

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ  
ФЕДЕРАЦИИ

федеральное государственное бюджетное образовательное  
учреждение высшего образования  
«Тольяттинский государственный университет»

Институт химии и инженерной экологии

(наименование института полностью)

Кафедра «Химия, химические процессы и технологии»

(наименование кафедры)

18.03.01 Химическая технология

(код и наименование направления подготовки, специальности)

Химическая технология органических и неорганических веществ

(направленность (профиль)/специализация)

**БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА**

на тему «Модернизация узла каталитического дожигания отходящих газов  
производства карбамидоформальдегидного концентрата»

Студент

Е.О.Важенина

(И.О.Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

доцент, к.х.н., Ю.Н.Орлов

(И.О.Фамилия)

(личная подпись)

**Допустить к защите**

Заведующий кафедрой д.х.н., профессор Г.И. Остапенко

(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

(личная подпись)

«\_\_» \_\_\_\_\_ 2019 г.

Тольятти 2019

## АННОТАЦИЯ

Выпускная квалификационная работа 44 с., 4 рисунка, 13 таблиц, использовано 24 источника, 6 л. графического материала.

Ключевые слова: газовые выбросы, очистка газов, процесс дожига, летучие органические соединения, лос, формальдегид, производство кфк-85, технологическая схема, технологический расчет

Объектом исследования является установка каталитического дожига газовых выбросов производства КФК-85 ПАО «Тольяттиазот».

Цель работы: модернизация стадии дожига отходящих формальдегидсодержащих газов производства карбамидоформальдегидного концентрата (КФК) на предприятии ПАО «Тольяттиазот».

Графическая часть работы выполнена на 6 листах и включает в себя технологическую схему процесса получения КФК, реактор дожига отходящих газов, материальный и тепловой баланса процесса, химизм каталитического окисления ЛОС, сравнительная характеристика катализаторов процесса.

Пояснительная записка включает в себя три раздела.

В теоретической части рассмотрены существующие способы очистки газовых выбросов от ЛОС, в т.ч. процесс каталитического дожига. Проведен обзор по существующим каталитическим системам процесса сжигания выбросов.

В технологической части описан процесс каталитического дожига производства КФК-85 ПАО «Тольяттиазот». Предложен способ модернизации процесса.

В расчетной части приведены расчеты материального и теплового балансов для действующей и проектируемой установок.

## ABSTRACT

Final qualifying work contains 44 pages, 4 figures, 13 tables, 24 sources used, 6 sheets of graphic material.

The object of the study is PJSC Togliattiazot stage of catalytic afterburning of gas emissions in the production of UFC-85.

Purpose – modernization of the stage of the formaldehyde-containing off-gases afterburning at the PJSC Togliattiazot's urea formaldehyde concentrate (UFC) production.

The graphical part is done on 6 sheets and includes the technological scheme of the process, the off-gases afterburning reactor, tables of material and thermal balances, chemical reactions of VOCs' catalytic oxidation, comparative characterization of process catalysts.

In the theoretical part, the methods of purification of gas emissions from VOCs, including the process of catalytic afterburning, are considered. A review of the existing catalytic systems of the combustion process was carried out.

In the technological part, Togliattiazot's UFC-85 production process of catalytic afterburning is described.

The calculation part contains calculations of material and thermal balances for the current and designed process.

## Содержание

ВВЕДЕНИЕ .....	4
1 ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ .....	5
1.1 Существующие способы очистки газовых выбросов .....	5
1.2 Каталитическое сжигание легких органических соединений (ЛОС) .....	7
1.3 Катализаторы каталитического дожига ЛОС .....	8
1.3.1 Носители, используемые при окислении ЛОС .....	8
1.3.2 Активная фаза катализатора окисления ЛОС .....	10
2 ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.....	12
2.1 Технология очистки газов производства КФК-85 .....	12
2.1.1 Описание схемы циркуляции технологического газа.....	12
2.1.2 Реакторный блок нейтрализации формальдегидсодержащих газов.	18
2.2 Возможности модернизации технологии .....	21
2.3 Описание модернизированной технологии.....	23
3 РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ .....	24
3.1 Материальный баланс существующей установки.....	24
3.2 Тепловой баланс существующей установки .....	28
3.3 Материальный баланс модернизированной установки .....	31
3.4 Тепловой баланс модернизированной установки.....	34
3.5 Расчет реактора .....	37
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	39
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ .....	41

## ВВЕДЕНИЕ

На многих промышленных предприятиях в результате проведения технологического процесса происходит выброс в атмосферу большого количества вредных веществ. Чаще всего эти выбросы содержат монооксид и диоксид азота, монооксид углерода (угарный газ), органические вещества, которые делятся на:

- летучие органические соединения;
- стиролы, альдегиды, кетоны;
- растворители - спирты, эфиры и т.д.

Наиболее эффективные способы очистки газовых выбросов в атмосферу от вредных веществ основаны на использовании каталитических технологий, в которых процесс очистки ведется на катализаторах.

Целью бакалаврской работы является модернизация стадии дожига отходящих формальдегидсодержащих газов производства карбамидоформальдегидного концентрата (КФК) на предприятии ПАО «Тольяттиазот».

Для достижения поставленной цели в работе решаются следующие задачи:

1. Рассмотреть существующие способы очистки отходящих газов производства от содержащихся в нем органических примесей;
2. Изучить процесс каталитического дожига отходящих газов, в том числе применяемые каталитические системы;
3. Проанализировать существующую технологию очистки формальдегидсодержащих газов производства КФК-85. Предложить возможности модернизации процесса.
4. Произвести технологические расчеты для подтверждения эффективности предлагаемого метода модернизации.

# 1 ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

## 1.1 Существующие способы очистки газовых выбросов

Для снижения концентраций вредных органических компонентов и оксида углерода в выбросах промышленных газов наиболее широко применяют адсорбционный, термический и каталитический методы очистки. Выбор метода очистки во многом определяется составом газов, их концентрацией и учетом материального ущерба, наносимого их присутствием в воздухе в количестве, превышающем ПДК.

Адсорбционные методы — одни из самых распространенных средств защиты воздушного бассейна от загрязнений. В процессе адсорбции очищаемые газы проходят через неподвижный или находящийся в псевдооживленном состоянии слой адсорбента. После насыщения материал адсорбента обычно регенерируют. После проведения десорбции примеси не утилизируются, а подвергаются термическому или каталитическому дожиганию. Такую разновидность адсорбционной очистки используют при низких концентрациях загрязняющих веществ или большом числе различных загрязнителей в очищаемых газах.

Следует отметить, что адсорбционные методы являются одними из самых универсальных методов очистки газов различных промышленных производств от разнообразных вредных компонентов, присутствующих в них. Однако они требуют больших капитальных затрат, материалоемки и не обеспечивают в ряде случаев требуемой степени очистки выбросов.

Другим методом очистки газовых выбросов является термический дожиг органических соединений в газовом факеле при высокой температуре (800-1150°C). Но он требует дополнительного топлива и дорогостоящего пожаровзрывоопасного оборудования, применения специальных материалов и жестких требований к конструкции, выдерживающей высокие температуры. Термический дожиг при высоких температурах применяется для очистки от трудноокисляемых органических смесей, а также от твердых веществ, находящихся в вентиляционных выбросах (сажа, древесная пыль и

др.). При наличии в смеси соединений, содержащих серу, фосфор, галогены, последние превращаются в высокотоксичные соединения. При использовании термического метода, несмотря на высокую степень окисления органических веществ, не всегда удается обеспечить ПДК образующегося в воздухе оксида углерода, поэтому в ряде случаев этот метод используется только на первой ступени очистки. Термические установки просты в обслуживании, однако себестоимость очистки  $1000 \text{ м}^3$  газа при термическом обезвреживании достаточно высока.

Термокаталитический метод за счет снижения температуры процесса до  $200\text{—}400 \text{ }^\circ\text{C}$  в 2—2,5 раза дешевле, чем термический из-за уменьшения расхода энергии на подогрев газов. Этот метод применяется для очистки газов, содержащих  $\text{CO}$ , органические соединения, и обеспечивает более полное удаление примесей (97—99,9 %), чем термическое дожигание [1].

Каталитическое окисление в стационарном режиме протекает при более низких температурах, чем воспламенение органических веществ, что повышает безопасность очистки. Каталитическое дожигание органических веществ и оксида углерода является одним из наиболее перспективных методов газоочистки, так как дает возможность перерабатывать многокомпонентные газы с малыми начальными концентрациями вредных примесей, добиваться высоких степеней очистки, вести процесс непрерывно, избегать в большинстве случаев образования вторичных загрязнителей.

Основные преимущества каталитического способа сжигания по сравнению с ближайшим аналогом (термическим): высокая эффективность, экономичность и отсутствие вредных побочных явлений. В последние годы потребность в катализаторах для охраны окружающей среды за рубежом возрастает быстрыми темпами. Установки каталитической очистки газов широко используются для различных отраслей промышленности, в то время как на территории СНГ насчитывается несколько десятков работающих установок каталитической очистки газов, в основном зарубежного производства [2].

