

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»

Институт химии и энергетики

(наименование института полностью)

Кафедра «Химическая технология и ресурсосбережение»

(наименование)

18.03.02 Энерго– и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии
и биотехнологии

(код и наименование направления подготовки / специальности)

Рациональное природопользование, рециклинг и утилизация отходов

(направленность (профиль) / специализация)

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА (БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА)

на тему Разработка технологии переработки пропановой фракции попутного нефтяного
газа

Обучающийся

Устинов В.Н.

(Инициалы Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

Ю.В. Чариков

(ученая степень (при наличии), ученое звание (при наличии), Инициалы Фамилия)

Тольятти 2024

Аннотация

Название выпускной квалификационной работы: «Разработка технологии переработки пропановой фракции попутного нефтяного газа».

Выпускная работа состоит из введения, трех разделов, заключения, 6 таблиц, 3 рисунка, списка используемых источников.

В выпускной квалификационной работе рассматривается вопрос переработки пропановой фракции полученной из нефтяного попутного газа

Целью работы является расширение спектра продуктов переработки пропановой фракции нефтяного попутного газа

Объектом исследования газодиффузионная установка переработки нефтяного попутного газа

Во введении ставится цель и формулируются задачи работы.

В первом разделе рассматриваются данные о сырье и продуктах, анализируется химизм реакции и кинетические закономерности

Во втором разделе выбирается каталитическая система и определяется технологическая схема процесса

В третьем разделе производятся расчеты материального и теплового балансов и конструктивных параметров реакторного блока

В заключении приводятся результаты работы.

Содержание

Введение.....	4
1.1 Нефтяной попутный газ как источник сырья	5
1.2 Характеристика основного продукта.....	7
1.3 Характеристика реакционного процесса.....	9
1.3 Термодинамический анализ процесса	10
1.4 Кинетика процесса окисления пропилена.....	14
1.5 Методы получения акролеина.....	15
2 Технологическая часть	19
2.1 Выбор каталитической системы.....	19
2.2 Обоснование выбора оптимальных условий процесса синтеза.....	25
2.3 Разработка технологической схемы процесса	32
3 Расчетная часть.....	37
3.1 Материальный баланс узла синтеза акролеина	37
3.2 Энергетический баланс узла синтеза акролеина	46
3.3 Расчет основных конструктивных размеров аппарата и выбор материала для его изготовления	52
Заключение	66
Список используемых источников.....	67

Введение

«Попутный нефтяной газ (ПНГ) — смесь различных газообразных углеводородов, растворенных в нефти; они выделяются в процессе добычи и перегонки (это так называемые попутные газы, главным образом состоят из пропана и изомеров бутана). К нефтяным газам также относят газы крекинга нефти, состоящие из предельных и непредельных (этилена, ацетилена) углеводородов. Нефтяные газы применяют как топливо и для получения различных химических веществ. Из нефтяных газов путем химической переработки получают пропилен, бутилены, бутадиен и др., которые используют в производстве пластмасс и каучуков» [12].

Современная химическая промышленность стремится к разработке и внедрению эффективных и экологически безопасных технологических процессов для производства важных химических продуктов. Одним из таких продуктов является акролеин, востребованный в различных отраслях промышленности, включая производство пластмасс, красителей, лекарственных препаратов и многих других. Однако источником сырья для синтеза акролеина может выступать пропановая фракция нефтяного попутного газа, который является побочным продуктом нефтедобычи. Это приводит к необходимости разработки эффективного и экономически целесообразного процесса синтеза акролеина из данного сырья.

Цель работы заключается в расширении спектра продуктов переработки пропановой фракции нефтяного попутного газа

Для достижения цели необходимо решить следующие задачи:

- проанализировать возможность переработки пропановой фракции нефтяного попутного газа методом прямого окисления
- определить параметры технологического режима и катализатор процесса
- разработать технологическую схему процесса
- выполнить технологические расчеты основного оборудования

1 Теоретическая часть

1.1 Нефтяной попутный газ как источник сырья

Химический состав и свойства нефтяного попутного газа варьируются в зависимости от месторождения, геологических условий и процессов добычи. Нефтяной попутный газ состоит преимущественно из газовых углеводородов, таких как метан, этан, пропан, бутан и их изомеры, а также содержит небольшие количества нефтепродуктов и негазовых компонентов, таких как сероводород, углекислый газ, азот и кислород.

Газовые компоненты нефтяного попутного газа представлены преимущественно метаном, который часто составляет более 50% объема газа. Этан, пропан, и бутан обычно присутствуют в меньших концентрациях, но их содержание может быть значительным в зависимости от характеристик месторождения. Кроме того, в состав нефтяного попутного газа могут входить высшие углеводороды, такие как пентаны и гексаны, а также различные нефтяные конденсаты.

Неорганические компоненты нефтяного попутного газа, такие как сероводород, углекислый газ, азот и кислород, могут присутствовать в газе в следующих концентрациях: сероводород - до нескольких процентов, углекислый газ - обычно менее 5%, азот - от нескольких десятых до нескольких процентов, кислород - обычно менее 1%.

Физические свойства нефтяного попутного газа также изменчивы и зависят от состава газа. Например, плотность нефтяного попутного газа может варьироваться от легкой до тяжелой в зависимости от содержания углеводородов высокой плотности. Теплота сгорания нефтяного попутного газа обычно высока из-за высокого содержания метана и других легких углеводородов [28].

Таким образом, понимание химического состава и свойств НПП является важным для оптимизации его использования как ценного химического сырья.

Технологии переработки нефтяного попутного газа играют важную роль в максимизации использования этого ценного ресурса. Газ, выделяемый в процессе добычи нефти, часто сжигается на месте или фактически выбрасывается в атмосферу из-за отсутствия инфраструктуры для его сбора и переработки. Однако, развитие технологий переработки позволяет использовать его в качестве ценного химического сырья и энергетического ресурса [15].

Существуют различные технологии переработки НПП, которые можно классифицировать на физические и химические методы.

Физические методы обычно используются для очистки и разделения газовых компонентов нефтяного попутного газа, а также для их дальнейшего использования. Они включают в себя процессы сжижения, охлаждения, сепарации и компрессии, направленные на конденсацию и разделение углеводородов.

Химические методы переработки НПП включают в себя процессы конверсии и каталитической обработки газа, направленные на превращение его в полезные химические продукты. Один из наиболее распространенных процессов - это процесс парового реформинга, который преобразует метан и пар в синтез-газ (смесь водорода и углекислого газа), используемый в производстве аммиака, метанола, синтетического топлива и других продуктов [27].

Другие химические процессы включают процессы гидрогенизации, метанолиза, фракционирования и олигомеризации, которые могут быть использованы для производства различных химических продуктов, включая полимеры, пластмассы, удобрения, катализаторы и другие промышленные продукты [29].

Кроме того, существуют инновационные технологии, такие как использование нефтяного попутного газа в процессах синтеза углеродных наноматериалов, водорода, аммиака и даже прямого преобразования газа в жидкое топливо [25].

Технологии переработки НПГ не только способствуют снижению выбросов парниковых газов и загрязнения окружающей среды, но и создают новые возможности для развития химической и энергетической промышленности. Дальнейшее совершенствование этих технологий позволит эффективно использовать нефтяного попутного газа в качестве ценного ресурса, способствуя экономическому и экологическому развитию [17].

Пропановая фракция нефтяного попутного газа представляет собой ценное сырье для различных химических процессов. Одним из таких процессов является синтез акролеина. Акролеин широко используется в производстве пластмасс, синтетических волокон и других продуктов. Использование пропановой фракции для синтеза акролеина не только способствует эффективному использованию этого газа, но и обеспечивает альтернативный источник сырья для химической промышленности, что является важным шагом в направлении устойчивого развития [1, 5, 18].

1.2 Характеристика основного продукта

«Акролеин ($\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CHO}$) – простейший ненасыщенный альдегид, обладающий очень хорошей реакционной способностью благодаря наличию двух функциональных групп (альдегидной и двойной связи). Основные характеристики акролеина приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Физические характеристики акролеина

Величина	Значение
Температура плавления, °С	- 86,95
Температура кипения, °С	52,69
Плотность при 20°С, кг/м ³	0,8389
Плотность по отношению к воздуху при 20°С	0,8402
Показатель преломления n_D^{20}	1,4017
Вязкость при 20°С, сП	0,393
Критическая температура, К	510
Критическое давление, кгс/см ³	51,58
Критический объём, см ³ /моль	189
Теплота образования (газ) при 25°С, ккал/моль	- 17,79
Энергия образования (газ) при 25°С, ккал/моль	- 12,86
Теплота сгорания (жидкость) при 25°С, ккал/г	6,95
Удельная теплоёмкость (жидкость) при 17-44°С, ккал/(г·°С)	0,511
Пределы взрываемости в смеси с воздухом, % (об.)	
верхний	31
нижний	2,8
Температура воспламенения в закрытом сосуде, °С	- 25

Акролеин - бесцветная жидкость с резким запахом, летучий и легко летучий при комнатной температуре. Акролеин является нестабильным соединением, легко окисляется в присутствии кислорода. Он образует аддукты с водой и другими нуклеофильными соединениями» [18].

Акролеин является сильным раздражителем глаз и дыхательных путей. При длительном или высоком воздействии может вызывать различные заболевания [20].

Акролеин является ключевым сырьем для производства полимеров, таких как полиакрилаты и полиэферы, которые широко используются в производстве пластмасс и смол. Он используется в производстве синтетических волокон, таких как акрилонитрил, который впоследствии

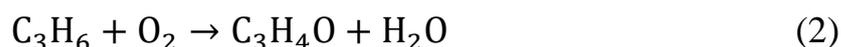
превращается в акриловые волокна, применяемые в текстильной промышленности. Акролеин используется для синтеза многих органических соединений, таких как глицерин и ацетон [22].

В биологии акролеин используется в качестве фиксирующего агента для гистологических препаратов. Также акролеин используется в производстве косметических продуктов, таких как дезодоранты и некоторые духи [30].

В заключение, акролеин играет важную роль в различных отраслях промышленности, обеспечивая основу для производства широкого спектра продуктов, от пластмасс до косметики. Однако, его токсичность и нестабильность требуют особой осторожности при обращении и использовании этого соединения[7, 2].

1.3 Характеристика реакционного процесса

«Процесс получения акролеина прямым окислением пропана кислородом воздуха проходит последовательно в две стадии по реакциям



По мимо основной протекают две побочные реакции:



Все реакции необратимы и протекают одновременно. Реакция окисления пропана протекает при температуре 380-420°C и давлении 0,1 МПа. Реакция каталитическая.

В качестве катализатора используются оксиды металлов (Cu, Mo, V и многие другие).

Одним из наиболее часто применяемых является катализатор Cu_2O на силикагеле или пемзе [24].

Катализаторы V_2O_3 , WO_2 , MoO_3 , и Cr_2O_2 хотя и давали значительное количество акролеина, но реакция протекает неселективно. Оптимальным количеством катализатора Cu_2O , нанесённого на силикагель, является 1,0-1,5 % меди. При более высоких концентрациях на катализаторе присутствовала частично металлическая медь, способствующая образованию CO_2 . Кроме акролеина образуются оксиды углерода, которые как обычно при гетерогенно-каталитическом окислении, получают непосредственно из пропана и из акролеина. Для селективного осуществления процесса необходимо иметь катализаторы, направляющие окисление в сторону преимущественного образования акролеина. Таким катализатором и является Cu_2O . На этом катализаторе достигается высокая селективность при малом времени контакта и умеренной температуре. На оксиде меди (I) время контакта составляет 0,2 с при температуре 380-420°C. Состав исходной смеси ограничивается пределами взрывоопасных концентраций (для пропилена 2,8-3,1% (об.)). В нашем случае концентрация пропилена составляет менее 2% (об). В качестве газа-окислителя используем технический воздух, который дешевле технического кислорода. Процесс ведётся с избытком кислорода. Степень конверсии пропана меняется в пределах 60-100%, а селективность от 70-100%» [1].

1.3 Термодинамический анализ процесса

«Цель данного раздела состоит в анализе термодинамической вероятности протекания основной и побочных реакций в заданном интервале температур. Расчёт энергии Гиббса ведём по методу Тёмкина-Шварцмана [2]. Необходимые для расчёта энтальпии (ΔH_{298}^0) и энтропии (ΔS_{298}^0)

образования, а также коэффициенты (а, в, с) в уравнениях теплоёмкости определяем из (3) и (4). Расчёт энергии Гиббса ведём при температурах 380°C и 420°C. Необходимые для расчёта коэффициенты Тёмкина-Шварцмана определяем по» [2].

$$\text{Для } T = 653\text{K (380}^\circ\text{C)} \quad M_0 = 0,24 \quad M_1 = 0,0967 \cdot 10^3 \quad M_2 = 0,0406 \cdot 10^6$$

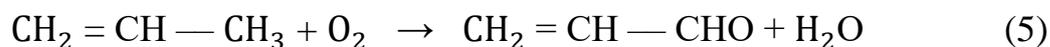
$$\text{Для } T = 693\text{K (420}^\circ\text{C)} \quad M_0 = 0,2735 \quad M_1 = 0,1125 \cdot 10^3 \quad M_2 = 0,0484 \cdot 10^6$$

Значения $\Delta H_{f,298}^0$; ΔS_{298}^0 , а, в, с приведены в таблице 2.

Таблица- 2

Соединения	$\Delta H_{f,298}^0$ кДж/моль	ΔS_{298}^0 Дж/(моль·К)	Ср, Дж/(моль·К)		
			а	в · 103	с · 106
Пропан	20,41	266,94	12,44	188,38	- 47,60
Кислород	0	205,04	31,46	3,3	- 3,77
Акролеин	- 80,77	287,90	31,26	150,0	- 49,06
Вода	- 241,81	188,72	30,0	10,71	0,33
CO ₂	- 393,51	213,66	44,14	9,04	- 8,54
CO	- 110,53	197,55	28,41	4,10	- 0,46

Определяем термодинамическую вероятность протекания реакции:



$$\Delta H_{f,298}^0 = (-80770 - 24180)_{\text{прод}} - (20410)_{\text{исх}} = -342990 \frac{\text{Дж}}{\text{МОЛЬ}}$$

$$\Delta S_{298}^0 = (287,900 + 188,720)_{\text{прод}} - (266,94 + 205,04) = 4,64 \frac{\text{Дж}}{\text{МОЛЬ} \cdot \text{К}}$$

$$\Delta a = (31,26 + 30,0)_{\text{прод}} - (12,44 + 31,46)_{\text{исх}} = 17,36 \frac{\text{Дж}}{\text{МОЛЬ}}$$

$$\Delta b = [(150,4 + 10,71)_{\text{прод}} - (188,38 + 3,39)_{\text{исх}}] \cdot 10^{-3}$$

$$= -30,66 \cdot 10^{-3} \frac{\text{Дж}}{\text{МОЛЬ}}$$

$$\Delta c = [(-49,06)_{\text{прод}} - (47,6)_{\text{исх}}] \cdot 10^{-6} = -1,46 \cdot 10^{-6} \frac{\text{Дж}}{\text{МОЛЬ}}$$

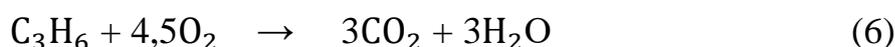
$$\frac{\Delta G_{653}}{653} = \frac{\Delta H_{298}^0}{653} - \Delta S_{298}^0 - \Delta a M_0 - \Delta b M_1 - \Delta c M_2$$

$$\begin{aligned} \Delta G_{653} &= \Delta H_{298}^0 - 653 \cdot \Delta S_{298}^0 - 653 \cdot (\Delta a M_0 + \Delta b M_1 + \Delta c M_2) \\ &= -342990 - 653 \cdot 4.64 - 653 \cdot (17.36 \cdot 24 - 30.66 \cdot 10^{-3} \\ &\quad \cdot 0.0967 \cdot 10^3 - 1.46 \cdot 10^{-6} \cdot 0.0406 \cdot 10^6) = -347209 \frac{\text{Дж}}{\text{МОЛЬ}} \end{aligned}$$

$$\Delta G_{653} = -347209 \frac{\text{Дж}}{\text{МОЛЬ}}$$

«Поскольку энергия Гиббса для реакции (1) при температурах 653 и 693К принимает отрицательное значение, то в интервале температур от 653 до 693К реакция (1) термодинамически возможна» [14].

