	1,797d+2	1/с	25,1
13	2,990d+2	-	0,0
14	2,280d+3	-	8,8
15	2,940d+2	-	0,0
16	6,202d+2	-	2,1
17	3,490d+2	-	0,0
18	2,053d-8	м ⁶ /моль ²	-41,9

* Параметры откорректированы для образца катализатора, который испытывался на пилотной установке

2. Пилотные испытания

Важным этапом разработки промышленного каталитического процесса является стадия пилотных испытаний, в ходе которой, в частности, должна быть подтверждена (верифицирована) кинетическая модель процесса и получены основные технологические показатели. С этой целью была создана пилотная установка, моделирующая условия процесса в элементе трубчатого реактора – единичной трубке с катализатором.

Принципиальная схема пилотной установки изображена на рис.4. Реактор представлял собой U-образную трубку длиной около 4 м, внутренним диаметром 24 мм, с коаксиально расположенным термопарным карманом внешним диаметром 6 мм.

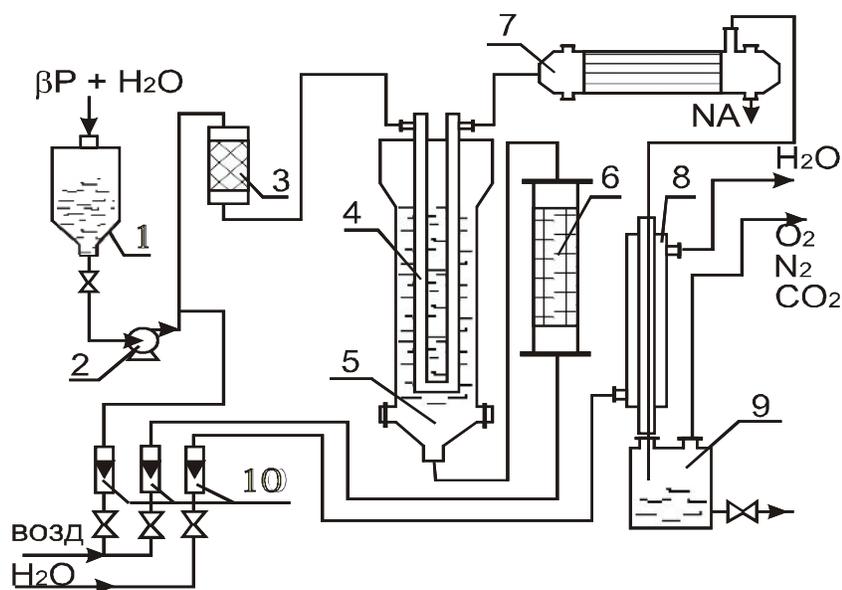


Рис. 4. Принципиальная схема пилотной установки

- 1 – емкость,
- 2 – насос,
- 3 – испаритель,
- 4 – реактор,
- 5 – баня с псевдоожиженным слоем;
- 6 – подогреватель,
- 7 – кристаллизатор,
- 8 – холодильник,
- 9 – емкость,
- 10 – ротаметры

Испытания на установке проводились на реакционной смеси, содержащей 0,5-1% об. βP , 25-30% об. воды и воздух по балансу. В эксперименте варьировались: объем катализатор 1,0-1,6 л (что соответствовало высоте загрузки 2,4 - 3,8 м), расход реакционной смеси 500-1100 л/ч (что соответствовало линейной скорости потока 0,5-1,1 м/с), температура бани 260-285°C. При этом изменялись: время контакта 2-7 с, температура горячей точки 270-300°C, конверсия βP 68-99,8%. Баланс по углероду был 92-98,7%.

Некоторые результаты экспериментов приведены на рис.5-6.

В эксперименте наблюдалась низкая чувствительность катализатора к изменениям технологических параметров: селективность по NA (S_{NA}) менялась в пределах 70-80%, а селективность по COx (S_{COx}) – 10-15%. При температуре горячей точки (Тг.т.) выше 295-300°C наблюдалось частичное спекание катализатора. Таким образом, определено максимальное значение температуры горячей точки: значение Тг.т. не должно превышать 295 °С.