## 1.2 Каталитическое сжигание легких органических соединений (ЛОС)

Каталитическое сжигание является достаточно отработанной технологией, которая используется с 1940-х годов. С годами усовершенствование технологии и разработка современных катализаторов сделали каталитическое сжигание более дешевой и энергоэффективной технологией.

В каталитическом сжигании выбросы, содержащие ЛОС, окисляются до  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , а в случае серосодержащих ЛОС выделяется также  $\text{SO}_2$ , аналогично процессу термического окисления. Однако каталитическое окисление происходит без пламени, и требуемые температуры значительно ниже, чем при термическом окислении. Поскольку температура ниже, то требования к конструктивным материалам не так высоки, а концентрация вредных веществ, выбрасываемых в атмосферу, может быть, в свою очередь, ниже. Кроме того, эффективность очистки может превышать 95%, что особенно важно для ЛОС, обладающих плохим запахом при очень низких концентрациях [3,4].

В системах каталитического окисления метод контакта отходящего газа с катализатором может быть различным. Используются как стационарные, так и вихревые системы. В качестве катализаторов, предназначенных для организации стационарного слоя, могут использоваться монолитные или пакетированные катализаторы, из которых более широко применяются монолитные катализаторы. Монолиты обладают преимуществами минимального износа в результате теплового расширения и сжатия при запуске и остановке, а также низким гидравлическим сопротивлением.

Катализаторы, образующие псевдооживленный слой, обладают преимущественно очень высокой скоростью переноса массы, хотя общее гидравлическое сопротивление несколько выше, чем для монолита.

Тепло, выделяемое при сжигании ЛОС в слое катализатора, может быть рекуперировано. Можно использовать рекуперированное тепло.

Нормальная рабочая температура каталитической печи для сжигания ЛОС промышленного масштаба составляет около 350 °С, но она варьируется в зависимости от окисляемых ЛОС. Катализаторы, используемые для борьбы с ЛОС, включают в себя благородные металлы, такие как платина (Pt) и палладий (Pd), а также их оксиды. Благородные металлы имеют длительный срок службы и более устойчивы к отравлениям и загрязнениям, чем менее дорогие катализаторы на основе цветных металлов [5,6].

### 1.3 Катализаторы каталитического дожигания ЛОС

#### 1.3.1 Носители, используемые при окислении ЛОС

Носителем должен быть микропористый огнеупорный материал с большой площадью поверхности, способный удерживать активную фазу и адсорбировать окисляемые компоненты реакционной смеси. Некоторые из подобных материалов, используемых для окисления ЛОС, описаны далее.

Наиболее часто используемым носителем активных фаз разрушения ЛОС является  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  [7]. Известно, что при повышенных температурах его кристаллическая структура может спекаться, в результате чего образуется более термодинамически стабильная фаза  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  с площадью поверхности 1-5 м<sup>2</sup>/г. Уменьшение площади поверхности, сопровождающее процесс спекания, приводит к снижению механической прочности катализатора. Таким образом, уменьшается площадь металлической поверхности и снижается каталитическая активность [8,9]. Кроме того, было отмечено, что ускорение этого фазового превращения  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  в  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  ускоряется в присутствии активной фазы, такой как Pt и оксиды металлов, таких как Mn, Fe, Ni, Mo, Co, V и Cu [8,9].

Благодаря своим показателям термохимической стабильности большой интерес представляет использование в качестве носителя или промотора катализатора окисления оксид циркония.

$\text{SnO}_2$  может использоваться как вспомогательное вещество и как активная фаза каталитического окисления ЛОС. Сообщалось, что носитель

$\text{SnO}_2$  с  $\text{SO}_4^{2-}$ -анионами и нанесенным на его поверхность палладием показывает хорошие результаты при окислении метана, благодаря наличию суперкислотных участков, препятствующих спеканию, и более активных видов кислорода.

Основными недостатками традиционных носителей из оксидов металлов, таких как  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ , цеолитов, являются: низкая теплопроводность, которая вызывает спекание поддерживаемого металла в горячих точках опоры при глубоком и экзотермическом окислении ЛОС, реакция с водяным паром при повышенных температурах и испарение благородных металлов. Все эти недостатки приводят к попыткам использования неокисленных материалов в качестве носителей катализаторов каталитического окисления ЛОС [10].

Для гексагонального нитрида бора (h-BN), обладающего множеством преимуществ, высокие показатели температур не является проблемой – носитель обладает высокой термической стабильностью до  $800^\circ\text{C}$  в воздухе. Платина на основе h-BN окисляет более 90% паров бензина при температуре около  $200^\circ\text{C}$ .

В современных установках каталитического дожига применяются блочные катализаторы на основе высокопроницаемых носителей.

Все блочные проницаемые носители катализаторов можно разбить на две группы: материалы с неорганизованной и организованной макроструктурами [11,12].

Первая группа носителей состоит из проницаемых порошковых материалов, макроструктуры которых, несмотря на определенные статические закономерности, образованы случайным расположением структурообразующих элементов (частиц или волокон).

Вторая группа носителей состоит из сетчатых, ячеистых и проницаемых сотовых материалов, макроструктуры которых организованы по заранее известному алгоритму. Проницаемые сетчатые материалы (ПСМ), получаемые прессованием и спеканием заранее изготовленных сеток,

являются как бы организованными волокнистыми макроструктурами, пористость которых 20—80 %, размер каналов 20—200 мкм [12].

### 1.3.2 Активная фаза катализатора окисления ЛОС

Существует два типа катализаторов, используемых при окислении ЛОС: 1) на основе благородных металлов и 2) оксидов переходных металлов.

Рассматривая различные аспекты технологии, они были признаны предпочтительными катализаторами.

При выборе катализатора нужно учитывать следующее:

Во-первых, важно знать, что соединения ЛОС имеют разную реакционную способность. Установлен следующий порядок реакционной способности:

спирты > альдегиды > ароматика > кетоны > алкины > алканы.

Во-вторых, на практике поток газа, который необходимо обрабатывать, состоит из смеси органических соединений, что делает выбор правильного катализатора большой проблемой.

Некоторые авторы сообщают, что при наличии ЛОС в смеси могут возникать ингибирующие эффекты. Другие исследования утверждают, что некоторые молекулы ЛОС могут быть активированы, когда они находятся в смеси с другими молекулами, а также могут произойти изменения селективности. Следовательно, очень важно понимать все факторы, определяющие реакционную способность ЛОС по отношению к катализаторам окисления.

Pt и Pd наиболее часто используются на практике в связи с их высокой внутренней активностью. Они часто легируются другими металлами, такими как Ru, Rh, Os и Ir, и поддерживаются оксидами ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ). Поскольку реакции окисления происходят очень быстро на благородных металлах, эти активные фазы составляют лишь небольшую часть катализатора. Благородные металлы широко применяются при очистке газов, содержащих углеводороды и кислородсодержащие соединения.

Окиси металлов являются альтернативой благородным металлам в качестве катализаторов окисления ЛОС, хотя они могут обладать такой же каталитической активностью, но при более высоких температурах. Наиболее активные окислы имеют *p*-полупроводниковую природу. Чаще всего используются оксиды: Ag, V, Cr, Mn, Fe, Co [15].

## 2 ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

### 2.1 Технология очистки газов производства КФК-85

#### 2.1.1 Описание схемы циркуляции технологического газа

Метанол со склада метанола через МЦК подается по трубопроводу в емкости. Из емкостей метанол расходуется на все пять технологических ниток производства КФС и КФК.

Емкости обеспечены системой азотного дыхания. Давление азота на входе в емкости поддерживается в пределах 150-200 кПа (150-200 кгс/м<sup>2</sup>). С целью повышения надежности работы системы азотного дыхания емкости оборудованы совмещенными механическими дыхательными клапанами (СМДК).

Метанол на установку КФК-85 подается насосами 1. Из емкостей метанол через фильтры поступает на всас герметичных электронасосов, этими насосами через фильтры тонкой очистки метанол подается на форсунки испарителей 3/1 и 3/2, а также узлов впрыска. Распыленный форсунками метанол попадает в поток циркулирующего технологического газа.

Система циркуляции технологического газа представляет собой замкнутый контур, проходящий через следующие аппараты: предварительный испаритель метанола 3/1, основной испаритель метанола 3/2 со стороны трубного пространства, реактор конверсии метанола в формальдегид 4, основной испаритель метанола 3/2 со стороны межтрубного пространства, абсорберы 9/1, 9/2.

Избыток технологического газа выбрасывается в атмосферу через систему реактора дожигателя 17, очищающего технологический газ (содержащий в основном 94 % об. азота) от следов формальдегида и метанола.

Основной поток технологического газа проходит через циркуляционный контур. В зависимости от текущей концентрации кислорода

для повышения содержания кислорода в циркуляционный контур дозируется воздух из окружающей атмосферы.