Определяем термодинамическую вероятность протекания реакции (2):



$$\Delta H_{f,298}^0 = (-393510 \cdot 3 - 241810 \cdot 3)_{\text{прод}} - (20410)_{\text{исх}} = -1926370 \frac{\text{Дж}}{\text{МОЛЬ}}$$

$$\begin{aligned} \Delta S_{298}^0 &= (213,66 \cdot 3 + 188,720 \cdot 3)_{\text{прод}} - (266,94 + 205,04 \cdot 4,5) \\ &= 17.52 \frac{\text{Дж}}{\text{МОЛЬ}} \end{aligned}$$

$$\Delta a = (44,14 \cdot 3 + 30,0 \cdot 3)_{\text{прод}} - (12,44 + 31,46 \cdot 4,5)_{\text{исх}} = 68.41 \frac{\text{Дж}}{\text{МОЛЬ}}$$

$$\begin{aligned} \Delta b &= [(9,04 \cdot 3 + 10,71 \cdot 3)_{\text{прод}} - (188,38 + 3,39 \cdot 4,5)_{\text{исх}}] \cdot 10^{-3} \\ &= -144.385 \cdot 10^{-3} \frac{\text{Дж}}{\text{МОЛЬ}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta c &= [(-8,54 \cdot 3 + 0,33 \cdot 3)_{\text{прод}} - (-47,6 - 3,77 \cdot 4,5)_{\text{исх}}] \cdot 10^{-6} \\ &= 39.94 \cdot 10^{-6} \frac{\text{Дж}}{\text{МОЛЬ}} \end{aligned}$$

$$\frac{\Delta G_{653}}{653} = \frac{\Delta H_{298}^0}{653} - \Delta S_{298}^0 - \Delta a M_0 - \Delta b M_1 - \Delta c M_2 \quad (7)$$

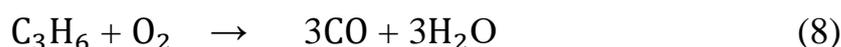
$$\begin{aligned}\Delta G_{653} &= \Delta H_{298}^0 - 653 \cdot \Delta S_{298}^0 - 653 \cdot (\Delta aM_0 + \Delta bM_1 + \Delta cM_2) \\ &= -342990 - 653 \cdot 4,64 - 653 \cdot (17,36 \cdot 24 - 30,66 \cdot 10^{-3} \\ &\quad \cdot 0,0967 \cdot 10^3 - 1,46 \cdot 10^{-6} \cdot 0,0406 \cdot 10^6) = -347209 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}\end{aligned}$$

$$\Delta G_{653} = -1941507 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}$$

$$\Delta G_{693} = -1942790 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}$$

«Поскольку энергия Гиббса для реакции (2) при температурах 653 и 693К принимает отрицательное значение, то в интервале температур от 653 до 693К реакция (2) термодинамически возможна» [14].

Определяем термодинамическую вероятность протекания реакции (3):



$$\begin{aligned}\Delta H_{f,298}^0 &= (-110503 \cdot 3 - 24181 \cdot 3)_{\text{прод}} - (20410 + 0 \cdot 3)_{\text{исх}} \\ &= -1077430 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta S_{298}^0 &= (197,55 \cdot 3 + 188,720 \cdot 3)_{\text{прод}} - (266,94 + 205,04 \cdot 3) \\ &= 267,75 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}\end{aligned}$$

$$\Delta a = (28,41 \cdot 3 + 30,0 \cdot 3)_{\text{прод}} - (12,44 + 31,46 \cdot 3)_{\text{исх}} = 68,41 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}$$

$$\begin{aligned}\Delta b &= [(4,10 \cdot 3 + 10,71 \cdot 3)_{\text{прод}} - (188,38 + 3,39 \cdot 3)_{\text{исх}}] \cdot 10^{-3} \\ &= -154,12 \cdot 10^{-3} \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta c &= [(-0,45 \cdot 3) + 0,33 \cdot 3]_{\text{прод}} - (3,77 \cdot 3 + (-47,6)) \cdot 10^{-6} \\ &= 58,55 \cdot 10^{-6} \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}\end{aligned}$$

$$\frac{\Delta G_{653}}{653} = \frac{\Delta H_{298}^0}{653} - \Delta S_{298}^0 - \Delta aM_0 - \Delta bM_1 - \Delta cM_2 \quad (9)$$

$$\begin{aligned} \Delta G_{653} &= \Delta H_{298}^0 - 653 \cdot \Delta S_{298}^0 - 653 \cdot (\Delta aM_0 + \Delta bM_1 + \Delta cM_2) \\ &= -342990 - 653 \cdot 4,64 - 653 \cdot (17,36 \cdot 24 - 30,66 \cdot 10^{-3} \\ &\quad \cdot 0,0967 \cdot 10^3 - 1,46 \cdot 10^{-6} \cdot 0,0406 \cdot 10^6) = -347209 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}} \end{aligned}$$

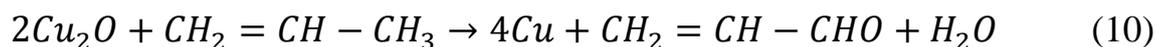
$$\Delta G_{653} = -1265000 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}$$

$$\Delta G_{293} = -1266000 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}$$

Таким образом в интервале температур от 653 до 693К все три реакции термодинамически возможны.

1.4 Кинетика процесса окисления пропилена

«Процесс окисления пропана проходит в присутствии катализатора и является гетерогенно-каталитическим. В качестве катализатора используется оксиды переходных металлов $\text{CuO} + \text{Cu}_2\text{O}$, V_2O_5 , в то время как другие оксиды неселективны или способствуют полному окислению. В нашем проекте используется катализатор CuO на силикагеле. Процесс окисления проходит по окислительно-восстановительному механизму. Он состоит в том, что сорбированный на ионе металла углеводород окисляется кислородом, металл при этом восстанавливается в низшее валентное состояние и затем вновь взаимодействует с кислородом, переходит в первоначальную форму:



Этот механизм подтверждается тем, что ожидаемые продукты могут получаться на катализаторе в отсутствие кислорода, а стадии окисления углеводорода и окисления катализатора можно проводить отдельно.

В механизме гетерогенных реакций окисления важную роль играет адсорбция реагентов на поверхности контакта. На металлах кислород сорбируется очень быстро с последующим более медленным проникновением в приповерхностный слой. Кислород сорбируется на контакте без диссоциации или с диссоциацией молекулы. Причём металл поставляет требуемые электроны и переводит адсорбированный кислород в состояние ион-радикала» [16].

«Углеводороды сорбируются на металлах сравнительно слабо и обратимо. Прочнее они сорбируются на оксидных катализаторах, причём электроны, необходимые для образования связей, поставляются молекулой олефина, которая переходит в состояние хемосорбированного ион-радикала.

Ион металла при этом восстанавливается в одной из низших валентных форм. В результате совместного действия кислорода, ионы металлов часто находятся в разных валентных состояниях. В слое катализатора в зависимости от состава реакционной смеси и условий реакции устанавливается динамическое равновесие:



Из этих трёх форм оксид меди (I) является специфическим, селективно действующим катализатором окисления пропана в акролеин. Оксид меди (II) оказывает каталитическое действие на реакцию полного окисления пропана в CO_2 , а металлическая медь неактивна.

При избытке кислорода по отношению к пропану концентрация Cu_2O в катализаторе может достигать 70%, что положительно сказывается на выходе акролеина» [11].

1.5 Методы получения акролеина

«Промышленно реализованы три метода синтеза акролеина:

- из тетрагидрофурфурилового спирта;
- из формальдегида и ацетальдегида;
- из пропилена.

Процесс синтеза акролеина из тетрагидрофурфурилового спирта включает две основные стадии: дегидратацию с образованием тетрагидрофурфурилена и последующее декарбоксилирование тетрагидрофурфурилена до акролеина. Схема процесса приведена на рисунке 1.

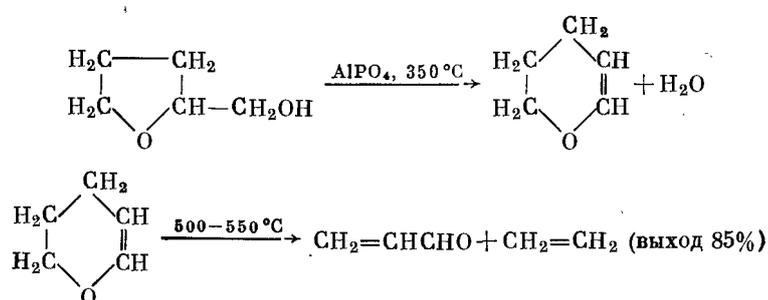


Рисунок 1 – Механизм реакций получения акролеина из тетрагидрофурфурилового спирта

На первом этапе тетрагидрофурфуриловый спирт дегидратируется до «тетрагидрофурфурилена» [2].

Для осуществления этой реакции используются кислотные катализаторы, такие как серная кислота, фосфорная кислота, или твердые кислотные катализаторы (например, цеолиты). Реакция проводится при температуре в диапазоне 150-200°C, что обеспечивает эффективное удаление воды и образование тетрагидрофурфурилена.

На втором этапе тетрагидрофурфурилен подвергается декарбоксилированию, в результате чего образуется акролеин.

Для проведения декарбоксилирования также могут применяться различные катализаторы, включая как кислоты, так и основания. Чаще всего используют гомогенные катализаторы на основе минеральных кислот или

металлических соединений. Реакция протекает при высоких температурах, обычно в диапазоне 300-400°C.

Синтез акролеина из формальдегида и ацетальдегида основан на конденсации формальдегида с ацетальдегидом, с последующим дегидратационным процессом.

На первом этапе синтеза происходит реакция формальдегида с ацетальдегидом. Конденсация этих двух альдегидов приводит к образованию 3-гидроксипропаналь по уравнению:



Эта реакция обычно катализируется основными или кислотными катализаторами. В промышленности часто используются катализаторы на основе щелочных металлов, такие как гидроксид натрия или гидроксид калия. Реакция проводится при умеренной температуре (около 50-100°C), чтобы обеспечить максимальный выход промежуточного продукта.

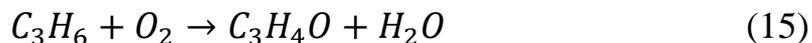
На втором этапе 3-гидроксипропаналь дегидратируется до акролеина. Эта стадия реакции протекает следующим образом:



Для дегидратации используются кислотные катализаторы, такие как серная кислота, фосфорная кислота, или твердые кислоты (например, цеолиты). Реакция проводится при повышенной температуре, обычно в диапазоне 150-200°C.

Синтез акролеина из пропилена одностадийным методом осуществляется путем окислительного дегидрирования пропилена. Этот процесс основан на превращении пропилена в акролеин при наличии кислорода и подходящего катализатора.

На этапе реакции пропилен взаимодействует с кислородом в присутствии катализатора, что приводит к образованию акролеина и воды по уравнению:



В качестве катализаторов для этой реакции могут использоваться различные соединения, такие как фосфорная кислота (H_3PO_4), ванадийсодержащие соединения (например, ванадий-пентоксид) или молибденсодержащие соединения. Катализаторы обеспечивают активацию молекул пропилена и кислорода, ускоряя процесс реакции.

«Из-за применения дорогостоящего сырья, серной кислоты и образования сульфата аммония, в настоящее время широко используется только метод прямого окисления пропана» [6].

Исходя из информации, рассмотренной в разделе можно сделать следующие выводы. Пропановая фракция переработки нефтяного попутного газа может служить источником пропана для осуществления синтеза акролеина. Разработаны каталитические системы, позволяющие произвести этот синтез прямым окислительным дегидрированием. Метод промышленно не освоен, но является перспективным, ввиду дешевизны сырья.

2 Технологическая часть

При разработке химико-технологического процесса определяющим является эффективность работы реакторного блока. От параметров его работы зависят принципы устройства и аппаратное оформление стадий очистки сырья и выделения продукта, что формирует технико-экономические показатели, достигаемые при реализации той или иной технологической схемы.

Устройство реактора в свою очередь зависит от параметров реализуемого технологического процесса и используемой каталитической системы.

2.1 Выбор каталитической системы

В гетерогенном катализе теория подбора должна позволять:

-исходя из данных по химическому строению и физическим свойствам исходных веществ, предвидеть свойства исходных веществ (систем), способных каталитически вызывать определённые (в том числе новые, ещё неосуществлённые) реакции исходных веществ;

-помочь найти среди известных твёрдых систем требующиеся для этого катализаторы и указать наиболее перспективные объекты направленного синтеза катализаторов и каталитических систем, даже в том случае, когда такие системы отсутствуют среди известных катализаторов.

Пока существующие теории не дают оснований для такой радикальной постановки вопроса, но в работах по теории подбора наблюдается тенденция к учёту новых механизмов катализа и к максимальной конкретизации моделей и закономерностей. При этом внимание сосредоточено на подборе однофункциональных катализаторов для сравнительно простых процессов, в которых сопряжение и морфология не играют ведущей роли.

Катализаторы этого направления превращения пропана можно разделить на две группы:

- Катализаторы окислительного аммонолиза пропана в акрилонитрил;
- Катализаторы окисления пропана в акролеин или акриловую кислоту.

Эти две группы различаются тем, что в первом случае окисление проводится в присутствии аммиака, а во втором без него. Использование аммиака в качестве стехиометрического реагента в химической реакции окисления пропана оказывает влияние на механизм реакции, но стоит отметить, что многие катализаторы окислительного аммонолиза в отсутствие NH_3 окисляют пропан в акролеин и акриловую кислоту.