Максимальный выход NA (Y_{NA}) был достигнут при загрузке катализатора 1,6л и следующих параметрах:

- времени контакта $\tau = 6,2$ с;
- линейной скорости $U = 0,61$ м/с;
- температуре хладагента $T_x = 264^\circ C$;
- Тг.т. = 271°C.

Эквивалентные размеры трубки пилотной установки оценивались как:

- диаметр трубки $d_{тр} = 23,2$ мм
(диаметр, эквивалентный разности площадей трубки и термопарного кармана),
- высота слоя катализатора $L = 3,77$ м
(высота слоя, эквивалентная объему катализатора, размещенному в трубке $d_{тр} = 23,2$ мм).

3. Математическое моделирование

Расчет реактора синтеза никотиновой кислоты, определение основных технологических параметров процесса и конструктивных характеристик реактора был выполнен с помощью пакета программ, адаптированного к решению данной задачи и основанного на кинетических данных, приведенных в табл. 1.

В качестве математического описания процесса окисления β -пиколина в трубчатом реакторе с неподвижным зернистым слоем катализатора использовалась система уравнений материального и теплового баланса [9], основные особенности которой указаны выше.

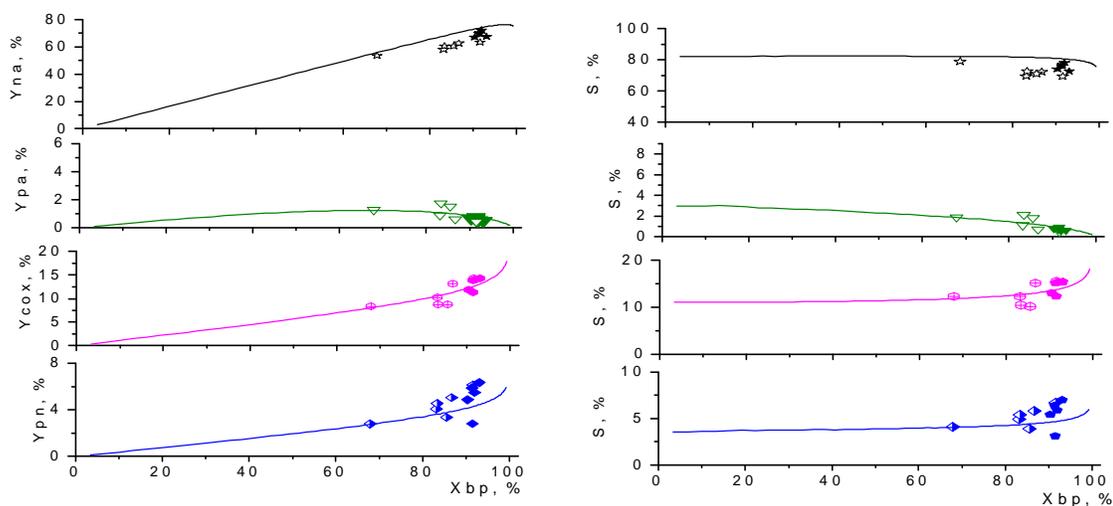


Рис. 5. Сравнение зависимостей выхода (Y , %) и селективности (S , %) продуктов от конверсии βP (X , %). Линии – расчет по математической модели, точки – эксперимент на пилотной установке.

3.1. Сопоставление теоретических расчетов и результатов пилотных испытаний

На первом этапе моделирования было проведено сопоставление расчетных данных, полученных на основе модели трубчатого реактора, с экспериментальными данными, полученными на пилотной установке окисления β -пиколина.

Сопоставление проводилось для температурного профиля по высоте пилотного трубчатого реактора и значений выхода продуктов реакции.

Результаты расчетов показали удовлетворительное совпадение экспериментальных и расчетных значений зависимостей выхода и селективностей продуктов от конверсии β -пиколина (рис.5) и профилей температуры и выхода продуктов по слою катализатора (рис.6).