Предварительно прошедший фильтр воздух, смешивается с циркулирующим технологическим газом, поступающим из колонны 9/2, с образованием газовойоздушной смеси (ГВС).

После обогащения технологического газа кислородом, ГВС поступает на всас I ступени сжатия - газодувки 2/1, с нагнетания 1 ступени газодувки ГВС поступает на всас II ступени сжатия газодувки - 2/2.

После газодувки 2/2, ГВС поступает в предварительный испаритель метанола 3/1.

Технологический газ при сжатии в 2/1 нагревается до температуры 60-90 °С и затем поступает на участок предварительного выпаривания метанола.

Тепло для выпаривания метанола на предварительном участке отбирается от раствора, циркулирующего в массообменной насадке абсорбера 9/1.

Далее испарение метанола происходит в основном испарителе 3/2 за счет тепла реакционных газов, поступающих в межтрубное пространство испарителя из реактора 4.

Поток технологического газа из аппарата 3/2 через участок впрыскивания направляется в верхнюю часть реактора конверсии 4.

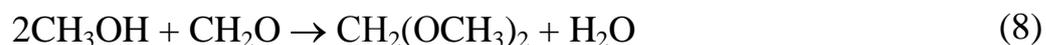
Реактор конверсии метанола в формальдегид является реактором идеального вытеснения трубчатого типа. Для конверсии применяется – железо-молибденовый оксидный катализатор производства фирмы Perstorp.

Газофазное окисление метанола в формальдегид на металлооксидном катализаторе является основной, но не единственной реакцией:



Наряду с ней протекают и побочные процессы, существенно снижающие выход целевого продукта:





Большое влияние на селективность процесса оказывают условия проведения реакции и, в первую очередь, температура и свойства применяемого катализатора.

Верхняя и нижняя часть реакционных трубок заполнена инертной керамикой, остальной объем гранулами катализатора.

Рекомендуемое распределение катализатора и керамики в реакционных трубках, по высоте трубок: нижний слой керамических колец – 7 см, слой чистого катализатора КН-26 – 55 см, слой смешанного катализатора КН – 44L, 55% - 48 см, верхний слой керамических колец – 30 см и свободное пространство – 20 см.

В верхней части трубки сырьевой газ нагревается теплом уходящих паров высокотемпературного теплоносителя и усредняет состав, далее на гранулах катализатора происходит конверсия метанола до формальдегида с выделением тепла реакции, которое от газовой фазы через стенку трубки передается испаряющемуся в межтрубном пространстве высокотемпературному теплоносителю.

Для защиты реактора от возгорания, в трубное пространство предусмотрена автоматическая подача азота через отсекатели при иницировании системы ПАЗ.

После реактора, формальдегидсодержащий газ поступает в межтрубное пространство испарителя метанола 3/2, где охлаждается, отдавая тепло на испарение впрыснутого метанола в трубное пространство испарителя.

Формальдегидсодержащий газ поступает в нижнюю часть абсорбционной колонны 9/1, в которой в результате массообменного процесса формальдегид поглощается водным раствором карбамида с образованием конечного продукта КФК-85.

Технологический газ в аппарате 9/1 последовательно проходит через массообменные насадки, на которых осуществляется постоянная циркуляция раствора насосами.

Получение КФК в системе абсорбционной колонны 9/1 можно представить как сумму трех последовательных физико-химических процессов:

- водная абсорбция формальдегида из реакционного газа;
- хемосорбция эквимолекулярной части формальдегида карбамидом с образованием групп метилолмочевины;
- вынос избыточной балансовой воды из реакционной фазы хемосорбера 9/1 абгазами в конденсатную колонну 9/2 с дальнейшей ее конденсацией и выводом из процесса.

Далее по высоте колонны 9/1, после массообменных насадок расположен пакет из 9 колпачковых тарелок и 2 сепарирующих насадок.

После поглощения основной массы формальдегида из технологического газа газовый поток направляется в абсорбционную колонну 9/2, предназначенную для конденсации избыточной влаги в технологическом газе и для поглощения остаточного содержания формальдегида из технологического газа.

Часть газа после колонны 9/1 направляется на установку дожигания.

Для подогрева до температуры зажигания катализатора технологический газ поступает в предварительный нагреватель 16, где нагревается до 225 °С за счет тепла отходящих после реактора.

После технологический газ, направленный на систему очистки газовых выбросов, поступает на катализаторную полку 17, содержащую катализатор платиновой группы.

На активных центрах катализатора происходит окисление вредных примесей, содержащихся в отходящих газах, до двуокиси углерода и воды с выделением тепла по реакциям (2), (6), (11), а также:



Технологическая система дожигателя 17 обеспечивает степень очистки по окиси углерода не менее 98 %.

Очищенный от формальдегида и метанола и разогревшийся от экзотермической реакции до 520 °С технологический газ направляется в теплообменник-рекуператор.

После абсорбционной колонны 9/2, часть технологического газа направляется на смешение со свежим воздухом и повторно направляется в процесс [17].

Технологическая схема получения КФК с указанием основных аппаратов процесса представлена на рис. 2.1 [18].

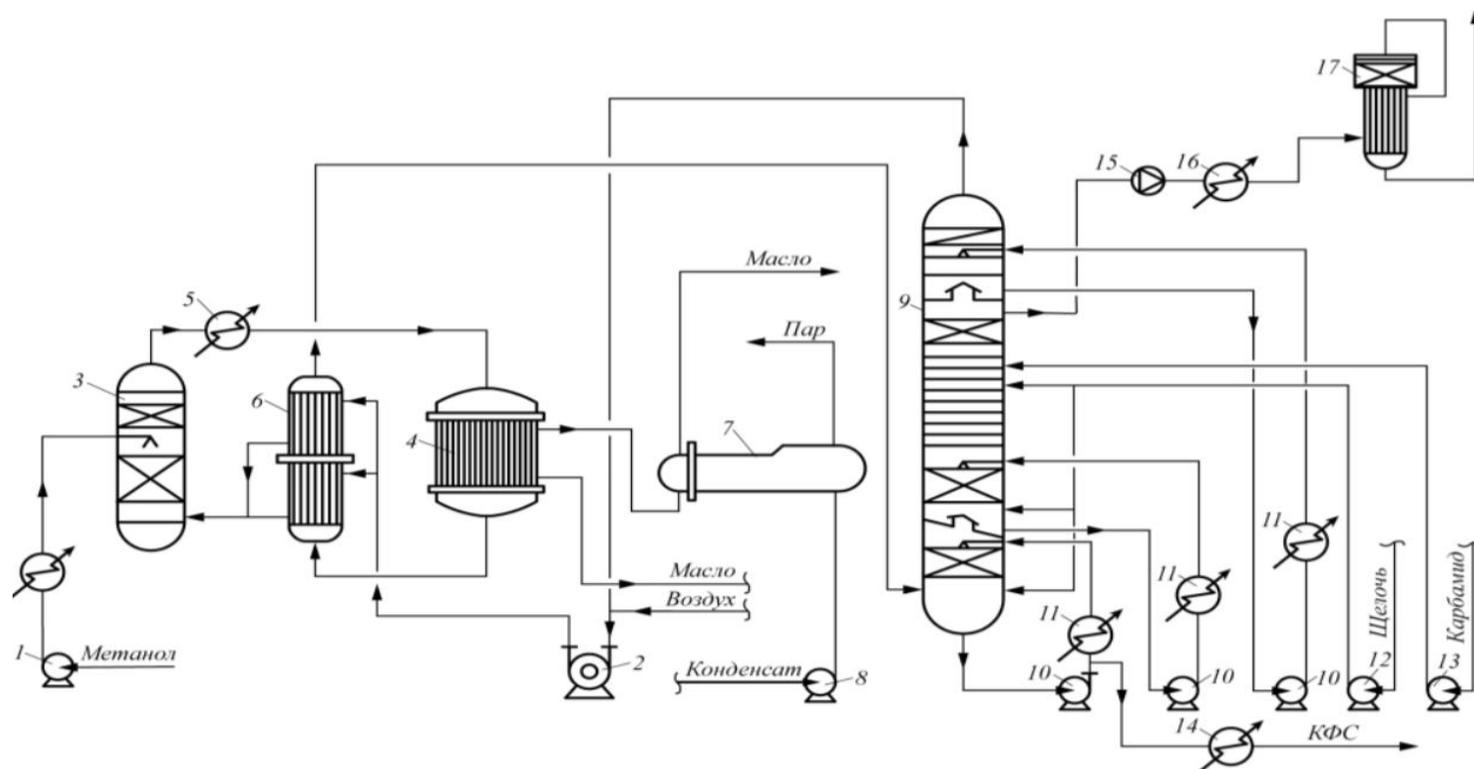


Рисунок 2.1 – Технологическая схема получения КФК на ПАО «Тольяттиазот»:

1 – насос метанола; 2 – нагнетатель смеси воздуха с абгазом; 3 – спиртоиспаритель; 4 – реактор; 5 – подогреватель спиртовоздушной смеси; 6 – теплообменник; 7 – парогенератор; 8 – насос конденсата; 9 – абсорбер; 10 – циркуляционный насос абсорбера; 11 – теплообменник; 12 – насос щелочи; 13 – насос карбамидного раствора; 14 – холодильник КФК-80; 15 – вентилятор; 16 – подогреватель газов; 17 – реактор каталитического дожига газов

### 2.1.2 Реакторный блок нейтрализации формальдегидсодержащих газов

С целью сокращения расхода электрической энергии нейтрализацию формальдегидсодержащего газа проводят в реакторном блоке, включающем контактный аппарат каталитического окисления метанола в формальдегид 4, котел-утилизатор 5, компаблок 7 и реактор-дожигатель 1 полочного или трубчатого типа (рис. 2.2).