2.1.1 Катализаторы окислительного аммонолиза пропана

Окислительный аммонолиз пропана в акрилонитрил описывается уравнением реакции:



«Акрилонитрил является важным продуктом основного органического синтеза и широко используется в промышленности для получения полиакрилонитрила, бутадиен-нитрильных каучуков, АБС-пластика и других сополимеров. В настоящее время более 90% всего мирового производства акрилонитрила осуществляется окислительным аммонолизом пропилена.

Для получения акрилонитрила окислительным аммонолизом пропилена наряду с многокомпонентными оксидными катализаторами на основе молибдена применяются и сурьмасодержащие катализаторы. В основном это железосурьмяные катализаторы, бинарные и промотированные добавками различных элементов» [18].

«С начала 70-х годов прошлого столетия опубликовано значительное количество патентов и научных статей, посвященных разработке процесса окислительного аммонолиза пропана. Фирмой MONSANTO заявлены оксидные U-Sb катализаторы, бинарные и модифицированные добавками различных переходных элементов, на которых при температуре 500-550 °С и в присутствии газофазных промоторов выход акрилонитрила составляет около

30%. Позднее ВР/СОННО были заявлены $VSb_xMe_yO_z$ катализаторы, где Me-добавки W, Te, Nb, Sn, Bi, Al и Ti. Максимальный выход акрилонитрила на этих катализаторах при 450-490°C и без использования газофазных промоторов составляет 10-20%, а с рециклом около 35-39%. Известны также Sn-Sb-O и Sn-V-Sb-O катализаторы, выход на которых с рециклом составляет 35-38%» [8].

«Среди оксидных систем на основе сурьмы большое внимание исследователей уделяется изучению бинарных Sb-V-O и тройных Sb-V-W-O катализаторов, массивных и нанесенных на оксид алюминия» [9].

Таблица - 3. Катализаторы окислительного аммонолиза пропана.

Катализатор	T, K	x, %	S, %	y, %
Sn-Sb-O/SiO ₂	823	49,5	19,8	9,8
Sb-W-O/SiO ₂	773	70	50	35
U-Sb-W-O/SiO ₂	823	60	49,3	29,6
Ga-Sb-Ni-P-Re-O	823	40	55,8	22,3
Ga-Sb-Ni-P-Mo-O	823	85,4	50,4	43
Ga-Sb-Ni-P-W-O/ SiO ₂	823	90,4	60,7	54,9
V-Sb-Al-O	753	60	35	21
V-Sb-W-Al-O	753	60	47	28,2

Значительную активность в реакции окислительного аммонолиза пропана проявляет Ga-Sb-O система с различными модифицирующими добавками [7]. На сложном Ga-Sb-Ni-P-W-O/ SiO₂ катализаторе с применением этилбромида (C₂H₅Br) в качестве газофазного промотора достигнут выход акрилонитрила 54,9% при конверсии пропана 90,4%.

2.1.2 Катализаторы окисления пропана в акролеин (акриловую кислоту)

В работе [10] исследован оксидный вольфрам-сурьмяный оксидный катализатор W-Sb-O в процессе парциального окисления C_3H_8 . Из результатов работы видно, что недостаточная активность катализатора привела к необходимости проводить реакцию при высоких температурах (600-650 °C), что привело к высоким выходам продукта термического крекинга – этилена (C_2H_4).

«В последние годы интенсивно развиваются работы по синтезу и изучению многокомпонентных Mo-V-M₁-M₂-O систем, где M₁ –Nb, M₁ –Nb, M₂ –Sb, M₁ –Te, M₁ –Nb, M₂ –Te, M₁ –Al, Ga, Bi, Sb. В цитируемой литературе предполагают, что системы такого типа являются перспективными для процессов парциального окисления парафинов» [7].

Данные по окислению пропана на данных каталитических системах представлены в таблице 4.

Таблица - 4. Катализаторы окисления пропана в акриловую кислоту (акролеин).

Катализаторы	T, К	x, %	S, %	y, %
W-Sb-O	923	55,2	36,0*	20,1*
Mo ₁ V _{0,3} Te _{0,23} Nb _{0,12} O _x	623	27,2	64,7	17,6
Mo ₁ V _{0,26} Te _{0,09} Nb _{0,14} O _x	613	18	69	12,4
Mo ₁ V _{0,3} Sb _{0,25} Nb _{0,08} O _x	673	11,4	54	6,2
Mo ₁ V _{0,3} Te _{0,23} Nb _{0,125} Ni _{0,005} O _x	628	62,2	74,4	46,3

Во второй половине прошлого века было опубликовано множество работ по научным основам предвидения каталитического действия веществ, но единой теории подбора катализаторов пока не существует. В большей мере это относится к относительно малоизученному процессу парциального окисления алканов. Селективные катализаторы парциального окисления алканов,

согласно Ф. Трифиро, должны иметь полифункциональные характеристики, обусловленные участием в реакции не только исходных веществ, но и многочисленных промежуточных веществ. Катализатор должен обладать активными центрами для разных стадий сложной реакции.

Желательна достаточно прочная адсорбция исходных и промежуточных веществ и, наоборот, слабая адсорбция продуктов реакции, обеспечивающая их десорбцию в газовую фазу для исключения их дальнейшего превращения на поверхности катализатора. Стабильность продукта должна быть высокой во избежание термического превращения его в газовой фазе в условиях высокой температуры процессов окисления. Особенно важно избежать десорбции промежуточных олефинов, чтобы они успели на поверхности превратиться в кислородсодержащие соединения.

«Наиболее изученным и единственным, осуществленным в промышленности, процессом парциального окисления легких алканов является процесс окисления *n*-бутана в малеиновый ангидрид. Катализатором этого процесса является пирофосфат ванадила $(VO)_2P_2O_7$. Его селективность при получении малеинового ангидрида превышает 65%, а выход 35-40% при 350-420 °С. Характерным свойством $(VO)_2P_2O_7$ является отсутствие промежуточных между бутаном и малеиновым ангидридом продуктов, выделяющихся в газовую фазу. В тех же условиях окисление бутилена на $(VO)_2P_2O_7$ протекает со значительно меньшей селективностью – всего 17%, кроме малеинового ангидрида из бутилена образуются кротоновый альдегид, фуран, фумаровый ангидрид» [9].

«Согласно Ф. Трифиро, полифункциональные свойства пирофосфата ванадила $(VO)_2P_2O_7$ в окислении *n*-бутана и в других реакциях сводятся к следующим функциям:

- Катализатор имеет центры окислительного дегидрирования алканов, которые проявляются в окислении циклогексана в бензол, *n*-алканов в олефины и диены, хотя он и не является оптимальным катализатором окислительного дегидрирования;

- Содержит центры высокоселективного аллильного окисления. По этой причине при окислении алканов на $(VO)_2P_2O_7$ почти не образуются олефины. Десорбция олефинов процесс замедленный и они, не десорбируясь, превращаются в кислородсодержащие продукты;
- Может внедрять кислород в субстраты, богатые электронами, например O^{2-} в диены. При этом образуется гетероциклическое соединение;
- Содержит кислотные центры, которые играют важную роль в десорбции кислых продуктов окисления (ангидрида малеиновой кислоты);
- Облегчает бимолекулярные реакции конденсации, создавая специальную геометрию центров адсорбции молекул;
- Важным параметром является окислительное состояние ванадия в условиях реакции, то есть соотношение V^{4+}/V^{5+} в катализаторе. Так на перекисленной поверхности могут происходить дальнейшие превращения целевых продуктов (вплоть до глубокого окисления до CO_2 и H_2O), а при перевосстановлении поверхности происходит сокращение количества реакционноспособного кислорода. Степень окисления зависит от условий реакции и природы образующихся фаз катализатора.

Основываясь на этих свойствах, и надо искать новые катализаторы окисления алканов» [11].

Анализ литературных и патентных данных, а также на перечисленные выше свойства, какими должен обладать катализатор парциального окисления алканов, позволяют предположить, что перспективным катализатором в данном процессе является оксидная Sb-V-W система.

Эта система обладает функцией окислительного дегидрирования (функция 1 из приведенного выше списка), так как V-Sb-O катализатор проявляет активность в реакции окислительного дегидрирования пропана в пропилен (см. табл. 2), а при проведении окислительного аммонолиза на катализаторах Sb-V-W-O и V-Sb-O в продуктах всегда присутствует пропилен [9]. Эта система, по-видимому, содержит центры аллильного окисления (скорее всего, недостаточно селективные) (функция 2), так как W-Sb-O катализатор

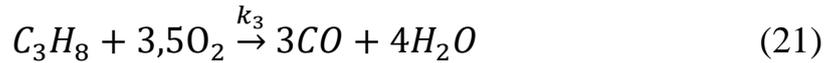
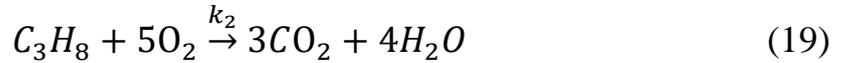
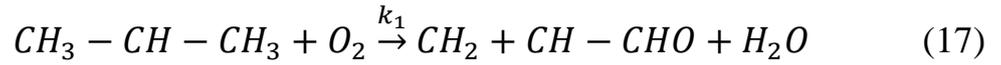
является активным в реакции окисления пропана в акролеин (табл. 6), а Sb-V-W-O и V-Sb-O катализаторы активны в реакции окислительного аммонолиза пропана. Соответствие Sb-V-W-O другим функциям, предъявляемым к катализаторам селективного окисления алканов, требует дальнейшего исследования.

2.2 Обоснование выбора оптимальных условий процесса синтеза

«Кинетические уравнения, полученные при исследовании конкретного химического процесса используют для выбора оптимальных условий его реализации, то есть выбора типа реакторов, температуры, начальных концентраций и мольного соотношения реагентов, степени конверсии и т.д. Обычно руководствуются двумя главными показателями: удельной производительностью реактора и селективностью процесса. Однако ни один из них отдельно не может служить критерием для окончательного выбора одного варианта проведения процесса. Таковыми являются ещё и экономические показатели, а именно минимум себестоимости продукта, максимум прибыли при его производстве или минимум удельных приведенных затрат. Но оптимизация по последним критериям представляет сложную задачу, поэтому определять оптимальный режим синтеза акролеина будем с точки зрения интегральной селективности целевого продукта по исходному ключевому реагенту (Φ_B^A) и максимальной удельной производительности (G_B). При выборе реактора предпочтения отдаём реактору идеального вытеснения, т.к. он обладает большей производительностью, чем реактор полного смешения. Кроме того в реакторах идеального вытеснения достигается более высокая степень конверсии» [12].

2.2.1 Связь селективности с кинетикой

Процесс окисления пропана в акролеин представляет собой систему параллельных реакций:



Для облегчения расчетов выпишем значения следующих величин: скорости реакций, константы скорости:

$$r_B = r_1 = k_1 \cdot C_A^{0.7} \cdot C_D^{0.7}; \quad k_1 = \exp \cdot (7,65 - 60200/RT)$$

$$r_C = r_2 = k_2 \cdot C_A \cdot C_D^{0.1} \cdot C_Y^{0.15}; \quad k_2 = \exp \cdot (17,3 - 106300/RT)$$

$$r_E = r_3 = k_3 \cdot C_A^{0.7} \cdot C_D^{0.7} \cdot C_Y^{0.2}; \quad k_3 = \exp \cdot (10,5 - 73000/RT)$$

$$\text{где } R=8,3144 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$$

Пропан образует с воздухом взрывоопасные смеси, поэтому применяют начальную концентрацию пропана в воздухе меньше нижнего предела взрываемости $C_A=1,9\%$ (мол).

Дифференциальная селективность для реактора полного смешения

$$\Phi_B^A = \frac{r_B}{\frac{v_B \cdot r_A}{v_A}} = \frac{r_1}{r_1 + r_2 + r_3} = \frac{1}{1 + \frac{r_2}{r_1} + \frac{r_3}{r_1}} = \frac{1}{1 + \frac{k_2 \cdot C_A \cdot C_Y^{0.15} \cdot C_D^{0.1}}{k_1 \cdot C_A^{0.7} \cdot C_D^{0.7}} + \frac{k_3 \cdot C_A^{0.7} \cdot C_Y^{0.2} \cdot C_D^{0.7}}{k_1 \cdot C_A^{0.7} \cdot C_D^{0.7}}} = \frac{1}{1 + \frac{k_2}{k_1} \cdot C_A^{0.3} \cdot C_Y^{0.15} \cdot C_D^{-0.6} + \frac{r_3}{r_1} \cdot C_Y^{0.2}} \quad (23)$$

Φ_B^A - дифференциальная селективность.

$$r_A = r_1 + r_2 + r_3 \quad (24)$$

Т.к. получение акролеина является газофазным процессом, то коэффициент изменения объёма зависит от начального и конечного числа молей смеси:

$$\varepsilon = \frac{\sum n_{i,\text{нач}} - \sum n_{i,\text{кон}}}{\sum n_{i,\text{кон}}} = \frac{14 - 11,5}{11,5} = 0,22$$