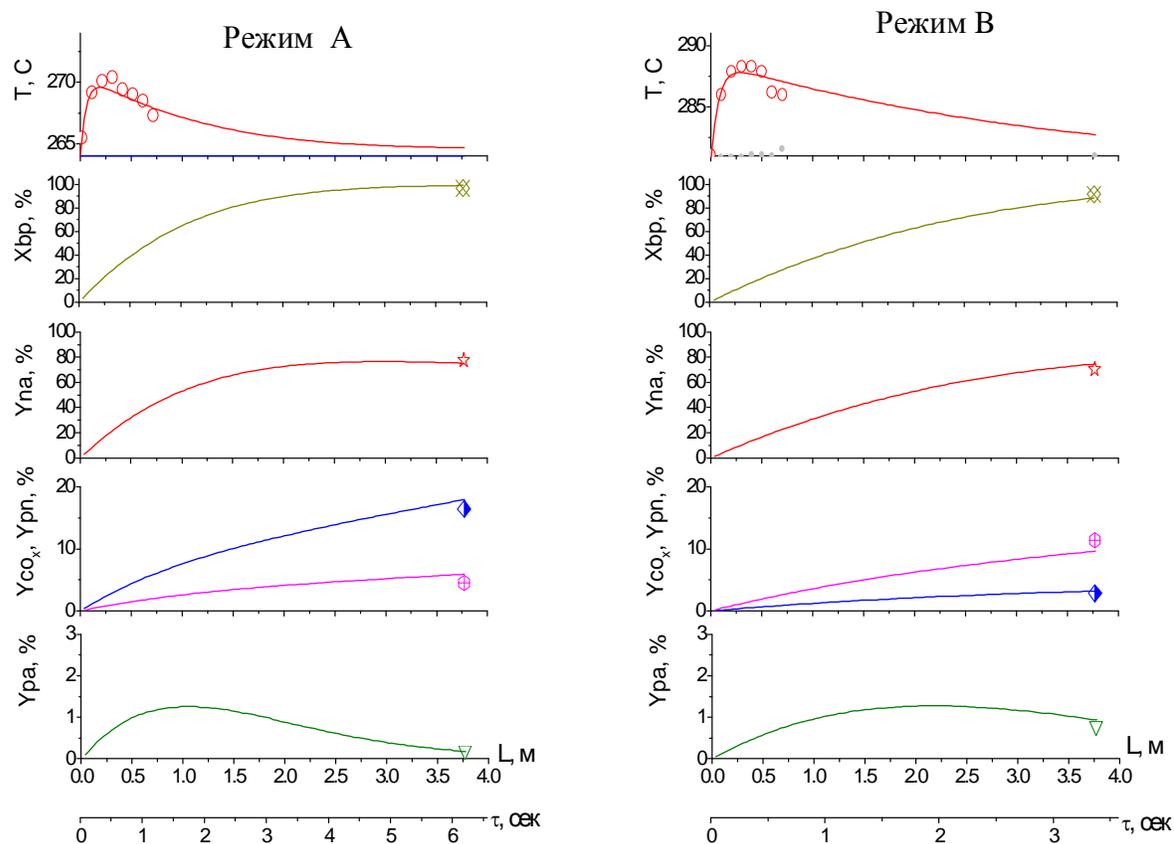


Рис. 6. Профили температуры (Т), конверсии (Х) и выхода продуктов (Y) по длине слоя катализатора (L). L=3770 мм, dтр = 23.2 мм. Точки – эксперимент, линии – расчет.

Режим А: $T_x = 264^\circ\text{C}$; $U = 0,61 \text{ м/с}$; $\beta P: O_2:H_2O, \text{ об.}\% - 0,5:14,6:30$;
 $X^{exp} = 96,8\%$; $Y_{na}^{exp} = 77,4\%$; $T_{г.т.}^{exp} = 271^\circ\text{C}$.

Режим В: $T_x = 281^\circ\text{C}$; $U = 1,12 \text{ м/с}$; $\beta P: O_2:H_2O, \text{ об.}\% - 0,8:14,7:29$;
 $X^{exp} = 91,5\%$; $Y_{na}^{exp} = 70,4\%$; $T_{г.т.}^{exp} = 288^\circ\text{C}$.