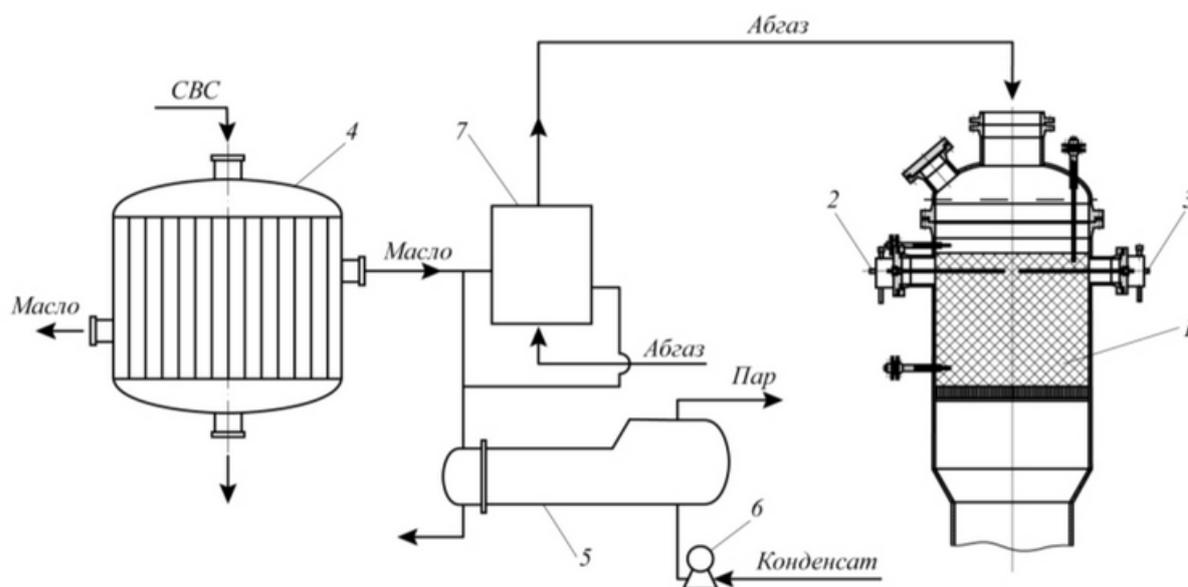


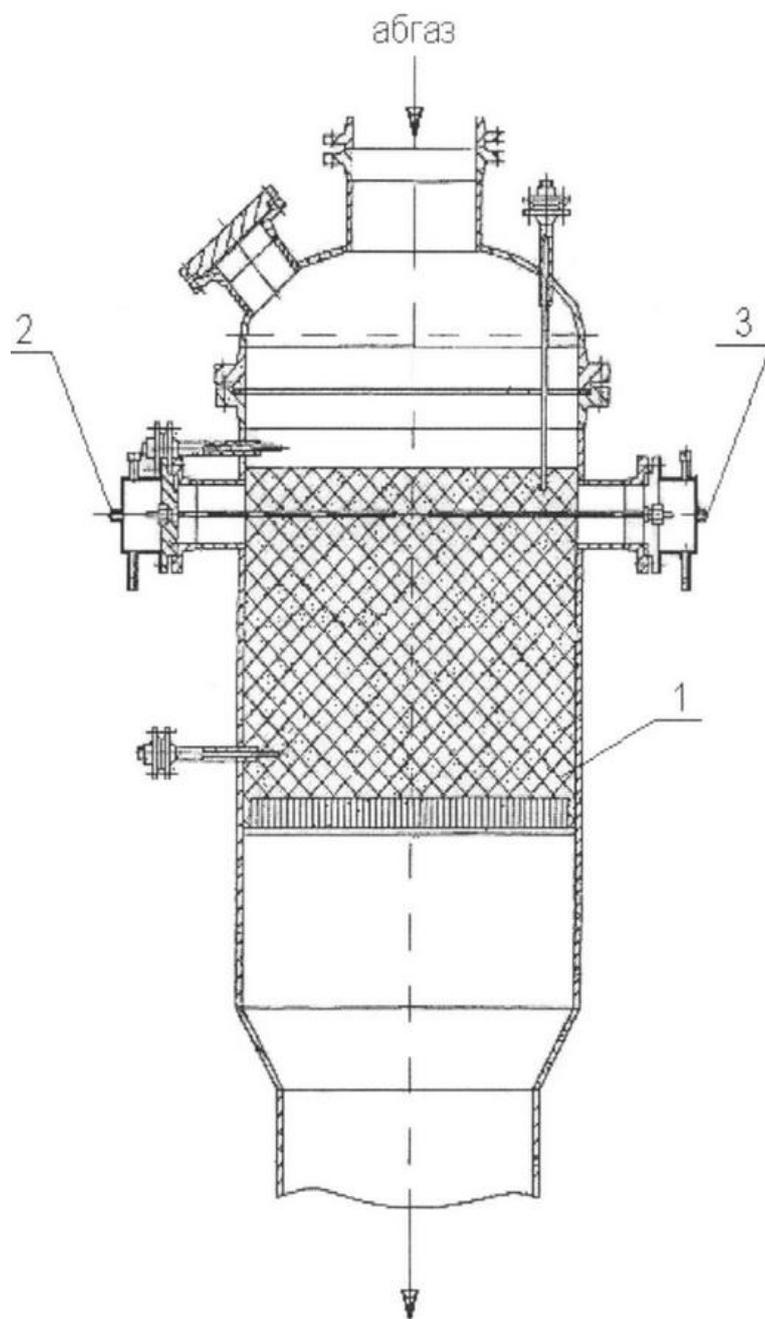
Рисунок 2.2 - Принципиальная технологическая схема реакторного блока нейтрализации формальдегидсодержащих газов:

1 – реактор-дожигатель; 2,3 – электроподогреватели; 4 – реактор окисления метанола; 5 – котел-утилизатор; 6 – насос; 7 - компаблок

Необходимая температура абгаза на входе в реактор-дожигатель поддерживается компаблом 7, обогреваемым потоком теплоносителя, циркулирующем в контуре: аппарат каталитического дегидрирования метанола в формальдегид - компаблок - котел-утилизатор.

Как и компаблок, котел-утилизатор является теплообменником и при подаче в него деминерализованной воды с помощью насоса 6 трансформирует тепло химических реакций, протекающих в аппарате 4, в пар давлением 1,2 МПа.

Общий вид аппарата, предназначенного для каталитической очистки формальдегидсодержащих газов представлен на рис.2.3.



*1 – корпус; 2,3 – электроподогреватели*

Рисунок 2.3 – Реактор дожигания

Реактор каталитического дожигания отходящих газов формалинового производства 1 представляет собой стальной теплоизолированный аппарат диаметром 1400 мм с расположенными по высоте термодатчиками. В нижней части аппарата на приваренную решетку насыпан слой платинового катализатора марки PPt-47 высотой 800 мм, причем в нем смонтированы

шесть U-образных электроподогревателей 2, 3, размещенных строго симметрично по сечению аппарата [19].

Выбранный катализатор представляет сферы диаметром 4,0-6,7 мм из высокопористого оксида алюминия, в котором диспергирована платина в количестве не менее 0,09% масс. Это обеспечивает пониженное сопротивление реактора потоку газовой смеси, подаваемой на каталитическую очистку.

С помощью электрических нагревательных элементов температуру слоя катализатора в реакторе 1 повышают до 250°C. При выведенном на производственный режим аппарате 4 в компаблок начинают непрерывно подавать газовую смесь, содержащую оксид углерода, метиловый спирт, формальдегид и диметиловый эфир в количестве 14,6 г/с следующего состава, масс. %:

$N_2$  89,81-89,95;

$O_2$  6,05-6,18;

$H_2O$  1,70-1,80;

$CH_3OH$  0,10-0,14;

$CO$  1,41-1,57;

$CH_3OCH_3$  0,56-0,68;

$CH_2O$  0,02-0,04

При достижении температуры газовой смеси в компаблоке 250-260 °C электрообогрев в реакторе 1 отключают. Необходимый для нормального течения реакции температурный режим в дальнейшем поддерживается подогревом абгаза теплоносителем и теплом экзотермических реакций в катализаторном слое.