где ε – коэффициент изменения объёма

Концентрации компонентов, участвующих в реакциях с учётом коэффициента изменения объёма:

$$C_A = \frac{C_{A_0}}{1 + \varepsilon X_A} \cdot (1 - X_A) \quad (25)$$

$$C_Y = \frac{1}{1 + \varepsilon X_A} \cdot (C_{Y_0} - \frac{v_Y}{v_A} \cdot C_B - \frac{v_Y}{v_A} \cdot C_C - \frac{v_Y}{v_A} \cdot C_E) \quad (26)$$

$$C_{Y_0} = C_{A_0} \cdot \beta \quad (27)$$

$$C_B = C_{A_0} \cdot X_A \cdot \Phi_B^A \quad (28)$$

$$C_C = C_{A_0} \cdot X_A \cdot \Phi_C^A; C_E = C_{A_0} \cdot X_A \cdot \Phi_E^A \quad (29)$$

$$C_Y = \frac{1}{1 + \varepsilon X_A} \cdot (C_{A_0} \cdot \beta - C_{A_0} \cdot X_A \cdot \Phi_B^A - 4,5 \cdot C_{A_0} \cdot X_A \cdot \Phi_C^A - 3 \cdot C_{A_0} \cdot$$

$$X_A \cdot \Phi_E^A) = \frac{C_{A_0}}{1 + \varepsilon X_A} \cdot (\beta - X_A \cdot \Phi_B^A - 4,5 \cdot X_A \cdot \Phi_C^A - 3 \cdot X_A \cdot \Phi_E^A) (*) \quad (30)$$

$$\Phi_E^A = \frac{r_B}{\frac{v_E}{v_A} \cdot (r_B + r_C + r_E)} = \frac{r_E/r_B}{3 \cdot (1 + \frac{r_C}{r_B} + \frac{r_E}{r_B})} = \frac{r_E}{3 \cdot r_B} \cdot \left(\frac{1}{1 + \frac{r_C}{r_B} + \frac{r_E}{r_B}} \right) = \frac{r_E}{3 \cdot r_B} \cdot \left(\frac{r_B}{r_B + r_C + r_E} \right) = \frac{r_E}{3 \cdot r_B} \cdot$$

$$\Phi_B^A \quad (31)$$

$$\Phi_C^A = 1 - \Phi_B^A - \Phi_E^A \quad (32)$$

Подставим Φ_C^A и Φ_E^A в уравнение:

$$C_Y = \frac{C_{A_0}}{1+\varepsilon X_A} \cdot \left(\beta - 4,5X_A - 4,5 \cdot X_A \cdot \Phi_B^A - 1,5 \cdot X_A \cdot \Phi_B^A \cdot \frac{r_E}{3 \cdot r_B} \right) =$$

$$\frac{C_{A_0}}{1+\varepsilon X_A} \cdot \left(\beta - 4,5X_A - 4,5 \cdot X_A \cdot \Phi_B^A - 1,5 \cdot X_A \cdot \Phi_B^A \cdot \frac{k_3}{3 \cdot k_1} \cdot C_{A_0}^{0,2} \right) \quad (33)$$

$$C_D = \frac{1}{1+\varepsilon X_A} \cdot (C_{D_1} + C_{D_2} + C_{D_3}) \quad (34)$$

$$C_{D_1} = C_{A_0} \cdot X_A \cdot \Phi_B^A; \quad (35)$$

$$C_{D_2} = 3 \cdot C_{A_0} \cdot X_A \cdot \Phi_C^A \quad (36)$$

$$C_{D_3} = 3 \cdot C_{A_0} \cdot X_A \cdot \Phi_E^A \quad (37)$$

$$C_D = \frac{1}{1+\varepsilon X_A} \cdot (C_{A_0} \cdot X_A \cdot \Phi_B^A + 3 \cdot C_{A_0} \cdot X_A \cdot \Phi_C^A + 3 \cdot C_{A_0} \cdot X_A \cdot \Phi_E^A) =$$

$$\frac{C_{A_0}}{1+\varepsilon X_A} \cdot (X_A \cdot \Phi_B^A + 3 \cdot X_A \cdot \Phi_C^A + 3 \cdot X_A \cdot \Phi_E^A) \quad (38)$$

$$\Phi_E^A = 1 - \Phi_B^A - \Phi_C^A \quad (39)$$

$$C_D = \frac{C_{A_0}}{1+\varepsilon X_A} \cdot (X_A \cdot \Phi_B^A + 3 \cdot X_A \cdot \Phi_C^A + 3 \cdot X_A \cdot (1 - \Phi_B^A - \Phi_C^A)) = \frac{C_{A_0}}{1+\varepsilon X_A} \cdot$$

$$(X_A \cdot \Phi_B^A + 3 \cdot X_A \cdot \Phi_C^A + 3 \cdot X_A - 3 \cdot X_A \cdot \Phi_B^A - 3 \cdot X_A \cdot \Phi_C^A) = \frac{C_{A_0} \cdot X_A}{1+\varepsilon X_A} \cdot$$

$$(3 - 2 \cdot \Phi_B^A) \quad (40)$$

где X_A – степень превращения пропана

β – мольное соотношение реагентов

Подставляем значения C_A , C_Y , C_D в уравнении:

$$\begin{aligned}
\Phi_B^A &= \frac{1}{1 + \frac{k_2}{k_1} \cdot C_A^{0.3} \cdot C_Y^{0.15} \cdot C_D^{0.6} + \frac{k_3}{k_1} \cdot C_Y^{0.2}} \\
&= 1/1 + \frac{k_2}{k_1} \cdot \left[\frac{C_{A_0}}{1 + \varepsilon X_A} \cdot (1 - X_A) \right]^{0.2} \\
&\cdot \left[\frac{C_{A_0}}{1 + \varepsilon X_A} \right. \\
&\cdot \left. \left(\beta - 4,5X_A + 4,5 \cdot X_A \cdot \Phi_B^A + 1,5 \cdot X_A \cdot \Phi_B^A \cdot \frac{k_3}{3 \cdot k_1} \cdot C_{A_0}^{0.2} \right) \right]^{0.15} \\
&\cdot \frac{C_{A_0} \cdot X_A}{1 + \varepsilon X_A} \cdot (3 - 2 \cdot \Phi_B^A)^{-0.6} + \frac{k_2}{k_1} \\
&\cdot \left[\beta - 4,5X_A + 4,5 \cdot X_A \cdot \Phi_B^A + 1,5 \cdot X_A \cdot \Phi_B^A \cdot \frac{k_3}{3 \cdot k_1} \cdot C_{A_0}^{0.2} \right]^{0.2}
\end{aligned}$$

Интегральная селективность для реактора идеального вытеснения:

$$\Phi_B^A = \frac{1}{X_A} \int_0^{X_A} \Phi_B^A dX_A \quad (41)$$

Таким образом мы показываем связь селективности с кинетикой

2.2.2 Определение удельной производительности реактора

Для определения удельной производительности реактора записываем уравнение скорости превращения реагента А (пропана).

$$\begin{aligned}
r_A = r_1 + r_2 + r_3 = r_B + r_C + r_E &= k_1 \cdot k_1 \cdot C_A^{0.7} \cdot C_D^{0.7} + k_2 \cdot C_A \cdot C_Y^{0.15} \cdot \\
&C_D^{0.1} + k_3 \cdot C_A^{0.7} \cdot C_Y^{0.2} \cdot C_D^{0.7} \quad (42)
\end{aligned}$$

где $C_A = \frac{C_{A_0}}{1 + \varepsilon X_A} \cdot (1 - X_A)$

$$\begin{aligned}
C_Y &= \frac{C_{A_0}}{1 + \varepsilon X_A} \cdot \left(\beta - 4,5X_A + 4,5 \cdot X_A \cdot \Phi_B^A + 1,5 \cdot X_A \cdot \Phi_B^A \cdot \frac{k_3}{3 \cdot k_1} \cdot C_{A_0}^{0.2} \right) \\
C_D &= \frac{C_{A_0} \cdot X_A}{1 + \varepsilon X_A} \cdot (3 - 2 \cdot \Phi_B^A) \quad (43)
\end{aligned}$$

результате получим:

$$\begin{aligned}
 r_A = & k_1 \cdot \left[\frac{C_{A_0}}{1 + \varepsilon X_A} \cdot (1 - X_A) \right]^{0.7} \cdot \left[\frac{C_{A_0} \cdot X_A}{1 + \varepsilon X_A} \cdot (3 - 2 \cdot \Phi_B^A) \right]^{0.7} + k_2 \\
 & \cdot \left[\frac{C_{A_0}}{1 + \varepsilon X_A} \cdot (1 - X_A) \right] \\
 & \cdot \left[\frac{C_{A_0}}{1 + \varepsilon X_A} \right. \\
 & \cdot \left. \left(\beta - 4,5X_A + 4,5 \cdot X_A \cdot \Phi_B^A + 1,5 \cdot X_A \cdot \Phi_B^A \cdot \frac{k_3}{3 \cdot k_1} \cdot C_{A_0}^{0.2} \right) \right]^{0.15} \\
 & \cdot \left[\frac{C_{A_0} \cdot X_A}{1 + \varepsilon X_A} \cdot (3 - 2 \cdot \Phi_B^A) \right]^{0.1} + k_3 \cdot \left[\frac{C_{A_0}}{1 + \varepsilon X_A} \cdot (1 - X_A) \right]^{0.7} \cdot \\
 & \cdot \left[\frac{C_{A_0}}{1 + \varepsilon X_A} \cdot \left(\beta - 4,5X_A + 4,5 \cdot X_A \cdot \Phi_B^A + 1,5 \cdot X_A \cdot \Phi_B^A \cdot \frac{k_3}{3 \cdot k_1} \cdot C_{A_0}^{0.2} \right) \right] \\
 & \cdot \left[\frac{C_{A_0} \cdot X_A}{1 + \varepsilon X_A} \cdot (3 - 2 \cdot \Phi_B^A) \right]
 \end{aligned}$$

Удельная производительность РИВ:

$$G_B = \frac{C_{A_0} \cdot X_A \cdot \Phi_B^A}{t_{РИВ}} \quad (44)$$

где $t_{РИВ}$ – время пребывания в реакторе идеального вытеснения, с.

$$t_{РИВ} = C_{A_0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{|r_A|}; \quad r_A = r_B + r_C + r_E \quad (45)$$

«Мольную концентрацию C_{A_0} рассчитываем из уравнения состояния идеального газа:

$$C_{A_0} = \frac{P \cdot X_A}{R \cdot T} \quad (46)$$

где: P – общее давление;

X_A – мольная доля компонента А;

T – температура, К;

R – универсальная газовая постоянная

Пропан образует с воздухом взрывоопасные смеси. Верхний предел взрываемости – 31% об., нижний – 2,8 % об., поэтому применяют начальную концентрацию пропана в воздухе меньше нижнего предела взрываемости $C_A=1,9\%$ (мол).

Для этого берём 1,9 объёма пропана и добавляем к нему 98,1 объёма воздуха (всего 100%).

Состав воздуха, %(мол.): $N_2 - 79$; $O_2 - 21$, тогда в добавленном воздухе кислорода:

$$\frac{21}{100} \cdot 98,1 = 20,6\%;$$

Азота:

$$\frac{79}{100} \cdot 98,1 = 77,5\%;$$

Следовательно, в начальной газовой смеси содержится:

$$C_{C_3H_8} - 1,9\%; O_2 - 20,6\%; N_2 - 77,5\%.$$

Т.к. энергия активации основной реакции меньше, чем побочных, селективность будет увеличиваться с уменьшением температуры. Поэтому принимаем температуру 653К. определяем исходные концентрации пропана и кислорода» [19].

$$C_{C_3H_8,0} = \frac{1 \cdot 0,019}{653 \cdot 0,08206} = 0,000354 \frac{\text{моль}}{\text{л}}; C_{O_2,0} = \frac{1 \cdot 0,206}{653 \cdot 0,08206} = 0,000384 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$$

$$\text{Определим мольное соотношение } \beta = \frac{C_{O_2,0}}{C_{C_3H_8,0}} = \frac{0,000384}{0,000354} = 10,860$$

На основании полученных данных оптимальными условиями процесса окисления пропана в акролеин являются:

Температура $T = 653\text{K}$

Мольное соотношение реагентов $\beta = 10,860$

Интегральная селективность $\Phi_B^A = 0,7004$

Удельная производительность $G_B = 3,640 \cdot 10^{-7}$

Степень превращения $X_A = 0,90$

Время пребывания $\tau = 4,4 \text{ с}$

2.3 Разработка технологической схемы процесса

«Технологическая схема процесса помимо стадии синтеза, где происходит непосредственное химическое взаимодействие сырьевых компонентов должна включать стадии подготовки сырья, выделения продукта и утилизации отходов. Принципиальная технологическая схема предлагаемого процесса представлена на рисунке 2.

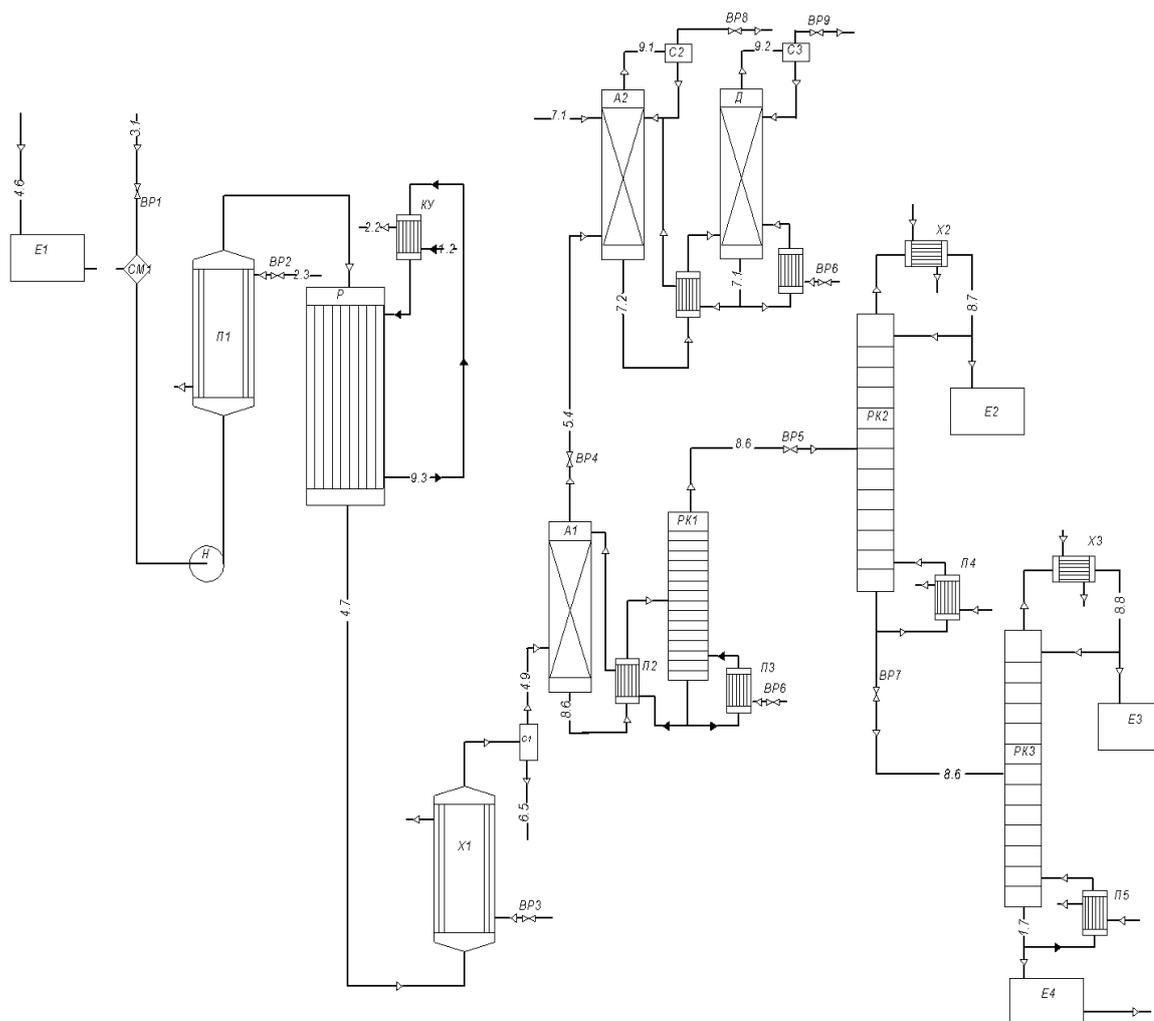


Рисунок 2 – Принципиальная технологическая схема

Пропан из ёмкости E1 смешивается с воздухом в смесителе 1 CM1 и газодувкой Н-1 подаётся в подогреватель П1, в котором реакционная смесь подогревается до 380°С греющим паром. Из подогревателя П1 реакционная смесь поступает в реактор Р, где на катализаторе происходит окисление пропана в акролеин. Выделяющееся тепло реакции снимается циркулирующим высокотемпературным теплоносителем (кремнийорганическая жидкость тетра-м-крезоксисилан). ТСК циркулирует через котёл-утилизатор КУ, в котором используется для выработки пара» [19].

