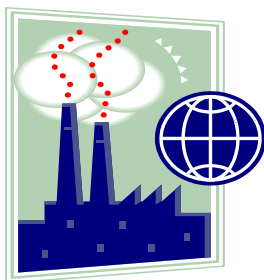


МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ДНІПРОВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Я.М. ЧЕРНЕНКО  
Л.П.ЛАРИЧЕВА



# Методичні вказівки до виконання практичних занять

з дисципліни „Каталізатори та сорбенти”  
для здобувачів вищої освіти  
другого (магістерського) рівня вищої освіти  
зі спеціальності 161 Хімічні технології та інженерія

Затверджено  
редакційно-видавничою секцією  
науково-методичної ради ДДТУ  
15.03.2018 р. протокол № 3

Кам'янське  
2018 р.

Розповсюдження і тиражування без офіційного дозволу Дніпровського державного технічного університету заборонено.

Методичні вказівки до виконання практичних занять з дисципліни „Каталізатори і сорбенти” для здобувачів вищої освіти денної та заочної форми навчання спеціальності 161 "Хімічні технології та інженерія". / Укл.: Черненко Я.М., Ларичева Л.П., Кам'янське: ДДТУ, 2018. – 32с.

**Укладачі:** доцент Черненко Я.М.  
доцент Ларичева Л.П.

Рецензент: к.т.н., доцент Маховський В.О.

Затверджено на засіданні кафедри ХТНР  
11 .03.2018 (протокол № 3)

Методичні вказівки до практичних занять відповідають робочій програмі курсу «Каталізатори та сорбенти» і мають на меті набуття навичок розрахунків складних каталітичних процесів та обладнання для здійснення каталітичних процесів.

## ПЛАН

### Проведення практичних занять з дисципліни «Каталізатори та сорбенти»

Метою практичних занять є набути навичок розрахунків складних каталітичних процесів та обладнання для здійснення каталітичних процесів.

#### Перелік практичних занять (32 години)

1. Розрахунок адсорбера установки сушки на цеолітах циркуляційного газу
2. Розрахунок об'єму залізохромового каталізатору.
3. Складання матеріального балансу контактного апарату та розрахунок необхідної кількості каталізатору
4. Розрахунок одношарового каталітичного реактора окислення  $\text{SO}_2$  в  $\text{SO}_3$
5. Розрахунок характеристик фільтруючого шару каталізатору.
6. Визначення основних розмірів реактора та об'єму каталізатора для окислення шкідливих домішок.
7. Визначення об'єму реактора окислення оксиду азоту.

#### План проведення практичного заняття

1. Постанова задачі.
2. Обговорення теоретичного матеріалу з тематиці заняття.
3. Визначення алгоритму розрахунку складних каталітичних процесів та обладнання для здійснення каталітичних процесів згідно завдання.
4. Здійснення розрахунку складних каталітичних процесів та обладнання для здійснення каталітичних процесів згідно завдання.
5. Захист студентами отриманих результатів.

## ВСТУП

Перевага каталітичних процесів полягає в тому, що вони компактні, високопотужні, стабільно забезпечують високу ступінь протікання процесу. При цьому шкідливі компоненти перетворюються в нешкідливі, або легко виділяються із газової суміші.

Каталіз є основним засобом здійснення хімічних перетворень у природі й у практичній діяльності людини. Його можна визначити як прискорення хімічних реакцій під впливом речовин — каталізаторів, що вступають у проміжну хімічну взаємодію з реагуючими речовинами, але не входять до складу продуктів і регенеруються після кожного циклу взаємодій. Застосування каталізатора дозволяє збільшувати швидкість хімічних реакцій від незмірно малих величин до надзвичайно великих і, що ще важливіше, направляти хімічні реакції у бік утворення визначеного, бажаного продукту з ряду можливих. Каталіз може бути використаний для прискорення всіх термодинамічно дозволених реакцій без витрати зайвої енергії і самого каталізатора. Усе це пояснює надзвичайне поширення каталізу у промисловості і визначає актуальність розробок у даному напрямку.

В процесі вивчення дисципліни «Каталізатори та сорбенти» здобувачи вищої освіти мають набути компетенції щодо планування та розробці технологічних процесів, використання досвіду інших, володіння способами впровадження власних технічних та технологічних розробок у виробничий процес, володіння інформаційними технологіями. Це неможливо без знання сучасних методів складних розрахунків у технології каталізаторів та сорбентів.

У методичних вказівках до практичних робіт наведені приклади розрахунків з технології виготовлення контактних мас, окислення аміаку та двооксиду сірки, контактної очистки газових викидів, іонобмінної очистки.

## Практичне заняття №1

### Розрахунок адсорбера установки сушки на цеолітах циркуляційного газу

**Мета роботи** – вміти правильно застосовувати теоретичні знання для розрахунків адсорбера установки сушки на цеолітах циркуляційного газу, що містить водень з установки каталітичного ріформингу.