В результате каталитического окисления компонентов газовой смеси со степенью конверсии в двуокись углерода и воду на уровне не ниже 96% содержание загрязнителей на выходе из реактора - дожигателя снижается до 0,5 г/с. Благодаря этому, очищенный абгаз уже не представляет угрозы окружающей среде.

## 2.2 Возможности модернизации технологии

Недостатком существующей технологии является использование зарубежного катализатора Ppt-47 фирмы Perstorp Formox, содержащим в своем составе дорогостоящую платину, а также обеспечивающий полную конверсию окиси углерода и ЛОС при температурах выше 250 °С (на практике температура в реакторе достигает 500 °С). Снижение температуры процесса требует увеличение концентрации благородного металла в составе катализатора вплоть до 50 % масс.

Существуют отечественные разработки катализатора для очистки отходящих газов от примесей легких органических соединений при температуре процесса в диапазоне 100-150 °С [20].

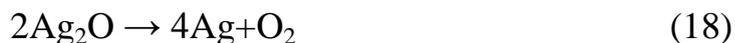
Описываемый катализатор для очистки отходящих газов, содержащих летучие органические соединения, включает диоксид церия  $\text{CeO}_2$  и оксид марганца  $\text{MnO}_x$ , а в качестве активного компонента - серебро. Особенность заключается в том, что катализатор дополнительно в качестве носителя содержит мезопористый силикагель. Использование силикагеля позволяет снизить количество диоксида церия в составе катализатора или не использовать его вследствие высокой цены.

Приготовление катализатора осуществляется следующим образом: мезопористый силикагель пропитывают водным раствором, содержащим  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ , затем после промежуточных сушки и термообработки пропитывают аммиачным раствором оксида серебра  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ , после чего осуществляют окончательную сушку и термообработку.

В процессе приготовления катализатора осуществляются следующие реакции:



При этом оксиды остаются на поверхности мезопористого силикагеля.



При этом частицы активного компонента - серебра - остаются на поверхности носителя, а аммиак уносится в виде газа.

Результаты испытания катализаторов, полученных описываемым методом, представлены в табл. 2.1.

Таблица 2.1 – Результаты испытания серебряных катализаторов [20]

Каталитические характеристики образцов при времени контакта 1 сек				
Катализатор	Температура °C	Кол-во формальдегида об. %	Конверсия формальдегида %	Селективность по CO <sub>2</sub> , %
5% Ag/5% CeO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>	120	1.35	97.2	99.5
	130	1.50	99.7	100.0
	150	1.35	100.0	100.0
5% Ag/5% MnO <sub>x</sub> /SiO <sub>2</sub>	130	1.90	71.1	97.2
	140	1.81	95.2	100.0
	150	1.81	100.0	100.0
5% Ag/5% Ce <sub>0.5</sub> Mn <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub> - δ/SiO <sub>2</sub>	120	2.13	72.7	99.5
	130	2.13	98.2	100.0
	150	2.00	100.0	100.0

Таким образом в качестве модернизации процесса каталитической очистки отходящих газов предлагается использование катализатора 5% Ag/5% CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>. Применение данного катализатора позволит снизить температуру дожига до 150 °C при практически 100 % селективности по углекислому газу.

Снижение температуры отходящих газов позволит снизить нагрузку на электронагреватель реактора-дожига, исключить из технологической схемы парогенератор 16, тем самым снизив металлоемкость процесса, а также затраты на обслуживание и ремонт данного аппарата.

### 2.3 Описание модернизированной технологии

Основными отличиями модернизированной технологии дожига содержащихся в отходящих газах производства КФК примесей являются:

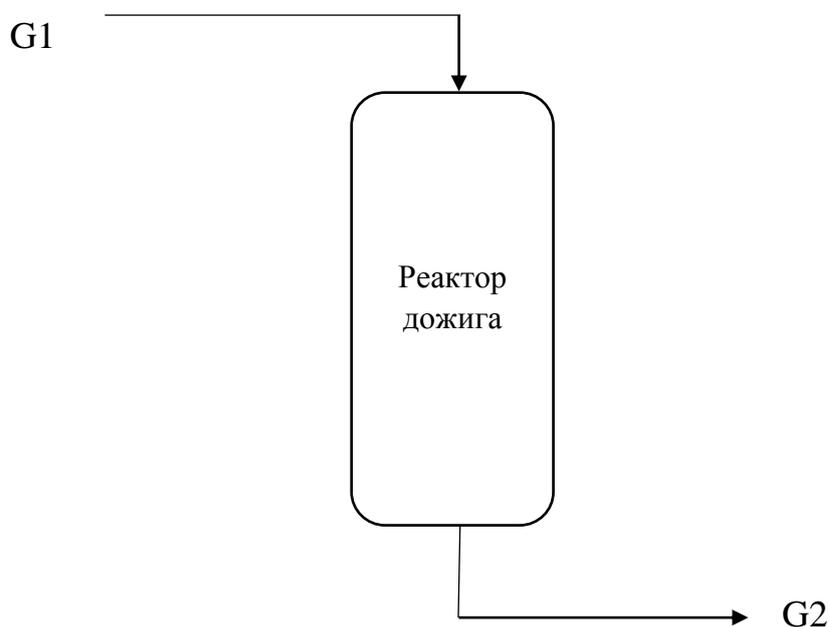
- применение низкотемпературного катализатора, содержащего в качестве активного компонента серебра, в качестве носителя – мезопористого силикагеля, а также некоторого количества оксида церия;
- исключение из технологической схемы парогенератора.

Технологический газ, пройдя слой катализатора  $5\% \text{Ag}/5\% \text{CeO}_2/\text{SiO}_2$ , с температурой около  $150^\circ \text{C}$  направляется в теплообменник, отдает свое тепло неочищенному технологическому газу и с температурой около  $100^\circ \text{C}$  выводится в атмосферу.

### 3 РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

#### 3.1 Материальный баланс существующей установки

Схема материальных потоков представлена на рис. 3.1.



*G1 – газ на очистку; G2 – очищенный газ*

Рисунок 3.1 – Схема материальных потоков процесса каталитической очистки газа

Исходными данными к расчету являются:

1. Состав исходного газа представлен в табл. 3.1;
2. Расход газа на установку 35500 кг/ч;
3. Состав газа, выбрасываемого в атмосферу, представлен в табл. 3.2;

Таблица 3.1 – Состав потока G1

Компонент	Содержание, % масс.
Азот	77,44
Кислород	5,27
Оксид углерода	1,27
Диметиловый эфир	0,52
Формальдегид	0,05
Метанол	0,15
Вода	15,30

Таблица 3.2 – Состав потока G2

Компонент	Содержание, % масс.
Азот	77,44
Кислород	3,20
Оксид углерода	0,01
Вода	16,10
Диоксид углерода	3,25

Массовый расход компонентов материальных потоков рассчитываются по формуле:

$$G_i^j = \frac{G_j \cdot W_i}{100}, \quad (19)$$

где  $i$  – рассматриваемый компонент смеси;

$j$  – номер потока, в котором содержится  $i$ -ый компонент;

$G$  – массовый расход, кг/ч;

$W$  – массовая доля  $i$ -го компонента, % масс.

Мольный расход компонента рассчитывается по формуле:

$$g_i^j = \frac{G_i^j}{M_i}, \quad (20)$$

где  $M_i$  – молярная масса  $i$ -го компонента.

Рассчитаем поток G1:

- расход азота

$$G_{N_2}^1 = \frac{35500 \cdot 77,44}{100} = 27491,2 \text{ кг/ч}$$

$$g_{N_2}^1 = \frac{27491,2}{28} = 981,83 \text{ кмоль/ч}$$

- кислорода

$$G_{O_2}^1 = \frac{35500 \cdot 5,27}{100} = 1870,85 \text{ кг/ч}$$

$$g_{O_2}^1 = \frac{1870,85}{32} = 58,46 \text{ кмоль/ч}$$

- окиси углерода

$$G_{CO}^1 = \frac{35500 \cdot 1,27}{100} = 450,85 \text{ кг/ч}$$

$$g_{CO}^1 = \frac{450,85}{28} = 16,10 \text{ кмоль/ч}$$

- диметилового эфира (ДМЭ)

$$G_{DMЭ}^1 = \frac{35500 \cdot 0,52}{100} = 184,60 \text{ кг/ч}$$

$$g_{DMЭ}^1 = \frac{184,60}{46} = 4,01 \text{ кмоль/ч}$$

- формальдегида

$$G_{CH2O}^1 = \frac{35500 \cdot 0,05}{100} = 17,75 \text{ кг/ч}$$

$$g_{CH2O}^1 = \frac{17,75}{30} = 0,59 \text{ кмоль/ч}$$

- метанола

$$G_{CH3OH}^1 = \frac{35500 \cdot 0,15}{100} = 53,25 \text{ кг/ч}$$

$$g_{CH3OH}^1 = \frac{53,25}{32} = 1,66 \text{ кмоль/ч}$$

- ВОДЫ

$$G_{H2O}^1 = \frac{35500 \cdot 15,30}{100} = 5431,50 \text{ кг/ч}$$

$$g_{H2O}^1 = \frac{5431,50}{18} = 301,75 \text{ кмоль/ч}$$

Согласно основному закону материального баланса  $G1=G2$ .  
Рассчитываем состав потока G2 аналогично потоку G1. Результаты расчета материального баланса процесса дожига представлен в табл. 3.3.