«После реактора реакционная смесь поступает в холодильник X1, охлаждаемый водой. Для отделения акролеина от реакционной смеси смесь

подаётся в абсорбер А1, орошаемый водой. Акролеин хорошо растворяется в воде. Водный раствор акролеина, выходящий с нижней части абсорбера А1, направляется на предварительную ректификацию в ректификационную колонну РК1. Выходящие с верха абсорбера А1 реакционные газы, содержащие непрореагировавший пропан, кислород, а также оксид и диоксид углерода, азот, направляются на дальнейшую очистку в абсорбер А2. В ректификационной колонне РК1 акролеин и другие продукты окисления отделяются от промывной воды. Вода, вытекающая из низа ректификационной колонны РК1, направляется на орошение абсорбера А1. Акролеин и другие продукты окисления отводятся сверху ректификационной колонны РК1 и направляются на ректификацию в ректификационную колонну РК2, где происходит отделение от акролеина побочных продуктов окисления (ацетальдегид). Сверху колонны РК2 отбирается ацетальдегид, собирается в ёмкость Е2 и затем отгружается потребителям. С низа колонны РК2 отбирается акролеин-сырец, который направляется на окончательную ректификацию в ректификационную колонну РК3. С верха колонны РК3 отбирается товарный акролеин, который собирается в ёмкости Е3 и по мере накопления отгружается потребителю. С низа колонны РК3 отбирается кубовые остатки, которые собираются в ёмкости Е4 и затем направляются на обезвреживание. В абсорбере А2 реакционные газы, поступающие из абсорбера А1, очищаются от CO_2 . Для этого в верх абсорбера подаётся поташ. Поташ вступает в реакцию с CO_2 с образованием гидрокарбоната калия» [13].

«Очищенные от CO_2 реакционные газы с верха абсорбера А2 направляются в цех обезвреживания отходов, где используются при сжигании органосодержащих промстоков. С низа колонны отбирается гидрокарбонат калия, который поступает в десорбер Д, где из него выделяется CO_2 . Выделившийся в десорбере CO_2 направляется в цех получения углекислоты. Стекающий с низа десорбера гидрокарбонат калия снова направляется на орошение абсорбера А2.

Полученная на стадии синтеза реакционная смесь представляет собой смесь газообразных исходных компонентов (пропан, кислород, азот) и продуктов реакции (акролеина, CO_2 , H_2O , CO , ацетальдегида). Разработка схемы разделения продуктов синтеза должна проводиться с учетом физико-химических свойств компонентов» [3].

«Из всех компонентов реакционной смеси только акролеин, ацетальдегид и вода в обычных условиях являются жидкими и при этом хорошо растворяются в воде. Поэтому на первой стадии разделения реакционная смесь подается в абсорбер А1, орошаемый водой. В абсорбере от реакционной смеси отделяется акролеин, ацетальдегид и вода, которые в виде раствора в воде отводятся с низа абсорбера А1. Сверху абсорбера отбирается газовая часть реакционной смеси: пропан, кислород, CO_2 , CO , N_2 . Т.к. жидкие продукты окисления имеют различные температуры кипения (вода – 100°C , акролеин – $52,69^\circ\text{C}$, ацетальдегид – $20,6^\circ\text{C}$), то их легко разделить с помощью ректификации. Поэтому сначала реакционная смесь поступает на первую ректификационную колонну РК1, где происходит отделение воды от акролеина и ацетальдегида. Вода стекает с низа колонны РК1 и поступает на орошение в абсорбер А1. С верха колонны РК1 отбирается смесь акролеин-ацетальдегид. Для разделения акролеина и ацетальдегида смесь направляется на вторую ректификационную колонну РК2. С верха колонны отбирается ацетальдегид, собирается в емкость Е2 и по мере накопления отправляется потребителю. С низа колонны РК2 отбирается акролеин-сырец, который поступает на окончательную ректификацию в колонну РК3. С верха колонны отбирается товарный акролеин с содержанием 99,5 % основного вещества, который собирается в емкости Е3 и затем отгружается потребителю. С низа колонны РК3 стекает кубовый остаток, который накапливается в емкости Е4 и затем направляется в цех обезвреживания отходов» [5].

«Так в реакционной смеси содержится всего около 0,3% пропана, то на рециркуляцию реакционную смесь направлять нецелесообразно.

Реакционную смесь можно использовать в процессе обезвреживания органических отходов производства – как жидких, так и газообразных. Предварительно из реакционной смеси отделяем CO_2 и затем реакционные газы направляем в цех обезвреживания отходов. Отделение CO_2 от реакционной смеси производим с помощью поташа (K_2CO_3). Процесс основан на том, что карбонат калия взаимодействует с CO_2 и H_2O с образованием гидрокарбоната калия [31]:



При нагревании гидрокарбонат калия разлагается с выделением CO_2 (этот процесс лежит в основе десорбции). Поэтому реакционную смесь газов направляем в абсорбер А2, орошаемый поташом. С верха абсорбера отбирается реакционная смесь, очищенная от CO_2 . Снизу абсорбера отбирается гидрокарбонат калия, который направляется в десорбер, где происходит десорбция. С верха десорбера отбирается CO_2 , а снизу десорбера – регенерированный поташ, который снова направляется на орошение абсорбера А2» [4].

Итак, в разделе выбрана вольфрамowo-сурьмяная каталитическая система, определены условия течения процесса, разработана принципиальная технологическая схема.

3 Расчетная часть

3.1 Материальный баланс узла синтеза акролеина

Исходные данные для расчета:

- содержание акролеина в готовом продукте 99,5%
- пропан содержит 1,5% примесей
- потери акролеина по всем стадиям 8,0%
- производительность установки 28000 м³/год по товарному продукту.

В ходе синтеза протекают прямые и побочные реакции, описанные в первом разделе:

Процесс проводим в оптимальных условиях:

Температура $T=653$ К

Мольное соотношение реагентов $\beta = 10,80$

Интегральная селективность $\Phi_B^A = 0,7004$

$\Phi_C^A = 0,2136$

$\Phi_E^A = 0,086$

Удельная производительность $GB=3,640 \cdot 10^{-7}$

Степень превращения $x_a=0,9$

Время пребывания $\tau=4,4$

Расчет ведем на 1 тонну товарного продукта.

Массу чистого акролеина в готовом продукте найдем по формуле

$$G_i = G \cdot x_i \quad (48)$$

Подставим значения в формулу

$$G_{акр.пр} = 1000 \cdot 0,995 = 995 \text{ кг/т}$$

Масса чистого акролеина с учетом потерь по всем стадиям находится по следующей формуле

$$G_{\text{акр.ч.}} = G_{\text{акр.нр}} \cdot \frac{100}{100 - \bar{x}_{\text{потерь}}} \quad (49)$$

Подставим значения в формулу

$$G_{\text{акр.ч.}} = 995 \cdot \frac{100}{100 - 8} = 1081,522 \text{ кг/т}$$

Таким образом, можно найти массу потерь акролеина по формуле

$$G_{\text{пот}} = G_{\text{акр.ч.}} - G_{\text{акр.нр}} \quad (50)$$

Подставим значения в формулу

$$G_{\text{пот}} = 1081,522 - 995 = 86,522 \text{ кг/т}$$

Масса пропана, пошедшего на основную реакцию найдем по формуле

$$G_{\text{проп.о.}} = G_{\text{акр.ч.}} \cdot \frac{M_{\text{проп}}}{M_{\text{акр}}} \quad (51)$$

Подставим значения в формулу

$$G_{\text{проп.о.}} = \frac{1081,522 \cdot 42}{56} = 811,142 \text{ кг/т}$$

Массу пропана, вступившего в реакцию, найдем по формуле

$$G_{\text{проп.р.}} = \frac{G_{\text{проп.о.}}}{\Phi_B^A} \quad (52)$$

Подставим значения в формулу

$$G_{\text{проп.р.}} = \frac{811,142}{0,7004} = 1158,112 \text{ кг/т}$$

Массу пропана, поданного в реактор, найдем по формуле

$$G_{\text{проп.вх}} = \frac{G_{\text{проп.}}}{x_a} \quad (53)$$

Подставим значения в формулу

$$G_{\text{проп.вх}} = \frac{1158,112}{0,9} = 1286,791 \text{ кг/т}$$

Массу пропана, пошедшего на побочное полное окисление, найдем по формуле

$$G_{\text{проп.п.о.}} = G_{\text{проп.}} \cdot \Phi_C^A \quad (54)$$

Подставим значения в формулу

$$G_{\text{проп.п.о.}} = 1158,112 \cdot 0,2136 = 247,372 \text{ кг/т}$$

Массу пропана, вступившего в реакцию частичного окисления до монооксида углерода и воды найдем по формуле:

$$G_{\text{проп.н.о.}} = G_{\text{проп.}} \cdot \Phi_E^A \quad (55)$$

Подставим значения в формулу

$$G_{\text{проп.н.о.}} = 1158,112 \cdot 0,086 = 99,579 \text{ кг/т}$$

Массу пропана не вступившего в реакции окисления найдем по формуле

$$G_{\text{проп.вых.}} = G_{\text{проп.вх}} - G_{\text{проп.р.}} \quad (56)$$

Подставим значения в формулу

$$G_{\text{проп.вых.}} = 1286,791 - 1158,112 = 128,679 \text{ кг/т}$$

Вычислим массу примесей по формуле

$$G_{\text{прим.вх}} = \frac{G_{\text{проп.вх}} \cdot x_{\text{прим}}}{1 - x_{\text{прим}}} \quad (57)$$

Подставим значения в формулу

$$G_{\text{прим.вх}} = \frac{1286,791 \cdot 0,015}{0,985} = 19,598 \text{ кг/т}$$

Тогда массу пропана технического найдем по формуле

$$G_{\text{проп.тех}} = G_{\text{проп.вх}} + G_{\text{прим.вх}} \quad (58)$$

Подставим значения в формулу

$$1286,791 + 19,598 = 1306,386 \text{ кг/т}$$

Массу получаемого диоксида углерода найдем по формуле

$$G_{CO_2} = G_{\text{проп.п.о.}} \cdot \frac{M_{CO_2} \cdot \gamma_{CO_2}}{M_{\text{проп}}} \quad (59)$$

Подставим значения в формулу

$$G_{CO_2} = \frac{247,372 \cdot 44 \cdot 3}{42} = 777,454 \text{ кг/т}$$

Массу монооксида углерода в продуктовой смеси найдем по формуле:

$$G_{CO} = G_{\text{проп.п.о.}} \cdot \frac{M_{CO} \cdot \gamma_{CO}}{M_{\text{проп}}} \quad (60)$$

Подставим значения в формулу

$$G_{CO} = \frac{99,579 \cdot 28 \cdot 3}{42} = 199,194 \text{ кг/т}$$

Суммарную массу получаемой воды найдем по формуле

$$G_{\Sigma H_2O} = \sum_{i=1}^n \frac{G_{\text{проп.}i} \cdot M_{H_2O} \cdot \gamma_{H_2O}}{M_{\text{проп}}} \quad (61)$$

$$\begin{aligned} G_{\Sigma H_2O} &= \frac{811,142 \cdot 18}{42} + \frac{247,372 \cdot 18 \cdot 3}{42} + \frac{99,579 \cdot 18 \cdot 3}{42} \\ &= 797,734 \text{ кг/т} \end{aligned}$$

Количество пропана, вошедшего в реактор, найдем по формуле

$$N_{\text{проп.вх}} = \frac{G_{\text{проп.вх}}}{M_{\text{проп}}} \quad (62)$$

Подставим значения в формулу

$$N_{\text{проп.вх}} = \frac{1286,791}{42} = 30,637 \text{ кмоль/т}$$

Количество кислорода, подаваемого в реактор, найдем по формуле

$$N_{\text{проп.вх}} = \beta \cdot N_{\text{проп.вх}} \quad (63)$$

Подставим значения в формулу

$$N_{O_2.\text{вх}} = 10,860 \cdot 30,637 = 330,879 \text{ кмоль/т}$$

Массу кислорода, подаваемого в реактор, найдем по формуле

$$G_{O_2.\text{вх}} = N_{O_2.\text{вх}} \cdot M_{O_2} \quad (64)$$

Подставим значения в формулу

$$G_{O_2.\text{вх}} = 330,879 \cdot 32 = 10588,128 \text{ кг/т}$$

Количество воздуха, подаваемого в реактор, найдем по формуле:

$$N_{\text{возд.вх}} = \frac{N_{O_2.\text{вх}}}{x_{O_2}} \quad (65)$$

Подставим значения в формулу

$$N_{\text{возд.вх}} = \frac{330,879}{0,21} = 1575,614 \text{ кмоль/т}$$

Количество азота, подаваемого в реактор, найдем по формуле:

$$N_{N_2} = N_{\text{возд.вх}} \cdot x_{N_2} \quad (66)$$

Подставим значения в формулу

$$N_{N_2\text{вх}} = 1575,614 \cdot 0,79 = 1244,735 \text{ кмоль/т}$$

Массу азота, подаваемого в реактор, найдем по формуле

$$G_{N_2\text{вх}} = N_{N_2} \cdot M_{N_2} \quad (67)$$

Подставим значения в формулу

$$G_{N_2\text{вх}} = 1244,735 \cdot 28 = 34852,588 \text{ кг/т}$$

Найдем массу воздуха, подаваемого в реактор по формуле

$$G_{\text{возд.вх}} = G_{N_2} + G_{O_2} \quad (68)$$

Подставим значения в формулу

$$G_{\text{возд.вх}} = 10588,128 + 34852,588 = 45440,716 \text{ кг/т}$$

Массу кислорода, пошедшего на основную реакцию, найдем по формуле:

$$G_{O_2.o.} = G_{\text{проп.о.}} \cdot \frac{M_{O_2}}{M_{\text{проп.}}} \quad (69)$$

Подставим значения в формулу

$$G_{O_2.o.} = \frac{811,142 \cdot 32}{42} = 618,013 \text{ кг/т}$$

Массу кислорода, пошедшего на окисление до диоксида углерода найдем по формуле

$$G_{O_2п.о.} = G_{\text{проп.п.о.}} \cdot \frac{M_{O_2} \cdot \gamma_{O_2}}{M_{\text{проп}}} \quad (70)$$

Подставим значения в формулу

$$G_{O_2п.о.} = \frac{247,372 \cdot 32 \cdot 4,5}{42} = 848,132 \text{ кг/т}$$

Массу кислорода, пошедшего на окисление до монооксида углерода, найдем по формуле

$$G_{O_2н.о.} = G_{\text{проп.н.о.}} \cdot \frac{M_{O_2} \cdot \gamma_{O_2}}{M_{\text{проп}}} \quad (71)$$

Подставим значения в формулу

$$G_{O_2н.о.} = \frac{99,597 \cdot 32 \cdot 3}{42} = 227,650 \text{ кг/т}$$

Найдем массу кислорода, вступившего в реакции по формуле

$$G_{\Sigma O_2p} = \sum_{i=1}^n G_{O_2i} \quad (72)$$

Подставим значения в формулу

$$G_{\Sigma O_2p} = 848,132 + 227,650 + 618,013 = 1693,795 \text{ кг/т}$$

Тогда масса непрореагировавшего кислорода может быть вычислена по формуле:

$$G_{O_2\text{ВЫХ}} = G_{O_2\text{ВХ}} - G_{\Sigma O_2p} \quad (73)$$

Подставим значения в формулу

$$G_{O_2\text{ВЫХ}} = 10588,128 - 1693,795 = 8894,333 \text{ кг/т}$$

На основании расчетных данных составим материальный баланс процесса в форме таблицы 5.