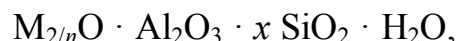
#### 1.1 Теоретичні основи

Цеолітові каталізатори використовують для проведення реакцій органічного і неорганічного синтезу (циклів): крекінг, алкілування, гідрування, окислення тощо. У деяких випадках вони проявляють активність без добавок промоторів, а в інших — при нанесенні на них активних компонентів. Цеолітові каталізатори термічно стабільні, стійкі до таких отрут, як сірчасті і азотовмісні сполуки, не викликають корозії металу (апаратури).

Всі природні і більшість синтетичних цеолітів є кристалічними алюмосилікатами, що містять оксиди лужних і лужноземельних металів, з відмінною, суворо регулярною структурою пір, які заповнені в звичайних температурних умовах молекулами води. При нагріванні цеоліти виділяють водяну пару, при цьому самі не руйнуються. Звідси назва їх: грецькі слова — «цео» і «літ» — «кипляче каміння».

Скелет цеолітів має каркасну структуру з сотоподібними смужками. В одному грамі цеоліту є  $\approx 3 \cdot 10^{20}$  порожнин.

Найбільше значення в каталізі мають цеоліти типу А, Х, Y з міцним тривимірним скелетом, загальна формула їх:



де  $n$  — валентність металевого катіона М;  $x$  — число молей  $SiO_2 : Al_2O_3$ ;  
 $y$  — число молей води.

Величина  $x$  визначає структуру і властивості цеолітів. В цеоліті типу «А» значення  $x$  близьке до 2. В цеолітах типу «Х» значення  $x$  змінюється в межах 2,2...3,0, а цеолітах типу «Y» — 3,1 ...5,0. Для каталітичних процесів використовують цеоліт з  $x = 2,8 \dots 6,0$ .

При синтезі цеоліти одержують в  $Na^+$ -формі.

Принципова схема одержання гранульованих цеолітів зводиться до наступних операцій: приготування розчинів, осадження алюмосилікагідрогеля, кристалізація гідрогелей в лужному середовищі, промивка, формування, теплообробка.

Як сировину використовують силікат-глибу,  $Al(OH)_3$  і  $NaOH$ . Гідроксид алюмінія розчиняють в киплячому розчині  $NaOH$ . Одержаний алюмінат натрію доводять до робочої концентрації водою. Силікат-глибу розварюють в автоклаві гострою парою, розчин скла розбавляють водою до отримання необхідної концентрації.

### 1.2 Вихідні дані:

витрата газу  $G = 40000 \text{ м}^3/\text{год.}$ ;

тиск газу на вході в адсорбер  $P = 3,0 \text{ МПа}$ ;

температура  $t = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ ;

точка роси осушеного газу  $t_p = - 60 \text{ }^\circ\text{C}$ ;

тривалість циклу адсорбції  $\tau = 6 \text{ годин}$ ;

число циклів, доба – 4;

середній діаметр часток адсорбенту  $0,0025 \text{ м}$ ;

середня щільність адсорбенту  $\rho_{ад} = 700 \text{ кг/м}^3$ .

Склад газу наведений в таблиці 1.1.

Молекулярна маса газу  $M = 1/0,1215 = 8,23$ .

Щільність газу при нормальних умовах  $\rho_r = M/22,4 = 0,3674 \text{ кг/м}^3$ ;

вологівміст сирого газу  $W_r = 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ кг/м}^3$ .

Таблиця 1.1 – Склад циркуляційного газу

Компоненти	Мольні частки $Y_i$	$Y_i / M_i$
$H_2$	0,1740	0,0870
$CH_4$	0,3200	0,0700
$C_2H_6$	0,3100	6,0103
$C_3H_8$	0,1500	0,0034
$C_4H_{10}$	0,0460	0,0008
<b>Разом</b>	<b>1,0000</b>	<b>0,1215</b>

### 1.3 Розрахунок

Визначаємо максимально допустиму швидкість газу в адсорбері:

$$U_r = (78C \cdot \rho_{ад} \cdot d_{ад} \cdot g / \rho_r)^{0,5} \quad (1.1)$$

$$U_r = (78 \cdot 0,03 \cdot 700 \cdot 0,0025 \cdot 9,81 / 9,93)^{0,5} = 4 \text{ м/с} = 240 \text{ мм/хв.};$$

де  $\rho_r$  — щільність газу при робочих умовах,  $\text{кг/м}^3$ ;

$\rho_{ад}$  — щільність адсорбенту,  $\text{кг/м}^3$ ;

$C$  — константа, яка приймається в межах  $C = 0,025 \dots 0,033$ ;

$g$  — прискорення сили тяжіння,  $\text{м/с}^2$ .

$$\rho = \rho_0 \frac{P \cdot T_0}{P_0 \cdot T} = 0,3674 \frac{3,0 \cdot 273}{0,3 \cdot 303} = 9,93 \text{ кг/м}^3. \quad (1.2)$$

Приймаємо допустиму лінійну швидкість газу рівної  $U_p = 100$  м/хв. Об'єм газу, що осушується:

$$G = 40000 \cdot 24 = 960000 \text{ м}^3/\text{добу}.$$

Тоді

$$G = G \cdot W_r / n. \quad (1.3)$$

$$G = 960000 \cdot 1,1 \cdot 10^{-3} / 4 = 264 \text{ кг}.$$

де  $n$  — число циклів за добу.