Таким образом, математическая модель трубчатого реактора и построенная нами кинетическая модель с удовлетворительной точностью описывают процесс окисления β -пиколина в единичной трубке, что позволяет использовать данный математический аппарат для моделирования процесса в промышленном трубчатом реакторе.

3.2. Расчет опытно-промышленного реактора синтеза NA

Целью второго этапа моделирования процесса окисления β -пиколина являлся выбор оптимальных технологических параметров и конструктивных характеристик трубчатого реактора синтеза никотиновой кислоты производительностью 200 т/год.

Расчет проводился в следующем порядке: 1) определение оптимального $d_{тр}$; 2) определение оптимальных параметров процесса.

При выборе оптимальных параметров процесса синтеза никотиновой кислоты руководствовались следующими требованиями:

- обеспечение максимального Y_{NA} ;
- обеспечение режима, при котором максимальная температура $T_{г.т.} \leq 295 \text{ }^\circ\text{C}$;
- обеспечение минимального числа трубок ($N_{тр}$) и объема катализатора в реакторе (V_{cat}).

Расчет оптимального диаметра трубок был проведен при постоянных времени контакта (τ), составе реакционной смеси, линейной скорости (U), температуре холодильника (T_x) и температуре газа на входе ($T_{вх}$). Как видно из результатов расчета (табл.2, рис.7) увеличение внутреннего $d_{тр}$ от 21 мм до 30 мм слабо влияет на выход NA, поэтому оптимальным был выбран $d_{тр} = 27$ мм. Дальнейшее увеличение диаметра трубки приводит к увеличению параметрической чувствительности, что усложняет автоматическое управление процессом.

Табл. 2. Определение оптимального диаметра трубок.

$U = 0,5 \text{ м/с}$; $\tau = 8,0 \text{ с}$; $T_x = T_{вх} = 270^\circ\text{C}$; Реакционная смесь $\beta P:O_2:H_2O$, об.% - 1:16,59:20.

$d_{тр}$, мм	$T_{г.т.}$, $^\circ\text{C}$	$(T_{г.т.} - T_x)$ $^\circ\text{C}$	Селективность, %				X, %	Y_{NA} , %	$N_{тр}$, шт
			NA	PN	PA	CO _x			
21	281	10,9	80,9	4,87	0,1	14,2	99,67	80,6	1198
24	282	12,1	80,9	4,88	0,1	14,3	99,68	80,6	918
27	284	13,8	80,8	4,89	0,1	14,3	99,68	80,6	726
30	285	15,4	80,8	4,90	0,1	14,4	99,69	80,5	588

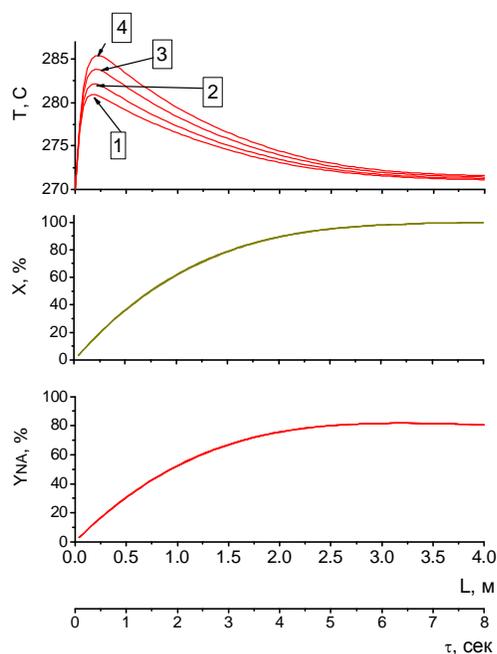


Рис. 7. Влияние $d_{тр}$ на профили температуры, конверсию β_P и выход NA .

$d_{тр}$: 1 – 21 мм,
2 – 24 мм,
3 – 27 мм,
4 – 30 мм.

$U = 0,5 \text{ м/с}$; $\tau = 8,0 \text{ с}$; $T_x = T_{вх} = 270^\circ\text{C}$;
 $\beta_P: O_2: H_2O$, об. % - 1:16,59:20.