Таблица 5 – Материальный баланс узла синтеза акролеина

Приход			Расход		
Наименование	Расход, кг/т	Расход, кг/ч	Наименование	Расход, кг/т	Расход, кг/ч
пропановая фракция	1306	4549	Акролеин	1082	3766
- пропан	1287	4481	CO ₂	777	2707
- примеси	20	68	CO	199	694
воздух	45441	158225	Вода	794	2764
- кислород	10588	36868	Кислород	8894	30970
- азот	34853	121357	Азот	34853	121357
			Пропан	129	448
			Примеси	20	68
Итого:	46747	162773	Итого:	46747	162773

То есть, при переработке 4549кг/ч пропановой фракции, при помощи процесса окислительного дегидрирования, в акролеин нужно использовать 158225кг/ч воздуха и получить в результате 3766 кг/ч акролеина

3.2 Энергетический баланс узла синтеза акролеина

«Энергетический баланс любого аппарата может быть представлен в виде уравнения, связывающего приход и расход энергии процесса (аппарата). Этот баланс составляется на основе закона сохранения, в соответствии с которым в замкнутой системе сумма всех видов энергии постоянна. Обычно для химико-технологических процессов составляется тепловой баланс.

Уравнение этого баланса:

$$\sum Q_{\text{пр}} = \sum Q_{\text{расх}} \quad (74)$$

Применительно к тепловому балансу закон сохранения энергии формулируется следующим образом: приход теплоты в данном аппарате должен быть равен расходу теплоты в том же аппарате.

Схема тепловых потоков реактора синтеза акролеина приведена на рисунке 3

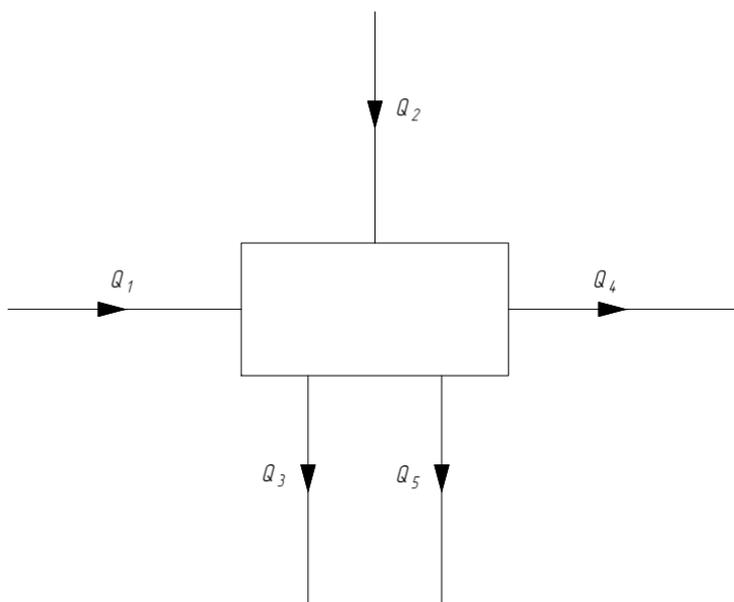


Рисунок 3 – Схема распределения тепловых потоков в реакторе

Q_1 - тепло, пришедшее с газовой-воздушной смесью

Q_2 - тепло химических реакций

Q_3 - тепло, отводимое в теплообменном аппарате

Q_4 - тепло, уходящее с реакционной массой

Q_5 - потери тепла в окружающую среду» [3].

Теплота химической реакции может быть найдена следующим образом:

$$Q = G \cdot \Delta H_{T,кр}^0 \quad (75)$$

где $\Delta H_{T,кр}^0$ - энтальпия химической реакции в стандартных условиях при температуре синтеза.

Определим суммарное тепло химических реакций:

$$Q_2 = G_{\text{проп}} \cdot \Phi_B^A \cdot \Delta H_{653, \text{пр}(1)}^0 + G_{\text{проп}} \cdot \Phi_C^A \cdot \Delta H_{653, \text{пр}(2)}^0 + G_{\text{проп}} \cdot \Phi_E^A \cdot \Delta H_{653, \text{пр}(3)}^0 = G_{\text{проп}} \cdot (\Phi_B^A \cdot \Delta H_{653, \text{пр}(1)}^0 + \Phi_C^A \cdot \Delta H_{653, \text{пр}(2)}^0 + \Phi_E^A \cdot \Delta H_{653, \text{пр}(3)}^0) \quad (76)$$

Определяем тепловой эффект реакции при 380°C по формуле Кирхгофа:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta c_p dT \quad (77)$$

$$\Delta c_p = \Delta a + \Delta b \cdot T + \Delta c \cdot T^2 \quad (78)$$

После подстановки и интегрирования:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta a dT + \int_{298}^T \Delta b T dT + \int_{298}^T \Delta c T^2 dT = \Delta H_{298}^0 + \Delta a \cdot (T - 298) + \Delta b \cdot \frac{(T^2 - 298^2)}{2} + \Delta c \cdot \frac{(T^3 - 298^3)}{3} \quad (79)$$

Для первой реакции:

$$\begin{aligned} \Delta H_{653(1)}^0 &= -342990 + 17,36 \cdot (653 - 298) + (-30,66 \cdot 10^{-3}) \\ &\quad \cdot (653^2 - 298^2) \cdot \frac{1}{2} + (-1,46 \cdot 10^{-6}) \cdot (653^3 - 298^3) \cdot \frac{1}{3} \\ &= -342125,3 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}} \end{aligned}$$

Для второй реакции:

$$\begin{aligned}\Delta H_{653(2)}^0 &= -1926370 + 68,41 \cdot (653 - 298) + (-144,385 \cdot 10^{-3}) \\ &\cdot (653^2 - 298^2) \cdot \frac{1}{2} + (39,94 \cdot 10^{-6}) \cdot (653^3 - 298^3) \cdot \frac{1}{3} \\ &= -1923102,2 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}\end{aligned}$$

Для третьей реакции:

$$\begin{aligned}\Delta H_{653(3)}^0 &= -1077430 + 68,41 \cdot (653 - 298) + (-154,12 \cdot 10^{-3}) \\ &\cdot (653^2 - 298^2) \cdot \frac{1}{2} + (58,55 \cdot 10^{-6}) \cdot (653^3 - 298^3) \cdot \frac{1}{3} \\ &= -1074242,4 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}Q_2 &= 96013 \cdot (342125,3 \cdot 0,7004 + 1923102,2 \cdot 0,2136 + 1074242,4 \cdot 0,086) \\ &= 7,13 \cdot 10^{-3} \frac{\text{Дж}}{\text{ч}} = 19825555,6 \text{ Вт} = 19805,6 \text{ кВт}\end{aligned}$$

где $1158,112 \cdot \frac{3,482}{42} = 96,013 \frac{\text{кмоль}}{\text{ч}} = 96013 \frac{\text{моль}}{\text{ч}}$ – количество прореагировавшего пропана в моль/ч.

Количество тепла, проходящего с газовой-воздушной смесью, определяем по формуле:

$$Q_1 = G_{\text{см}} \cdot C_{\text{см}} \cdot t_{\text{см}} \quad (80)$$

где $G_{\text{см}}$ - массовый расход смеси, кг/ч или кмоль/ч

$C_{\text{см}}$ - теплоемкость смеси, кДж/(кг · К) или кДж/(кмоль · К)

$t_{\text{см}}$ - температура смеси. $c_p = a + bT + cT^2$

Изобарные теплоемкости веществ найдем по следующей формуле:

$$c_p = a + bT + cT^2 \quad (81)$$

$$c_{p,\text{проп}} = 12,44 + 188,38 \cdot 10^{-3} \cdot 653 - 47,6 \cdot 10^{-6} \cdot 653^2 = 115,16 \frac{\text{кДж}}{\text{кмоль} \cdot \text{К}}$$

$$c_{p,O_2} = 31,46 + 3,39 \cdot 10^{-3} \cdot 653 - 3,77 \cdot 10^{-6} \cdot 653^2 = 32,07 \frac{\text{кДж}}{\text{кмоль} \cdot \text{К}}$$

$$c_{p,N_2} = 27,87 + 4,27 \cdot 10^{-3} \cdot 653 = 30,66 \frac{\text{кДж}}{\text{кмоль} \cdot \text{К}}$$

$$c_{p,\text{акр}} = 31,26 + 150,0 \cdot 10^{-3} \cdot 653 - 49,06 \cdot 10^{-6} \cdot 653^2 = 108,55 \frac{\text{кДж}}{\text{кмоль} \cdot \text{К}}$$

$$c_{p,CO_2} = 44,14 + 9,04 \cdot 10^{-3} \cdot 653 - 8,54 \cdot 10^{-6} \cdot 653^2 = 46,40 \frac{\text{кДж}}{\text{кмоль} \cdot \text{К}}$$

$$c_{p,CO} = 28,41 + 4,10 \cdot 10^{-3} \cdot 653 - 0,46 \cdot 10^{-6} \cdot 653^2 = 30,89 \frac{\text{кДж}}{\text{кмоль} \cdot \text{К}}$$

$$c_{p,H_2O} = 30,00 + 10,71 \cdot 10^{-3} \cdot 653 - 0,33 \cdot 10^{-6} \cdot 653^2 = 36,85 \frac{\text{кДж}}{\text{кмоль} \cdot \text{К}}$$

Теплоемкость смеси равна:

$$c_{\text{см}} = 115,16 \cdot 0,019 + 32,07 \cdot 0,206 + 30,66 \cdot 0,775 = 32,56 \frac{\text{кДж}}{\text{кмоль} \cdot \text{К}}$$

Так как теплоемкость смеси представляет собой удельную мольную теплоемкость, то расход необходимо перевести в мольный.

Для этого определим среднюю мольную массу смеси $M_{\text{ср}}$:

$$M_{\text{ср}} = 42 \cdot 0,019 + 32 \cdot 0,206 + 28 \cdot 0,775 = 29,09 \frac{\text{кг}}{\text{кмоль}}$$

$$\text{Тогда } G_{\text{см}} = \frac{162773,409}{29,09} = 5595,511 \frac{\text{кмоль}}{\text{ч}}$$

$$Q_1 = 5595,511 \cdot 32,56 \cdot 380 = 692321388,5 \frac{\text{кДж}}{\text{ч}} = 19231,2 \text{ кВт}$$

Тепло, уходящее с реакционной смесью:

$$Q_4 = G'_{\text{CM}} \cdot c'_{\text{CM}} \cdot t_{\text{CM}} \quad (82)$$

$$\begin{aligned} c'_{\text{CM}} &= \frac{3765,877 \cdot 108,55}{162773,409 \cdot 56} + \frac{2707,094 \cdot 46,40}{162773,409 \cdot 44} + \frac{693,593 \cdot 30,89}{162773,409 \cdot 28} \\ &\quad + \frac{2763,781 \cdot 36,85}{162773,409 \cdot 18} + \frac{30970,067 \cdot 32,07}{162773,409 \cdot 32} \\ &\quad + \frac{121356,711 \cdot 30,66}{162773,409 \cdot 28} + \frac{(448,446 + 68,24) \cdot 115,16}{162773,409 \cdot 42} \\ &= 1,12 \frac{\text{кДж}}{\text{кг} \cdot \text{К}} \end{aligned}$$

$$Q_4 = 162773,409 \cdot 1,12 \cdot 380 = 6927636,29 \frac{\text{кДж}}{\text{ч}} = 19243,4 \text{ кВт}$$

Определяем потери тепла в окружающую среду. Примем, что потери составили 5% от количества тепла, поступившего в реактор:

$$Q_5 = 0,05 \cdot (Q_1 + Q_2) = 0,05 \cdot (19231,2 + 19805,6) = 1951,8 \text{ кВт}$$

Таким образом, чтобы соблюдалось условие теплового баланса, необходимо отводить часть тепла из системы:

$$\begin{aligned} Q_3 &= Q_4 + Q_5 - Q_1 - Q_2 = 19243,4 + 1951,8 - 19231,2 - 19805,6 \\ &= -17841,6 \text{ кВт} \end{aligned}$$

Данные полученные в результате расчетов сведены в таблицу 6

Таблица 6 – Энергетический баланс реактора синтеза акролеина

Приход		Расход	
Наименование	кВт	Наименование	кВт
тепло, пришедшее с газоз-воздушной смесью	19231,2	тепло, уходящее с реакционной смесью,	19243,4
суммарное тепло химических реакций,	19805,6	потери тепла в окружающую среду,	1951,8
		тепло отводимое теплоносителем	17841,6
Итого:	39036,8	Итого:	39036,8

То есть для проведения процесса возможно полезное использование 18МВт тепла отводимого теплоносителем.

3.3 Расчет основных конструктивных размеров аппарата и выбор материала для его изготовления

«Для обеспечения гидродинамического режима, близкого к идеальному вытеснению, надо использовать трубчатый реактор со стационарным слоем катализатора, находящимся в трубках и охлаждаемым через межтрубное пространство хладагентом. Трубы имеют диаметр 25 мм, что способствует отводу тепла и установлению более равномерной температуры по диаметру. Таким образом, для выбора реактора (аппарат кожухотрубного типа) необходимо найти объем реактора и поверхность теплообмена» [21].

3.3.1 Определение объема катализатора (реактора)

Объем катализатора $V_{кат}$, необходимый для обеспечения заданной степени превращения, определяют по формуле:

$$V_{\text{кат}} = \varphi_3 \cdot V_r \cdot \tau_{\Phi} \quad (83)$$

где φ_3 - коэффициент запаса, принимаемый для компенсации снижения активности катализатора из-за отравления и механических потерь.

Принимаем $\varphi_3 = 3,0$

V_r - расход газовой смеси, м³/с

τ_{Φ} - фиктивное время пребывания, с

Объемный расход пропана:

$$V_{C_3H_6} = \frac{n \cdot R \cdot T}{p} = \frac{4548,836 \cdot 0,08206 \cdot 653}{42 \cdot 1 \cdot 3600} = 1,61 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{с}$$

Тогда объемный расход реакционной смеси:

$$V_r = \frac{1,61 \cdot 10^{-3}}{0,019} = 0,0847 \text{ м}^3/\text{с}$$

0,019 – мольная доля пропана в смеси:

$$n_{\text{пр}} = \frac{4548,836}{42} = 108,30 \text{ кмоль}$$

$$n_{O_2} = \frac{36867861}{32} = 1152,12 \text{ кмоль}$$

$$n_{N_2} = \frac{121356,711}{28} = 4334,16 \text{ кмоль}$$

$$N_{\text{пр}} = \frac{108,3}{108,3 + 1152,12 + 4334,16} = 0,019$$

Фиктивное время τ_{Φ} находим из соотношения $\tau_{\text{и}} = \tau_{\Phi} / \varepsilon$; $\tau_{\Phi} = \tau_{\text{и}} \cdot \varepsilon$

где $\tau_{\text{и}}$ – истинное время пребывания; ε – порозность слоя катализатора.