Таблица 3.3 – Материальный баланс реактора дожига

Компонент	Приход			Расход		
	кг/ч	кмоль/ч	% масс.	кг/ч	кмоль/ч	% масс.
Азот	27491,20	981,83	77,44	27491,20	981,83	77,44
Кислород	1870,85	58,46	5,27	1136,00	35,50	3,2
Окись углерода	450,85	16,10	1,27	3,55	0,13	0,01
Вода	5431,50	301,75	15,30	5715,50	317,53	16,1
Диоксид углерода	0,00	0,00	0,00	1153,75	26,22	3,25
Диметиловый эфир	184,60	4,01	0,52			
Формальдегид	17,75	0,59	0,05			
Метанол	53,25	1,66	0,15			
Итого:	35500,00	1364,41	100,00	35500,00	1361,20	100,00

### 3.2 Тепловой баланс существующей установки

Исходные данные к расчету:

1. Температура газа на входе в реактор 70 °С
2. Температура газа на выходе из реактора 400 °С

Основное уравнение теплового баланса для рассматриваемого процесса:

$$Q_{\text{вх}} + Q_{\text{э/н}} + Q_{\text{р}} = Q_{\text{вых}} + Q_{\text{потерь}}, \quad (22)$$

где  $Q_{\text{вх}}$  – физическое тепло входящего в реактор потока, кДж/ч;

$Q_{\text{э/н}}$  – тепло от электронагревателя, встроенного в реактор, кДж/ч;

$Q_{\text{р}}$  – тепло экзотермических реакций окисления, кДж/ч;

$Q_{\text{вых}}$  – физическое тепло выходящего потока, кДж/ч;

$Q_{\text{потерь}}$  – потери тепла, кДж/ч.

Физическое тепло компонентов газа рассчитывается по формуле:

$$Q_i = C_{pi} \cdot g_i \cdot T, \quad (23)$$

где  $C_{pi}$  – молярная теплоемкость компонента, кДж/кмоль·К;

$g_i$  – мольный расход компонента, кмоль/ч;

$T$  – температура потока, К.

Для расчета молярных теплоемкостей компонентов используют следующие формулы:

- для расчета неорганических компонентов

$$C_{pi} = a + b \cdot T + c/T^2 \quad (24)$$

- для расчета органических

$$C_{pi} = a + b \cdot T + c \cdot T^2 + d \cdot T^3 \quad (25)$$

где  $a, b, c, d$  – коэффициенты.

Значение коэффициентов для рассматриваемых веществ, а также расчет молярных теплоемкостей компонентов при температурах на входе и выходе из реактора представлены в табл. 3.4.

Таблица 3.4 – Расчет молярных теплоемкостей компонентов реакционной смеси

Компонент	a	b·10 <sup>3</sup>	c·10 <sup>6</sup> / c·10 <sup>-5</sup> *	Cp при T=373K	Cp при T=673K
N <sub>2</sub>	27,87	4,27		29,46	30,74
O <sub>2</sub>	31,46	3,39	-3,77	30,01	32,91
CO	28,41	4,1	-0,46	29,61	31,07
H <sub>2</sub> O	30	10,71	0,33	34,23	37,28
CO <sub>2</sub>	44,14	9,04	-8,53		48,34
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O				65,94	
СНОН	18,82	58,38	-15,61	38,42	
СН <sub>3</sub> ОН	15,28	105,2	-31,04	50,20	

\* c·10<sup>6</sup> – для органических веществ; c·10<sup>-5</sup> – для неорганических веществ;

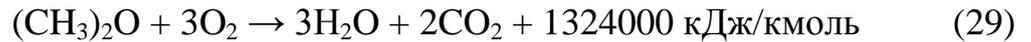
Расчет физического тепла входящего и выходящего потоков сведен в табл. 3.5.

Таблица 3.5 – Физическое тепло потоков газа

Компонент	Входящий поток при T=343K			Выходящий поток при T=673K		
	Cp, кДж/кмоль·K	g, кмоль/ч	Qвх, кДж/ч	Cp, кДж/кмоль·K	g, кмоль/ч	Qвых, кДж/ч
N <sub>2</sub>	29,46	981,83	10788917,50	30,74	981,83	20312119
O <sub>2</sub>	30,01	58,46	654385,46	32,91	35,50	786269,27
CO	29,61	16,10	177816,93	31,07	0,13	2718,31
H <sub>2</sub> O	34,23	301,75	3852680,63	37,28	317,53	7966649,9
CO <sub>2</sub>				48,34	26,22	853010,54
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O	65,94	4,01	98628,44			
СНОН	38,42	0,59	8455,09			
СН <sub>3</sub> ОН	50,20	1,66	31082,84			
Итого:			15611967			29920767

Тепловой эффект химических реакций рассчитывается по следующим уравнениям химических реакций:





Рассчитаем количество теплоты, выделившееся в результате реакции

(1):

$$Q_{p1} = g_{\text{CH}_3\text{OH}} \cdot 676000 = 1,66 \cdot 676000 = 1122160 \text{ кДж/ч}$$

$$Q_{p2} = g_{\text{CH}_2\text{O}} \cdot 520000 = 0,59 \cdot 520000 = 306800 \text{ кДж/ч}$$

$$Q_{p3} = g_{\text{CO}_{\text{исх}}} - g_{\text{CO}_{\text{кон}}} \cdot 283000 = 16,1 - 0,13 \cdot 283000 \\ = 4519510 \text{ кДж/ч}$$

$$Q_{p4} = g_{\text{CH}_3\text{CO}} \cdot 1324000 = 4,01 \cdot 1324000 = 5309240 \text{ кДж/ч}$$

Общее количество теплоты, выделившееся в результате химических превращений:

$$Q_p = Q_{p1} + Q_{p2} + Q_{p3} + Q_{p4} = 1122160 + 306800 + 4519510 + 5309240 \\ = 11257710 \text{ кДж/ч}$$

Т.к. реактор теплоизолирован, примем максимальные потери в окружающую среду не более 3% от расхода. Тогда:

$$29920767 + 0,03 \cdot x = x$$

$$0,97 \cdot x = 29920767$$

$$Q_{\text{вых}} + Q_{\text{потерь}} = x = 30846152 \text{ кДж/ч}$$

Потери тепла:

$$Q_{\text{потерь}} = 0,03 \cdot 30846152 = 925385 \text{ кДж/ч}$$

Рассчитаем требуемое количество теплоты от электронагревателя для поддержания необходимой температуры внутри реактора:

$$Q_{\text{э/н}} = Q_{\text{вых}} + Q_{\text{потерь}} - Q_p - Q_{\text{вх}} = 30846152 - 11257710 - 15611967 \\ = 3976475 \text{ кДж/ч}$$

Для перевода кДж/ч в кВт используется следующая формула:

$$[\text{кВт}] = \frac{\text{кДж/ч}}{3600} \quad (30)$$

Тепловой баланс реактора дожига представлен в табл. 3.6.

Таблица 3.6 – Тепловой баланс реактора дожига

Приход	кВт	%	Расход	кВт	%
Физическое тепло газового потока, $Q_{вх}$	4336,66	50,61	Физическое тепло потока, $Q_{вых}$	8311,32	97,00
Тепло экзотермической реакции, $Q_p$	3127,14	36,50	Потери тепла, $Q_{потерь}$	257,05	3,00
Тепло от электронагревателя, $Q_{э/н}$	1104,58	12,89			
Итого:	8568,38	100,00	Итого:	8568,38	100,00

### 3.3 Материальный баланс модернизированной установки

Согласно патентным данным использование катализатора в условиях 150°C позволяет осуществлять полную конверсию ЛОС и окиси углерода в диоксид углерода даже в присутствии воды. Принимаем, что в конечной газовой смеси отсутствуют примеси ЛОС и окиси углерода.