Максимальный выход никотиновой кислоты $Y_{NA}=81,6\%$ при данных параметрах достигается при времени контакта 6,4 с для любого диаметра трубки (рис.7).

Расчет технологических режимов работы трубчатого реактора синтеза NA осуществлялся для следующих характеристик реактора и параметров процесса: внутренний диаметр трубок 21 и 27 мм; время контакта 4,5-6,5 с; линейная скорость потока 0,5-1,1 м/с; температура хладагента 250-300°C. При моделировании исследовалось влияние 1-2 параметров, значения остальных параметров были фиксированы. Длина трубки определялась максимальным значением выхода никотиновой кислоты. Результаты моделирования приведены в таблицах 3-5 и на рис.8.

Результаты исследования влияния параметров на процесс получения NA в трубке диаметром 21 мм при времени контакта $\tau=6,4$ с (соответствующем максимальному Y_{NA}) при вариации U показали низкую чувствительность процесса по параметру Y_{NA} . Однако так как линейная скорость определяет нагрузку реактора, то увеличение U сильно влияет на требуемый объем катализатора, а следовательно и на габариты реактора ($N_{тр}$ и L). В таблице 3 показано, что в при $U=0,6$ м/с конструктивные характеристики оптимальны. Поэтому дальнейший расчет оптимальных технологических режимов в реакторе с трубкой $d_{тр}=27$ мм проводился при линейной скорости $U=0,6$ м/с и вариации температуры хладагента (табл.4). Количество трубок соответствует

производительности 200 тон никотиновой кислоты в год. В таблицах 3 и 4 приведен объем катализатора V_{cat} в одной трубке.

Табл. 3. Исследование влияния линейной скорости газа на каталитический процесс
 $d_{тр}=21$ мм; $\tau=6,4$ с; $T_x=T_{вх}$; Реакционная смесь $\beta P:O_2:H_2O$, об.% - 1:16,59:20.

T _x , °C	U, м/с	T _{г.т.} , °C	T _{г.т.} -T _x	Селективность, %				X, %	Y _{NA} , %	L, м	V _{cat} , л	N тр, шт
				NA	PN	PA	CO _x					
270	0,3	283	13,2	82,9	4,33	0,3	12,6	98,55	81,67	1,92	0,66	1972
270	0,4	282	11,9	82,9	4,32	0,3	12,6	98,52	81,69	2,56	0,89	1479
270	0,5	281	10,9	82,9	4,31	0,31	12,6	98,5	81,70	3,20	1,11	1183
270	0,6	280	10,1	83,0	4,31	0,31	12,5	98,47	81,71	3,84	1,33	986
270	0,7	279	9,4	83,0	4,31	0,31	12,5	98,46	81,72	4,48	1,55	845
270	0,8	279	8,8	83,0	4,30	0,31	12,5	98,44	81,72	5,12	1,77	739
270	0,9	278	8,3	83,0	4,30	0,33	12,5	98,43	81,73	5,76	1,99	657
270	1,0	278	7,8	83,1	4,29	0,33	12,5	98,41	81,73	6,40	2,22	591
270	1,1	277	7,4	83,1	4,29	0,33	12,5	98,40	81,74	7,04	2,44	537

Результаты математического моделирования каталитического процесса окисления β -пиколина в никотиновую кислоту (табл.4), показали что оптимальной температурой хладагента является $T_x=270^\circ\text{C}$, при которой значение параметров L, V_{cat} , N тр оптимально. Дальнейшее увеличение температуры хладагента влечет уменьшение высоты слоя и объема катализатора, однако приводит к недопустимому увеличению температуры горячей точки более 295°C .

Табл. 4. Исследование влияния температуры хладагента на каталитический процесс
 $d_{тр}=27$ мм; $T_x=T_{вх}$; $U=0,6$ м/с; Реакционная смесь $\beta P:O_2:H_2O$, об.% - 1:16,59:20.