$\varepsilon = 1.2$

$$\tau_{\phi} = 4,4 \cdot 1,2 = 5,28 \text{ с}$$

Принимая коэффициент запаса равным 3,0 получим:

$$V_{\text{кат}} = 3,0 \cdot 0,0847 \cdot 5,28 = 1,34 \text{ м}^3$$

Объем реактора можно определить из следующего соотношения:

$$V_p = \frac{V_{\text{кат}}}{\sigma} \quad (84)$$

где σ - коэффициент заполнения реакционной зоны катализатора.

Принимая $\sigma = 0,8$, получим, что объем реактора равен:

$$V_p = \frac{1,34}{0,8} = 1,7 \text{ м}^3$$

3.3.2 Выбор конструкционных материалов

«При выборе конструкционных материалов руководствуются скоростью коррозии или проникаемостью Π (мм/год).

Для пропана и акролеина $\Pi < 0,1$ мм/год, поэтому рекомендуют следующие стали: 15Х25Т, 15Х2В, 1217, 08Х17Т, 12Х23Н18, 12Х18Н10Т.

Так как в реакционной смеси присутствует оксид углерода, то возможно образование карбонила железа:



Наиболее стойкие в среде СО стали, содержащие 18 и более процентов хрома (12Х18Н10Т, 12Х23Н18, 15Х25Т). Но при $T > 2500^\circ\text{C}$ скорость карбонильной коррозии незначительна (ввиду разложения СО). Поэтому выбираем сталь 12Х18Н10Т» [26].

3.3.3 Теплотехнический расчет

«Цель теплотехнического расчета – определение поверхности теплообмена и необходимой толщины изоляции. Но прежде всего выбирают хладагент и катализатор и определяют их характеристики.

В качестве хладагента используем высокотемпературный ионный теплоноситель – тетра-м-крезоксицилан (ТСК) - $(\text{CH}_4\text{C}_6\text{H}_2\text{O})_4\text{Si}$. ТСК – жидкость светло-коричневого цвета, взрывоопасен при $t < 400^\circ\text{C}$, чрезвычайно текуч, не ядовит. В жидком состоянии ТСК подвержен гидролизу, вследствие чего его применяют в герметичной аппаратуре. ТСК имеет следующие характеристики:

$$M = 456,38 \frac{\text{кг}}{\text{кмоль}}; \rho = 1128 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}; c_p = 1,84 \frac{\text{кДж}}{\text{кг}\cdot\text{К}}; \vartheta = 52,9 \cdot 10^{-6} \frac{\text{м}}{\text{с}};$$
$$\lambda = 0,123 \frac{\text{Вт}}{\text{м}\cdot\text{К}} \text{ (при } 20^\circ\text{C}); t_{\text{пл}} = -36^\circ\text{C}, t_{\text{кип}} = 435 - 440^\circ\text{C}.$$

В качестве катализатора используем «вольфрамово-сурьмяный катализатор» [23].

Внешний вид – таблетки голубоватого цвета.

Диаметр таблеток 2-4 мм

Насыпная плотность 800 кг/м^3

Удельная поверхность $S_{\text{уд}} \cdot 10^{-3} = 5,2 \cdot 10^{-3} \frac{\text{м}^2}{\text{м}^3}$

Коэффициент теплопроводности $\lambda = 2,33 \frac{\text{Вт}}{\text{м}\cdot\text{К}}$

3.3.4 Расчет поверхности теплообмена

Поверхность теплообмена можно найти из уравнения теплопередачи:

$$Q = k \cdot F \cdot \Delta t_{\text{ср}}$$

где k - коэффициент теплопередачи, $\text{Вт}/(\text{м}^2\text{К})$

F – поверхность теплообмена, м^2

Δt_{cp} - средний температурный напор, К или 0°C .

Тогда $F = \frac{Q}{k \cdot \Delta t_{\text{cp}}}$

Определим средний температурный напор:

$$\Delta t_{\text{cp}} = \frac{\Delta t_{\text{б}} - \Delta t_{\text{м}}}{\ln \frac{\Delta t_{\text{б}}}{\Delta t_{\text{м}}}} \quad (86)$$

где $\Delta t_{\text{б}}, \Delta t_{\text{м}}$ - большая и меньшая разность температур.

Принимаем начальную температуру хладагента $500 \leq ^{\circ}\text{C}$, а конечную 2000°C . Температура смеси постоянна и равна 3800°C .

Тогда получим:

$$\begin{aligned} \Delta t_{\text{б}} &= 380 - 50 = 330^{\circ}\text{C} \\ \Delta t_{\text{м}} &= 380 - 200 = 180^{\circ}\text{C} \\ \Delta t_{\text{cp}} &= \frac{330 - 180}{\ln \frac{330}{180}} = 247,5^{\circ}\text{C} \end{aligned}$$

Определим коэффициент теплопередачи:

$$K = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_2} + \sum r_{\text{см}} + \frac{1}{\alpha_x}} \quad (87)$$

где α_2 - коэффициент теплоотдачи от газа к стенке

α_x - коэффициент теплоотдачи от стенки к хладагенту

$\sum r_{\text{см}}$ - сумма термических сопротивлений стенки

$$\sum r_{\text{см}} = \frac{\delta_{\text{ст}}}{\lambda_{\text{ст}}} + \sum r_{\text{орг}} + \frac{\delta_{\text{н}}}{\lambda_{\text{н}}} \quad (88)$$

где $\lambda_{ст} = 26,8 \frac{\text{Вт}}{\text{м}\cdot\text{К}}$ – коэффициент теплопроводности для легированных сталей

$$\sum r_{орг} = 8,62 \cdot 10^{-5} \frac{\text{Вт}}{\text{м}^2\cdot\text{К}} \text{ – для органических соединений}$$

$$\lambda_{н} = 2,33 \frac{\text{Вт}}{\text{м}\cdot\text{К}}$$

$$\delta_{ст} = 2\text{мм} = 0,002\text{м}$$

$$\delta_{н} = \delta_{в} = 21\text{мм} = 0,021\text{м}$$

В результате получим:

$$\sum r_{см} = \frac{0,002}{26,8} \cdot 8,62 \cdot 10^{-5} + \frac{0,021}{2,33} = 9,17 \cdot 10^{-3} \frac{\text{м}^2}{\text{Вт}\cdot\text{К}} \quad (89)$$

Для определения коэффициента теплоотдачи воспользуемся критериальными уравнениями:

$$\alpha_2 = \frac{Nu \cdot \lambda_{см}}{d_{вн}} \quad (90)$$

где Nu - критерий Нуссельта

$\lambda_{см}$ - коэффициент теплопроводности смеси

$d_{вн}$ - внутренний диаметр трубы

$$\lambda_{см} = \sum \hat{y}_i \cdot \lambda_i \quad (91)$$

где \hat{y}_i - объемная доля компонента.

$$\lambda_{C_3H_6} = 0,0475 \frac{\text{Вт}}{\text{м}\cdot\text{К}}$$

$$\lambda_{O_2} = 0,0549 \frac{\text{Вт}}{\text{м}\cdot\text{К}}$$

$$\lambda_{N_2} = 0,0507 \frac{\text{Вт}}{\text{м}\cdot\text{К}}$$

$$\lambda_{\text{см}} = 0,019 \cdot 0,0475 + 0,206 \cdot 0,0549 + 0,775 \cdot 0,0507 = 0,0515 \frac{\text{Вт}}{\text{м} \cdot \text{К}}$$

Найдем число Прандтля:

$$Pr = \frac{\mu_{\text{см}} \cdot c_{p\text{см}}}{\lambda_{\text{см}}} \quad (92)$$

где $\mu_{\text{см}}$ - динамический коэффициент вязкости

$c_{p\text{см}}$ - теплоемкость смеси

$$\frac{\mu_{\text{см}}}{\mu_{\text{см}}} = \sum \frac{\hat{y}_i \cdot M_i}{\mu_i} \quad (93)$$

$$\begin{aligned} \frac{29,09}{\mu_{\text{СК}}} &= \frac{0,019 \cdot 42}{0,000021} + \frac{0,206 \cdot 32}{0,000038} + \frac{0,775 \cdot 28}{0,000033} = 0,0000334 \text{ Па} \cdot \text{с} \\ &= 0,0334 \text{ мПа} \cdot \text{с} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{29,50}{\mu_{\text{СН}}} &= \frac{0,00317 \cdot 42}{0,000021} + \frac{0,1902 \cdot 32}{0,000038} + \frac{0,7456 \cdot 28}{0,000033} + \frac{0,0213 \cdot 56}{0,000887} \\ &+ \frac{0,0166 \cdot 44}{0,000034} + \frac{0,00426 \cdot 28}{0,000031} + \frac{0,0169 \cdot 18}{0,00025} \\ &= 0,0000177 \text{ Па} \cdot \text{с} = 0,0177 \text{ мПа} \cdot \text{с} \end{aligned}$$

Средняя вязкость реакционной массы в реакторе:

$$\begin{aligned} \mu_{\text{см}} &= \frac{0,0334 + 0,0177}{2} = 0,0255 \text{ мПа} \cdot \text{с} \\ c_{p\text{см}} &= 32,7 \frac{\text{кДж}}{\text{кмоль} \cdot \text{К}} = 1,1084 \frac{\text{кДж}}{\text{кг} \cdot \text{К}} = 1108,4 \frac{\text{Дж}}{\text{кмоль} \cdot \text{К}} \end{aligned}$$

$$\text{Тогда получим: } Pr = \frac{0,0255 \cdot 10^{-3} \cdot 1108,4}{0,0515} = 0,549$$

Найдем критерий Рейнольдса:

$$Re = \frac{\omega \cdot \rho \cdot d_{\text{ЭКВ}}}{\mu_{\text{см}}} \quad (94)$$

где ω - скорость газов смеси в реакторе

$d_{\text{ЭКВ}}$ - эквивалентный диаметр

ρ - плотность смеси

$$M_{\text{СК}} = 42 \cdot 0,019 + 32 \cdot 0,206 + 28 \cdot 0,775 = 29,09 \frac{\text{КГ}}{\text{КМОЛЬ}}$$

$$\rho_{\text{СК}} = \frac{M_{\text{СК}}}{22,4} \cdot \frac{273}{T} = \frac{29,09}{22,4} \cdot \frac{273}{653} = 0,543 \frac{\text{КГ}}{\text{М}^3}$$

$$M_{\text{СН}} = 56 \cdot 0,0231 + 44 \cdot 0,0166 + 28 \cdot 0,00426 + 18 \cdot 0,0169 + 32 \cdot 0,1902 + 28 \cdot 0,7455 + 42 \cdot 0,00317 = 29,50 \frac{\text{КГ}}{\text{КМОЛЬ}}$$

$$\rho_{\text{СН}} = \frac{M_{\text{СН}}}{22,4} \cdot \frac{273}{T} = \frac{29,50}{22,4} \cdot \frac{273}{653} = 0,5505 \frac{\text{КГ}}{\text{М}^3}$$

Средняя плотность:

$$\rho = \frac{0,505 + 0,543}{2} = 0,5467 \frac{\text{КГ}}{\text{М}^3}$$

$$\omega = \frac{V_2}{f} \quad (95)$$

$$f = \frac{\pi \cdot d_{\text{ВН}}^2}{4} \cdot n \cdot \varepsilon = \frac{\pi \cdot 0,021^2}{4} \cdot 1125 \cdot 0,3 = 0,1168 \text{ м}^2$$

где n – число труб

ε – порозность слоя катализатора

$$\omega = \frac{0,0847}{0,1168} = 0,725 \frac{\text{М}}{\text{С}}$$

$$d_{\text{ЭКВ}} = \frac{4 \cdot \varepsilon}{S_{\text{уд}}} = \frac{4 \cdot 1,2}{5,2 \cdot 10^3} = 0,23077 \text{ м}$$

где $S_{\text{уд}}$ - удельная поверхность катализатора,

Тогда критерий Рейнольдса:

$$Re = \frac{0,725 \cdot 0,5505 \cdot 0,23077}{0,0250 \cdot 10^{-3}} = 3684 < 10000, \text{ т.е. режим движения смеси}$$

ламинарный.

Для ламинарного режима:

$$Nu = 0,56 \cdot Re^{0,5} \cdot Pr^{0,36} = 27,50$$

В результате коэффициент теплоотдачи:

$$\alpha_2 = \frac{27,5 \cdot 0,0515}{0,23 \cdot 10^{-3}} = 6457 \frac{\text{Вт}}{\text{м}^2 \cdot \text{К}}$$

Коэффициент теплоотдачи α_x :

$$\alpha_x = \frac{Nu \cdot \lambda_{\text{ТКС}}}{d_{\text{внеш}}} \quad (96)$$

$$\lambda_{\text{ТКС}} = 0,123 \frac{\text{Вт}}{\text{м} \cdot \text{К}}$$

$$d_{\text{внеш}} = 0,025 \text{ м}$$

Критерий Прандтля:

$$Pr = \frac{\mu_{\text{ТКС}} \cdot c_{\text{рТКС}}}{\lambda_{\text{ТКС}}} \quad (97)$$

$$\mu_{\text{ТКС}} = \vartheta_{\text{ТКС}} \cdot \rho_{\text{ТКС}} = 52,9 \cdot 10^{-6} \cdot 1128 = 59,7 \cdot 10^{-3} \text{ Пас} \cdot \text{с}$$

$$Pr = \frac{59,7 \cdot 10^{-3} \cdot 1840}{0,123} = 893$$

Критерий Рейнольдса:

$$Re = \frac{\omega_{\text{ТКС}} \cdot d_{\text{вн}}}{\vartheta_{\text{ТКС}}} \quad (98)$$

$$\omega_{\text{ТКС}} = \frac{V_{\text{ТКС}}}{S_{\text{пс}}} \quad (99)$$

где $V_{\text{ТКС}}$ – объемный расход хладагента

$S_{\text{пс}}$ – площадь проходного сечения в вырезе перегородки

$S_{\text{пс}} = 4,9 \cdot 10^{-2} \text{ м}^2$ – для одноходового теплообменника с числом труб $n = 1125$.