Состав исходного потока газа соответствует рассчитанному в п.3.1. Рассчитаем состав уходящего газа по уравнениям (1-4), приведенных в п.3.2:

- реакция (1)

$$g_{O_2}^{(1)} = 1,5 \cdot q_{CH_3OH}^1 = 1,5 \cdot 1,66 = 2,49 \text{ кмоль/ч}$$

$$g_{CO_2}^{(1)} = q_{CH_3OH}^1 = 1,66 \text{ кмоль/ч}$$

$$g_{H_2O}^{(1)} = 2 \cdot q_{CH_3OH}^1 = 2 \cdot 1,66 = 3,32 \text{ кмоль/ч}$$

- реакция (2)

$$g_{O_2}^{(2)} = q_{CH_2O}^1 = 0,59 \text{ кмоль/ч}$$

$$g_{CO_2}^{(2)} = q_{CH_2O}^1 = 0,59 \text{ кмоль/ч}$$

$$g_{H_2O}^{(2)} = q_{CH_2O}^1 = 0,59 \text{ кмоль/ч}$$

- реакция (3)

$$g_{O_2}^{(3)} = 0,5 \cdot q_{CO}^1 = 0,5 \cdot 16,10 = 8,05 \text{ кмоль/ч}$$

$$g_{CO_2}^{(3)} = q_{CO}^1 = 16,10 \text{ кмоль/ч}$$

- реакция (4)

$$g_{O_2}^{(4)} = 3 \cdot q_{(CH_3)_2O}^1 = 3 \cdot 4,01 = 12,03 \text{ кмоль/ч}$$

$$g_{CO_2}^{(4)} = 2 \cdot q_{CH_3\ 2O}^1 = 2 \cdot 4,01 = 8,02 \text{ кмоль/ч}$$

$$g_{H_2O}^{(4)} = 3 \cdot q_{(CH_3)_2O}^1 = 3 \cdot 4,01 = 12,03 \text{ кмоль/ч}$$

Общее количество кислорода, израсходованного на реакции (1-4):

$$g_{O_2}^{(1-4)} = 2,49 + 0,59 + 8,05 + 12,03 = 23,16 \text{ кмоль/ч}$$

Количество кислорода, покидающее реактор вместе с потоком G2:

$$g_{O_2}^2 = g_{O_2}^1 - g_{O_2}^{1-4} = 58,46 - 23,16 = 35,30 \text{ кмоль/ч}$$

Количество диоксида углерода, образовавшегося в результате реакций (1-4) и покидающее реактор в составе потока G2:

$$g_{CO_2}^2 = 1,66 + 0,59 + 16,10 + 8,02 = 26,37 \text{ кмоль/ч}$$

Количество воды, образовавшееся в результате реакций (1-4):

$$g_{H_2O}^{(1-4)} = 3,32 + 0,59 + 12,03 = 15,94 \text{ кмоль/ч}$$

Количество воды, покидающее реактор в составе потока G2:

$$g_{H_2O}^2 = g_{H_2O}^1 + g_{H_2O}^{(1-4)} = 301,75 + 15,94 = 317,69 \text{ кмоль/ч}$$

Расчет массовых расходов рассматриваемых компонентов смеси представлен в табл. 3.7.

Таблица 3.7 – Массовые расходы компонентов потока G2

Компонент	g, кмоль/ч	M, кг/кмоль	G, кг/ч
Кислород	35,30	32	1129,60
Вода	317,69	18	5718,42
Углекислый газ	26,37	44	1160,28

Материальный баланс модернизированного процесса представлен в табл. 3.8.

Таблица 3.8 – Материальный баланс реактора дожига

Компонент	Приход			Расход		
	кг/ч	кмоль/ч	% масс.	кг/ч	кмоль/ч	% масс.
Азот	27491,20	981,83	77,44	27491,2	981,83	77,44
Кислород	1870,85	58,46	5,27	1129,6	35,3	3,18
Окись углерода	450,85	16,10	1,27			0,00
Вода	5431,50	301,75	15,30	5718,42	317,69	16,11
Диоксид углерода	0,00	0,00	0,00	1160,28	26,37	3,27
Диметиловый эфир	184,60	4,01	0,52			
Формальдегид	17,75	0,59	0,05			
Метанол	53,25	1,66	0,15			
Итого:	35500,00	1364,41	100,00	35500,00	1361,19	100,00

### 3.4 Тепловой баланс модернизированной установки

Для расчета принимаем исходную температуру газа на входе в реактор 70 °С, на выходе 200 °С. Расчет теплоемкостей компонентов смеси представлен в табл. 3.9.

Таблица 3.9 – Молярные теплоемкости компонентов смеси

Компонент	a	b·10 <sup>3</sup>	c·10 <sup>6</sup> / c·10 <sup>-5</sup> *	Cp при T=373K	Cp при T=473K
N <sub>2</sub>	27,87	4,27		29,33	29,89
O <sub>2</sub>	31,46	3,39	-3,77	29,42	31,38
CO	28,41	4,1	-0,46	29,43	
H <sub>2</sub> O	30	10,71	0,33	33,95	35,21
CO <sub>2</sub>	44,14	9,04	-8,53		44,60
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O				65,94	
СНОН	18,82	58,38	-15,61	37,01	
СН <sub>3</sub> ОН	15,28	105,2	-31,04	47,71	

\* c·10<sup>6</sup> – для органических веществ; c·10<sup>-5</sup> – для неорганических веществ;

Расчет физического тепла входящего и выходящего потоков сведен в табл. 3.5.

Таблица 3.5 – Физическое тепло потоков газа

Компонент	Входящий поток при T=343K			Выходящий поток при T=473K		
	Cp, кДж/кмоль·К	g, кмоль/ч	Qвх, кДж/ч	Cp, кДж/кмоль·К	g, кмоль/ч	Qвых, кДж/ч
N <sub>2</sub>	29,33	981,83	9877396	29,89	981,83	13881083
O <sub>2</sub>	29,42	58,46	589923	31,38	35,3	523949
CO	29,43	16,10	162521			
H <sub>2</sub> O	33,95	301,75	3513833	35,21	317,69	5290914
CO <sub>2</sub>			0	44,60	26,37	556296
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O	65,94	4,01	90696			
СНОН	37,01	0,59	7490			
СН <sub>3</sub> ОН	47,71	1,66	27165			
Итого:			14269025			20252242

Теплота, выделившаяся в результате реакции (3):

$$Q_{p3} = g_{CO}^1 \cdot 283000 = 16,1 \cdot 283000 = 4556300 \text{ кДж/ч}$$

Общее количество теплоты, выделившееся в результате химических превращений:

$$\begin{aligned} Q_p &= Q_{p1} + Q_{p2} + Q_{p3} + Q_{p4} = 1122160 + 306800 + 4556300 + 5309240 \\ &= 11294500 \text{ кДж/ч} \end{aligned}$$

Потери тепла:

$$Q_{\text{потерь}} = \frac{0,03 \cdot Q_{\text{вых}}}{0,97} = \frac{0,03 \cdot 20252242}{0,97} = 626358 \text{ кДж/ч}$$

Рассчитаем требуемое количество теплоты от электронагревателя для поддержания необходимой температуры внутри реактора:

$$\begin{aligned} Q_{\text{э/н}} &= Q_{\text{вых}} + Q_{\text{потерь}} - Q_p - Q_{\text{вх}} \\ &= 20252242 + 626358 - 11294500 - 14269025 \\ &= -4684925 \text{ кДж/ч} \end{aligned}$$

Из полученного отрицательного значения делаем вывод, что процесс протекает с выделением избыточного количества тепла и не требует дополнительного нагрева. Т.е. электронагреватель может быть использован только в процессе пуска установки.

Рассчитаем температуру отходящего потока. Для этого вычислим среднюю теплоемкость газовой смеси по формуле:

$$C_p = \frac{Q_{\text{вых}}}{g_2 \cdot T'} \quad (31)$$

где  $g_2$  – мольный расход отходящего газа, кмоль/ч.

$$C_p = \frac{20252242}{1361,19 \cdot 473} = 33,58 \text{ кДж/кмоль} \cdot \text{К}$$

Разница температур отходящего газа между принятым значением и действительным рассчитывается по формуле:

$$\Delta T = \frac{\Delta Q}{C_p \cdot g_2} \quad (32)$$

$$\Delta T = \frac{4684925}{33,58 \cdot 1361,19} = 100 \text{ К}$$

Тогда температуры газа на выходе из реактора составит:

$$T_{\text{кон}} = 473 + 100 = 573\text{K}$$

Согласно литературным данным полученное значение температуры реакционной смеси позволяет использовать катализаторы, содержащие в своем составе серебро и церий.

Тепловой баланс процесса представлен в табл. 3.6 (с учетом полученного значения температуры отходящего газа).

Таблица 3.6 – Тепловой баланс модернизированного реактора

Приход	кВт	%	Расход	кВт	%
Физическое тепло газового потока, $Q_{\text{вх}}$	3963,62	55,82	Физическое тепло потока, $Q_{\text{вых}}$	6887,95	97
Тепло экзотермической реакции, $Q_{\text{р}}$	3137,36	44,18	Потери тепла, $Q_{\text{потерь}}$	213,03	3
Итого:	7100,98	100	Итого:	7100,98	100

### 3.5 Расчет реактора

Для аппаратов, загруженных катализатором, объем рабочей зоны равен объему катализатора, который определяется по объемной скорости газа или производительности катализатора.