T _x , °C	τ , с	T _{г.т.} , °C	T _{г.т.} -T _x	Селективность, %				X, %	Y _{NA} , %	L, м	V _{cat} , л	N тр, шт
				NA	PN	PA	CO _x					
260	6,98	272,0	12,03	83,16	4,34	0,325	12,32	98,38	81,81	4,19	2,4	595
270	6,40	282,7	12,69	82,97	4,31	0,315	12,54	98,44	81,68	3,84	2,2	596
280	5,76	293,3	13,31	82,77	4,28	0,325	12,77	98,42	81,46	3,46	1,98	598
290	5,38	303,9	13,88	82,34	4,31	0,304	13,18	98,56	81,15	3,23	1,85	600
270	5,00	282,7	12,69	84,23	3,90	0,705	11,29	94,99	80,04	3,00	1,72	609

Как видно из рис.8, при значении выше $L=3$ м ($\tau=5$ с) значение Y_{NA} мало меняется (80-81%), и при дальнейшем увеличении высоты слоя на 1м значение Y_{NA} изменяется на 1%.

Таким образом, при ограничении высоты слоя $L=3$ м достигается выход никотиновой кислоты $Y_{NA}=80\%$ при некотором снижении объема катализатора и увеличении количества трубок (табл.4).

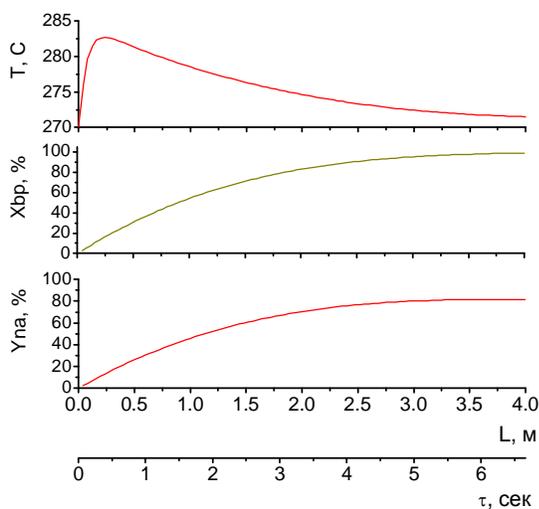


Рис. 8. Профили температуры, конверсии βР и выхода НА по длине трубки dтр=27мм .

$U = 0,6 \text{ м/с}; \tau = 5,0 \text{ с}; T_x = T_{вх} = 270^\circ\text{C};$
 $\beta\text{Р}: \text{O}_2:\text{H}_2\text{O}, \text{ об.}\% - 1:16,59:20.$

В таблице 5. приведены результаты оценки конструктивных характеристик трубчатого реактора окисления β-пиколина производительностью 200 т/год никотиновой кислоты.

Табл. 5. Основные технологические и конструктивные характеристики трубчатого каталитического реактора синтеза НА мощностью 200 т/год

Параметры		Значение
1.	Катализатор:	Катализатор V-Ti
	размер зерна,	
	диаметр × высота × толщина стенки, мм	4 × 5 × 1
	насыпной вес катализатора, г/см ³	0.85
2.	Внутренний диаметр трубки, dтр, мм	27
3.	Длина трубки, м	3
4.	Расход реакционной смеси, м ³ /ч	755
	В том числе	
5.	Расход βР, кг/ч	41,5
6.	Расход H ₂ O, кг/ч	121,0
7.	Расход воздуха, м ³ /ч	597
8.	Температура хладагента, Тх, °С	270
9.	Линейная скорость потока, U, м/с	0,6
10.	Условное время контакта, τ, с	5
11.	Количество трубок, Nтр, шт	610
12.	Загрузка катализатора, м ³	1
13.	Степень превращения βР, X, %	95,0
14.	Селективность по НА, S _{НА} , %	84,3
15.	Селективность по СО _x , S _{СО_x} , %	11,3
16.	Выход НА, Y _{НА} , %	80,0
17.	Диаметр трубчатого реактора, м	1,3

Степень выполнения поставленных задач.

В проекте была поставлена цель исследования оптимальных условий каталитического процесса синтеза НА в трубчатом реакторе на основе использования кинетической модели окисления β P на V-Ti катализаторе.