Объемный расход ТСК:

$$V = \frac{Q}{c_p \cdot \Delta t \cdot \rho} = \frac{17841600}{1840 \cdot (200 - 50) \cdot 1128} = 0,057 \text{ м}^3/\text{с}$$

$$\omega_{\text{ТКС}} = \frac{0,057}{4,9 \cdot 10^{-2}} = 1,163 \text{ м/с}$$

$$Re = \frac{1,163 \cdot 0,025}{59 \cdot 10^{-6}} = 549,75 < 2300, \text{ т. е. режим ламинарный}$$

$$Nu = 0,56 \cdot Re^{0,5} \cdot Pr^{0,36} = 177,0$$

Тогда коэффициент теплоотдачи:

$$\alpha_x = \frac{177 \cdot 0,123}{0,025} = 870,84 \frac{\text{Вт}}{\text{м}^2 \cdot \text{К}}$$

Коэффициент теплопередачи:

$$K = \frac{1}{\frac{1}{6157} + 9,17 \cdot 10^{-3} + \frac{1}{870,84}} = 99,09 \frac{\text{Вт}}{\text{м}^2 \cdot \text{К}}$$

Поверхность теплообмена:

$$F = \frac{17841600}{99,09 \cdot 247,5} = 728,0 \text{ м}^2$$

В результате выбираем аппарат кожухотрубного типа с поверхностью теплообмена 750 м^2 , длиной труб 9 м , число труб 1125 , диаметром кожуха 1200 мм , объемом трубного пространства $3,51 \text{ м}^3$.

3.3.5 Расчет толщины изоляции

Принимаем температуру окружающего воздуха 200°С , в качестве изоляции используем шлаковую вату ($\lambda = 0,076 \frac{\text{Вт}}{\text{м}\cdot\text{К}}$). По санитарным нормам температура наружной поверхности аппарата не должна превышать 400°С .

Суммарный коэффициент теплоотдачи излучением и конвекцией можно приближенно найти по формуле:

$$\alpha = 9,74 + 0,07\Delta t = 9,74 + 0,07(400 - 200) = 11,14 \frac{\text{Вт}}{\text{м}^2 \cdot \text{К}}$$

Величина удельного теплового потока:

$$q = \alpha \cdot (t_{\text{см.из}} - t_{\text{окр.ср}}) = 222,8 \frac{\text{Вт}}{\text{м}^2}$$

Одновременно:

$$q = \frac{\lambda_{\text{из}}}{\delta_{\text{из}}} (t_{\text{см.апп}} - t_{\text{см.из}}) \quad (100)$$

Где

$$t_{\text{см.из}} = \frac{(t_{\text{вх.}} + t_{\text{вых.}})}{2} + \frac{(200 + 50)}{2} = 125^\circ\text{С}$$

Тогда:

$$\delta_{\text{из}} = \frac{\lambda_{\text{из}}}{q} (t_{\text{см.апп}} - t_{\text{см.из}}) = \frac{0,076}{222,8} (125 - 40) = 0,055 \text{ м}$$

Т.е. необходима изоляция толщиной 55мм.

3.3.6 Расчёт вспомогательного оборудования

Подбор холодильника реакционных газов после реактора.

Подбор теплообменной аппаратуры проводится по основному уравнению теплопередачи:

$$F = \frac{Q}{K_{\text{ор}} \cdot \Delta t_{\text{ср}}} \quad (101)$$

где Q – тепловая нагрузка на теплообменный аппарат, Вт

$K_{\text{ор}}$ – ориентировочное значение коэффициента теплопередачи, Вт/(м²К)

$\Delta t_{\text{ср}}$ – средняя движущая сила процесса теплообмена, °С

Согласно п.3.9, тепловая нагрузка на холодильник составляет:

$$Q_x = 19243,4 \text{ кВт}; K_{\text{ор}} = 60 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$$

Среднюю движущую силу определяем из температурных схем движения теплоносителей:

$$\begin{array}{c}
 \text{газовая смесь} \\
 380 \xrightarrow{\hspace{1.5cm}} 50 \\
 \text{вода} \\
 50 \xleftarrow{\hspace{1.5cm}} 20 \\
 \Delta t_{\text{б}} = 330^{\circ}\text{C} \\
 \Delta t_{\text{м}} = 30^{\circ}\text{C} \\
 \Delta t_{\text{б}} = \frac{\Delta t_{\text{б}} - \Delta t_{\text{м}}}{\ln \frac{\Delta t_{\text{б}}}{\Delta t_{\text{м}}}} \\
 \Delta t_{\text{б}} = \frac{330 - 30}{\ln \frac{330}{30}} = 125^{\circ}\text{C}
 \end{array} \quad (102)$$

Подставив полученные значения в уравнение теплопередачи, получим:

$$F_x = \frac{19243,4 \cdot 10^3}{60 \cdot 125} = 2565 \text{ м}^2$$

Согласно ГОСТ 15518-78 выбираем теплообменник марки ТК с $F = 2800 \text{ м}^2$, $D = 1800 \text{ мм}$, $L = 9 \text{ м}$, $d_{нар} = 25 \cdot 2 \text{ мм}$, $n = 3670$

1) Подбор вентилятора для подачи газовой смеси в реактор

Подбор вентилятора сводится к определению мощности двигателя вентиляционной установки. Мощность N (кВт), расходуемая вентиляционной установкой, определяется по формуле:

$$N = \frac{Q \cdot \Delta P}{1000 \eta} \quad (103)$$

где Q – подача вентилятора, $\text{м}^3/\text{с}$

ΔP – давление, создаваемое вентилятором, Па

η – общий КПД установки

$$\eta = \eta_v \cdot \eta_{п} \cdot \eta_{дв}$$

η_v – КПД вентилятора, $\eta_v = 0,8$

$\eta_{п}$ – КПД передачи, $\eta_{п} = 0,98$

$\eta_{дв}$ – КПД двигателя, $\eta_{дв} = 0,96$

$$\eta = 0,8 \cdot 0,98 \cdot 0,96 = 0,75$$

$Q = 0,0847 \text{ м}^3/\text{с}$ – объёмный расход исходной реакционной смеси,

$\Delta P = 0,1 \text{ Мпа}$

$$N = \frac{0,0847 \cdot 100000}{1000 \cdot 0,75} = 11,3 \text{ кВт}$$

Установочная мощность электродвигателя определяют по формуле:

$$N_{уст} = K_3 \cdot N$$

где K_3 – коэффициент запаса мощности

$$K_3 = 1,1$$

$$N_{уст} = 1,1 \cdot 11,3 = 12,43 \text{ кВт}$$

Выбираем вентилятор Ц-4-68 с $N = 15$ кВт и $Q = 400$ м³/ч.

Вывод по разделу: Анализируя результаты расчетов можно заключить что для реализации процесса окислительного дегидрирования 4459 кг/ч пропана необходимо использовать изотермический реактор трубчатого типа диаметром 1,2м, длиной 9м, оснащенный 1125 трубками диаметром 25мм. Данная конструкция является типовой. А также для осуществления процесса потребуется теплообменник с диаметром 1,8м, длиной 9 м и площадью поверхности теплообмена 2800м² и газодувка с требуемой мощностью вентилятора 15 кВт.

Заключение

Были рассмотрены основные способы получения акролеина и приведены его основные свойства. Анализ термодинамических основ процесса показал возможность его осуществления в промышленных условиях. В качестве сырья рассматривалась пропановая фракция полученная при первичной переработке нефтяного попутного газа конденсационно-ректификационным способом. Подобран катализатор обеспечивающий конверсию и селективность по целевому продукту в пределах 90-100% при соблюдении стабильных параметров технологического режима.

Рассчитаны материальный и энергетический балансы и теплотехнические расчеты на производительность 4549 кг/ч по пропановой фракции. В результате может быть получено 3766 кг/ч акролеина. Результаты показывают возможность осуществления процесса в режиме близком к изотермическому в реакторе трубчатого типа, с охлаждением циркуляционным контуром с котлом-утилизатором. В качестве теплоносителя выбрана кремнийорганическая жидкость тетра-м-крезоксисилан. Реактор и его параметры выбирались из стандартных реакторов на основе найденных объема и поверхности теплообмена аппарата. Объем реактора определялся на основе условий максимальной селективности и удельной производительности. Поверхность теплообмена определялась на основе энергетического баланса, который в свою очередь составлялся по данным материального баланса.

В разработанной технологической схеме предусмотрена очистка реакционных газов от CO_2 , что позволило очищенные от CO_2 газы применить в производстве обезвреживания органических отходов (в частности – при сжигании органосодержащих промстоков). Полученный при очистке газов CO_2 может для поддержания пластового давления по месту получения в сайклинг-процессе.

Список используемых источников

1. Агафонов Ю.А. Кинетика и механизм окислительного дегидрирования изобутана на молибдатах Co, Ni и Mn: Дисс. ... канд. хим. наук: 02.00.15. Москва: ИОХ РАН им. Н.Д. Зелинского, 2005.
2. Алхазов Т.Г., Аджамов К.Ю., Ханмамедова А.К. Каталитическое окисление пропилена // Успехи химии. 1982. Т. 51, № 6. С. 950-967.
3. Алхазов Т.Г., Марголис Л.Я., Высокоселективные катализаторы окисления углеводородов, М.: Химия, 1988, с. 175.
4. Данилова Н. Г. Окислительное дегидрирование пропана на оксидах алюминия и кремния: Дисс. ... канд. хим. наук: 02.00.15. Новосибирск: ИК СО РАН им Г.К. Борескова, 2003.
5. Жданова С.А. Синтез вольфрам-сурьмяных катализаторов для процессов парциального окисления этана и пропана. Дисс. ... канд. техн. наук: 05.17.01. Ленинград: ЛТИ им. Ленсовета, 1990.
6. Зенковец Г.А. Наноструктурированные оксидные катализаторы на основе сурьмы, ванадия и титана: Дисс. ... докт. хим. наук: 02.00.15. Новосибирск: ИК СО РАН им Г.К. Борескова, 2004.
7. Лукьянова Т.Е., Дутова Н.В., Эпова Т.И., Щукин В.П. Каталитическая активность фосфатов некоторых металлов в реакции окисления пропана. // Катализ и катализаторы. Межвуз. сб. науч. тр., Ленинград, 1983. С. 51-54.
8. Осипова З.Г. Окислительный аммонолиз пропана на оксидных катализаторах: Автореферат дисс. ... канд. хим. наук: 02.00.15, Новосибирск, ИК СО АН СССР, 1978.
9. Платэ Н.А., Сливинский Е.В. Основы химии и технологии мономеров. М.: Наука: МАИК «Наука/Интерпериодика», 2002. 696 с
10. Синельников В.В. Окисление пропана химически связанным кислородом на катализаторах, работающих в циклическом режиме: Дисс. ... канд. хим. наук: 02.00.15 Москва: ИОХ РАН им. Н.Д. Зелинского, 2005.

11. Крылов О.В. Гетерогенный катализ. М.: ИКЦ «Академкнига». 2004. с. 409.
12. Щукин В.П. Неполное окисление и окислительное дегидрирование низших предельных углеводородов на гетерогенных катализаторах. Дисс. док. хим. наук. Алма-ата, 1981.
13. Arntz D., Fischer A., Höpp M., Jacobi S., Sauer J., Ohara T., Sato T., Shimizu N., Schwind H. Acrolein and Methacrolein // Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley-VCH, Weinheim. 2012. Vol. 1. P. 329-346.
14. Deleplanque J., Dubois J.-L., Devaux J.-F., Ueda W. Production of acrolein and acrylic acid through dehydration and oxydehydration of glycerol with mixed oxide catalysts // Catalysis Today. 2010. Vol. 157, № 1-4. P. 351-358.
15. Dumitriu E., Huleaa V., Bilbab N., Carjaa G., Azzouz A. Synthesis of acrolein by vapor phase condensation of formaldehyde and acetaldehyde over oxides loaded zeolites // Journal of Molecular Catalysis. 1993. Vol. 79, № 1-3. P. 175-185.
16. Dumitriu E., Bilba N., Lupascu M., Azzouz A., Hulea V., Cirje G., Nibou D. Vaporphase condensation of formaldehyde and acetaldehyde into acrolein over zeolites // Journal of Catalysis. 1994. Vol. 147, № 1. P. 133-139.
17. Vedrine J.C., Novakova E.K., Derouane E.G.: Recent developments in the selective oxidation of propane to acrylic acid and acetic acid. // Catalysis Today. 81. 2003. P. 247-262.
18. Volta J.-C., Moraweck B. Specificity of MoO₃ crystalline faces in propene oxidation // Journal of the Chemical Society, Chemical Communications. 1980. № 8. P. 338-339.
19. Etzkorn W.G. Acrolein and derivatives // Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. 2009. Vol. 1. P. 265-288.
20. P. Botella, E. García-González, J.M. López Nieto, J.M. González-Calbet. MoVTaNbO multifunctional catalysts: Correlation between constituent

crystalline phases and catalytic performance. // *Solid State Sciences*. 7. 2005. 507–519.

21. Payne G.B. A new epoxy aldehyde: synthesis of glycidaldehyde from acrolein and hydrogen peroxide // *Journal of the American Chemical Society*. 1958. Vol. 80, № 23. P. 6461.

22.8.

23. Lu L., Ye X. P., Bozell J. J. A comparative review of petroleum-based and bio-based acrolein production // *ChemSusChem*. 2012. Vol. 5, № 7. P. 1162-1180.

24. Luo L., Labinger J.A., Davis M.E.: Comparison of reaction pathways for the partial oxidation of propane over vanadyl ion-exchanged zeolite Beta and $\text{Mo}_1\text{V}_0,3\text{Te}_0,23\text{Nb}_0,12\text{OX}$. // *Journal of Catalysis*. V. 200. 2001. P. 222-231.

25. Spitzner D., in *Science of Synthesis*. Thieme, Stuttgart. 2005. Vol. 15. P. 11-284.

26. Jason D. Pless, Billy B. Bardin, Hack-Sung Kim, Donggeun Ko, Matthew T. Smith, Robin R. Hammond, Peter C. Stair, and Kenneth R. Poepelmeier. Catalytic oxidative dehydrogenation of propane over Mg-V/Mo oxides. // *Journal of Catalysis*, 2004, 223, 419-431.

27. Nilsson J., Landa-Canovas A.R., Hansen S., Andersson A. An investigation of the Al-Sb-V-W-oxide system for propane ammoxidation. // *Journal of Catalysis*. 1999. V. 181. P. 442-457.

28. Ina Grißtede. Die partielle Oxidation von Propan zu Acrylsäure. Dissertation, Universität Karlsruhe, 2004.

29. Ueda W., Oshihara K. Selective oxidation of light alkanes over hydrothermally synthesized Mo-V-M-O (M – Al, Ga, Bi, Sb and Te) oxide catalysts. // *Appl. Catal. A: General*. 2000. v. 200. N 1-2. p. 135.

30. Xiu-Juan Yang, Ru-Ming Feng, Wei-Jie Ji, Chak-Tong Au. Characterization and evaluation of Mo–V–Te–Nb mixed metal oxide catalysts fabricated

via hydrothermal process with ultrasonic pretreatment for propane partial oxidation. // *Journal of Catalysis*. 253. 2008. 57–65.

31. Winnacker-Kuchler: *Chemische Technik / Fifth edition*. Vol. 8. Wiley-VCH, Weinheim.