Объемная скорость газа:

$$V_{об} = V_1/V_k \quad (33)$$

Откуда:

$$V_k = V_1/V_{об} \quad (34)$$

Объемный расход реагентов:

$$V_1 = \frac{G_1}{\rho_1}, \quad (35)$$

где  $\rho_1$  – плотность потока  $G_1$ , кг/м<sup>3</sup>.

Расчет плотности смеси на входе в реактор приведен в табл. 3.7.

Таблица 3.7 – Расчет плотности газового потока

Компонент	$y_i$ , мол. доли	$\rho_i$ , кг/м <sup>3</sup>	$\rho_i \cdot y_i$
N <sub>2</sub>	0,720	0,885	0,637
O <sub>2</sub>	0,043	1,132	0,049
CO	0,012	1,14	0,014
H <sub>2</sub> O	0,221	0,293	0,065
Итого:			0,764

Тогда:

$$V_1 = \frac{35500}{0,764} = 4646,59 \frac{\text{м}^3}{\text{ч}} = 1,29 \frac{\text{м}^3}{\text{с}}$$

Объемная скорость подачи сырья, согласно существующему процессу составляет 300 ч<sup>-1</sup>. Тогда:

$$V_k = \frac{4646,59}{300} = 15,5 \text{ м}^3$$

Площадь поперечного сечения аппарата:

$$S = \frac{V_1}{\omega}, \quad (36)$$

где  $\omega = 0,35$  м/с – линейная скорость потока, м/с.

$$S = \frac{1,29}{0,35} = 3,79$$

Диаметр аппарата:

$$D = \frac{4S}{\pi} = 1,13 \bar{S} \quad (37)$$

$$D = 1,13 \cdot 3,79 = 2,19 \text{ м}$$

Принимаем диаметр равный 2,2 м.

Высота реакционной зоны аппарата:

$$H = \frac{V_p}{S} \quad (38)$$

$$H = \frac{15,5}{3,79} = 4,08 \text{ м}$$

Расчеты осуществлялись согласно методикам, описанным в источниках [21-24].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основными выводами и результатами проделанной работы являются:

1. Исследован процесс каталитического обезвреживания отходящих газов производства КФК-85 ПАО «Тольяттиазот»: рассмотрены основные методы очистки газов от ЛОС и окиси углерода; физико-химические основы процесса каталитической очистки газов, а также применяемые катализаторы;
2. Приведено описание технологической схемы узла нейтрализации отходящих газов на производстве КФК-85 ПАО «Тольяттиазот». Выяснено, что в качестве катализатора процесса дожига используется платиносодержащий состав ppt-47 зарубежной фирмы «Perstorp»;
3. С целью модернизации стадии дожига в работе предложено использование в качестве катализатора процесса каталитическую систему, представляющую собой активный компонент (серебро), нанесенный на мезопористый силикагель, предварительно смоченный в соли церия и осушенный. Данный катализатор позволяет проводить окисление при более низких температурах процесса по сравнению с платиновым, при этом сохраняя высокие показатели конверсии сырья и селективности реакций;
4. Произведены расчеты материального и теплового балансов процесса для существующей и проектируемой установок;
5. В результате теплового расчета проектируемой установки получено значение температуры выходящего из реактора газа. Данный показатель позволяет исключить их технологической схемы парогенератор и направлять очищенный газ в теплообменник, установленный перед реактором дожига и предназначенный для нагрева исходного абгаза;
6. В результате расчета теплового баланса проектируемой установки получено, что использование электронагревателя в процессе очистки газа от ЛОС и окиси углерода не целесообразно. Использование тепла от электронагревателя возможно только в случае пуска установки для каталитического слоя на требуемый температурный режим.

Таким образом, предлагаемое в работе решение позволяет осуществлять высокоселективную очистку отходящих с производства КФК-85 газов в условиях низких по сравнению с применением платинового катализатора температур. При этом снижаются затраты на дорогостоящий платиновый катализатор.

Организация технологии дожига предлагаемым методом позволяет снизить металлоемкость процесса, а также затраты на ремонт и обслуживание парогенератора, расположенного согласно существующей технологической схеме после реактора дожига.

Помимо этого, решение, описываемое в работе, позволяет значительно снизить нагрузку на электронагреватель, установленный внутри реактора дожига.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Сокольский Д. В., Попова Н. М. Каталитическая очистка газов. — Алма-Ата: Наука, 1970. — 26 с.
2. Катализаторы очистки газовых выбросов промышленных производств/Попова Н. М. — М.: Химия, 1991. — 224 с.
3. Ojala S, Lassi U, Ylönen R, Karjalainen H & Keiski RL. Influence of the heat exchangers' construction material on catalytic incineration. *Catalysis Today* 100: 367-372.
4. Ojala S, Lassi U & Keiski R. Activity of VOC catalysts in methane and n-butyl acetate total oxidation. *Chem. Eng. Transactions* 6: 2005. P. 569-574.
5. Ojala S, Lassi U & Keiski R (In Press, 2005d) Testing VOC emission measurement techniques in wood-coating industrial processes and developing a cost-effective measurement methodology. *Chemosphere*, XX (2005) XX.
6. Ojala S, Lassi U, Laakso I & Keiski RL (2005e, Submitted) Measurement and abatement of odorous gas emissions: From sampling and analysis to a pilot-scale application. *Chemical Engineering Journal*.
7. Siquin G, Petit C, Libs S, Hindermann JP & Kinnemann A (2000) Catalytic destruction of chlorinated C1 volatile organic compounds (CVOCs) reactivity, oxidation and hydrolysis mechanisms. *Applied Catalysis B: Environmental* 27: 105-115.
8. Vigneron S, Deprelle P & Hermia J (1996) Comparison of precious metals and base metal oxides for catalytic oxidation of volatile organic compounds from coating plants: test results on an industrial pilot scale incinerator. *Catalysis Today* 27: 229-236.
9. Engleman VS (2000) Updates on choices of appropriate technology for control of VOC emissions. *Metal Finishing* 98: 433-445.
10. Kim K-H, Oh S-I & Choi Y-J (2004) Comparative analysis of bias in the collection of airborne pollutants: Tests on major aromatic VOC using three types of sorbent-based methods. *Talanta* 64: 518-527.

11. Очные ячеистые катализаторы для нейтрализации выхлопных газов//Экология и промышленность России. — М., 1997. № 6. С. 17—20.
12. Анциферов В. Н., Калашникова М. Ю., Макаров А. М., Порозова С. Е., Филимонова И. В. Блочные катализаторы дожига углеводородов и монооксида углерода на основе высокопористых ячеистых материалов//Журнал прикладной химии. 1997. № 1. С. 105—111.
13. Libanati C, Ullenius DA & Pereira CJ (1998) Silica deactivation of bead VOC catalysts. Applied Catalysis B: Environmental 15: 21-28.
14. Taylor SH, Heneghan CS & Hutchings GJ (1998) Uranium oxide catalysts for VOCs. Industrial Catalysis News 3: 4-9.
15. Анциферов В. Н., Макаров А. А., Макаров А. М., Пещеренко С. Н. Модель мезоструктуры и расчет некоторых макроскопических свойств высокопористых ячеистых материалов//Физика и химия обработки материалов. 1999. № 3. С. 65—68.
16. Cloud R.A., (1999), Choosing VOC control equipment, on line at: <http://www.pfonline.com/articles/109903a.html>.
17. Временный технологический регламент производства КФК-85 мощностью 147 тыс. тонн в год/ ПАО «Тольяттиазот».
18. Промышленные аппараты для нейтрализации газовых выбросов, содержащих формальдегид и оксиды азота/ С.В. Афанасьев, О.С. Рощенко, С.П. Сергеев/ Химическая техника №11/2015. [Электронный ресурс]: <http://chemtech.ru/promyshlennye-apparaty-dlja-nejtralizacii-gazovyh-vybrosov-soderzhashhih-formaldegid-i-oksidy-azota/>
19. Патент RU 128836 U1. Реакторный блок/Афанасьев С.В., Махлай С.В., Асташкин А.В./ ОАО «Тольяттиазот», 2013.
20. Патент РФ 2490062. Катализатор для очистки отходящих газов, содержащих летучие органические соединения, способ его получения и способ очистки отходящих газов, содержащих летучие органические соединения. Мамонтов Г.В., Магаев О.В., Харламова Т.С., 2013.

21. Справочник нефтехимика. Под ред. С.К. Огородникова – Л: Химия, 1978. Т.2. – 592 с.

22. Методические указания по курсовому проектированию/ ТГУ; Сост.: В. Е. Стацюк, И. В. Цветкова. Тольятти, 2006. 17с.

23. Основные процессы и аппараты химической технологии. Пособие по проектированию. Под ред. Ю.И. Дытнерского М: Химия 1991. – 496 с.

24 . Павлов. К.Ф., Романков П.Г., Носков А.А. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии. – Л: Химия, 1987. – 576 с.