В ходе работы:

1. Разработана кинетическая модель реакции окисления β -пиколина на зерне V-Ti катализатора и определены ее параметры
2. Проведены пилотные испытания процесса синтеза НА в единичной трубке с объемом катализатора до 1,6 л и определены оптимальные технологические параметры на пилотной установке.
3. Результаты математического моделирования проведенного с использованием построенной кинетической модели подтверждены экспериментальными данными, полученными на пилотной установке. Получено удовлетворительное согласие теоретических и экспериментальных результатов по профилям температуры, конверсии β -пиколина и выхода продуктов.
4. Проведено моделирование процесса окисления β -пиколина в трубчатом реакторе и определены оптимальные параметры опытно-промышленного реактора окисления β -пиколина на ванадий-титановом катализаторе производительность 200 тон никотиновой кислоты в год.

Работы по заявленному проекту выполнены в полном объеме.

Список публикаций и конференций.

1. E.V.Ovchinnikova, T.V.Andrushkevich, React. Kinet. Catal. Lett. 96 (2009) 91-100.
2. E.V.Ovchinnikova, T.V.Andrushkevich, G.Ya.Popova, V.D.Meshcheryakov, V.A.Chumachenko: Chem. Eng. J., CHEMREACTOR-18 Special Issue, (2009), in press.
3. E.В.Овчинникова, Т.В.Андрушкевич «Кинетика окисления пиколина в никотиновую кислоту на ванадий-титановом катализаторе»: Тезисы, XX Симпозиум «Химическая физика», г. Туапсе, 15-26 Сентября (2008).
4. E.V. Ovchinnikova, G.Ya. Popova, T.V. Andrushkevich, V.A. Chumachenko «Kinetics studies and mechanism of β -picoline oxidation to nicotinic acid over V₂O₅-TiO₂ catalyst»: Abstracts, CHEMREACTOR-18, Malta, September 29 - October 3, (2008).

Литература

1. E.M. Alkaeva, T.V. Andrushkevich, G.A. Zenkovets, M.G. Makarenko: Russian Patent 2049089, 1995; Euro Patent 0747359 A1 WO 9,520,577, 1995; US Patent 5,728,837, 1998.
2. E.V. Ovchinnikova, T.V. Andrushkevich, L.A. Shadrina: *React. Kinet. Catal. Lett.*, 82, 191 (2004).
3. E.V. Ovchinnikova, T.V. Andrushkevich: *React. Kinet. Catal. Lett.*, 93 (2), 203-210 (2008).
4. V. M. Bondareva, E.V. Ovchinnikova, T.V. Andrushkevich: *React. Kinet. Catal. Lett.*, 93 (2), 327-336 (2008).
5. G.Ya. Popova, T.V. Andrushkevich, Yu.A. Chesalov, E.V. Ovchinnikova: *React. Kinet. Catal. Lett.*, 87 (2), 387-394, (2006).
6. G.Ya. Popova, Yu.A. Chesalov, T.V. Andrushkevich: *React. Kinet. Catal. Lett.*, 83 (2), 353-360 (2004).
7. Г.С. Яблонский, В.И. Быков, А.Н. Горбань. Кинетические модели каталитических реакций; «Наука» СО РАН, 1983, с. 250.
8. Х. Розенброк, С.Стори. Вычислительные методы для инженеров-химиков, под ред. Л.П. Якименко, М.: «Мир», 1968, с. 443.
9. А.П. Кагырманова, И.А. Золотарский, Н.В. Верниковская, Е.И. Смирнов, В.А. Кузьмин, Н.А. Чумакова: *ТОХТ*, 40 (32), 171-183, (2006).
10. Е.В. Овчинникова Промежуточный отчет по конкурсу КМПП, ИК СО РАН, ноябрь 2008.
11. E.V.Ovchinnikova, T.V.Andrushkevich, *React. Kinet. Catal. Lett.* 96 (2009) 91-100.
12. E.V.Ovchinnikova, T.V.Andrushkevich, G.Ya.Popova, V.D.Meshcheryakov, V.A.Chumachenko: *Chem. Eng. J., CHEMREACTOR-18 Special Issue*, (2009), *in press*.