Розраховуємо внутрішній діаметр адсорбера  $D$  по формулі:

$$D = \sqrt{G / 0,785 \cdot U_n}, \text{ м} \quad (1.4)$$

де  $G$  — об'єм газу, що осушується,  $\text{м}^3/\text{хв}$ .

$$G = G_r \frac{T \cdot P_0}{T_0 \cdot P} \cdot \frac{1}{24 \cdot 60} = 96000 \frac{302 \cdot 0,1}{273 \cdot 3,0} \cdot \frac{1}{1440} = 24,7 \text{ м}^3/\text{хв}. \quad (1.5)$$

$$D = \sqrt{\frac{24,7}{0,785 \cdot 100}} = 0,561 \text{ м}.$$

Приймаємо  $D = 1,0$  м.

Лінійна швидкість газу у вільному перерізі складе:

$$U_r = \frac{M}{0,785 \cdot D^2} = \frac{24,7}{0,785 \cdot 1^2} = 31,46 \text{ м/хв.} < U_p. \quad (1.6)$$

Таким чином, виконується умова  $U_r < U_p$ .

Визначаємо питоме навантаження шару по воді:

$$g_B = \frac{G_{\text{H}_2\text{O}}}{0,785 \cdot D^2}; \quad (1.7)$$

$$g_B = \frac{264}{0,785 \cdot 6 \cdot 1^2} = 0,56 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{год.}) = 0,93 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{хв.})$$

Розраховуємо висоту адсорбційної зони:

$$h = 31,3 \frac{g_B \cdot 0,785}{U_1^{0,5506} \left( P / P_0^{0,2646} \right)}; \quad (1.8)$$

$$h = 31,3 \frac{0,93 \cdot 0,785}{31,46^{0,5506} \left( 100^{0,2646} \right)} = 1,31 \text{ м}.$$

де  $g_B$  — питоме навантаження;

$P/P_0$  — відносна вологість газу, що осушується.

Приймаємо висоту шару адсорбенту  $H = 5 \cdot D = 5 \cdot 1 = 5$  м.

Знаходимо динамічну рівноважну вологість шару  $a_p = 14$  %.

Розраховуємо мінімально необхідну висоту шару каталізатора (адсорбенту) по формулі:

$$h_m = \frac{127,4 \cdot G_{H_2O}}{\rho_{ad} \cdot D_{ad}^2 \cdot a_B}, \quad (1.9)$$

$$h_m = \frac{127,4 \cdot 264}{700 \cdot 1^2 \cdot 12,35} = 2,89 < H_1;$$

де  $a_d$  — вологоємність адсорбенту.

$$a_d = \frac{a_p \cdot (H - 0,45h)}{H}; \quad (1.10)$$

$$a_d = 14 \cdot (5 - 0,45 \cdot 1,31) / 5 = 12,35 \text{ \%}.$$

Отже, прийнята висота шару адсорбенту  $H = 5$  м є достатньою.

#### 1.4 Контрольні питання

1. Що являє собою цеоліт?
2. Де застосовується цеолітові каталізатори?
3. Які типи цеолітів існують?
4. Перерахуйте основні стадії виробництва цеоліту.
5. Яке обладнання входить до технологічної схеми виробництва гранульованого цеоліту?



## Практичне заняття №2

### Розрахунок об'єму залізохромового каталізатору.

**Мета роботи** – вміти правильно застосовувати теоретичні знання для розрахунків об'єму залізохромового каталізатора.

#### 2.1 Теоретичні основи

Каталітична конверсія монооксиду вуглецю з водяною парою за середньотемпературних умов протікає на залізохромових каталізаторах. Ці каталізатори належать до числа найбільш активних і дешевих і, крім того, працюють у найбільш сприятливих, з точки зору термодинаміки, умовах, коли рівновага реакції зсунута вправо.

Залізохромовий каталізатор має бідисперсну структуру. Обсяг дрібних пор каталізатора рівний обсягу пор оксиду заліза. Обсяг великих пор обумовлюється процесами, що протікають під час приготування каталізатора: вологості пасти, швидкості виділення вологи, часу перемішування формувальної маси, температурного режиму сушіння та прожарювання.

#### 2.2 Вихідні дані:

Визначити необхідний об'єм та продуктивність залізохромового каталізатору за 1 годину для конверсії  $10000 \text{ м}^3$  сухого напівводного газу, який містить 35 % CO, якщо об'ємна швидкість —  $350 \text{ м}^3/\text{м}^3$  каталізатору. Температура конверсії  $430 \text{ }^\circ\text{C}$ ; тиск  $P = 0,1 \text{ МПа}$ ; ступінь конверсії — 80 %, відношення об'ємів пара : газ  $n = 1$ , частка вільного об'єму каталізатору  $M = 0,47$ .

Конвертор має такі розміри: внутрішній діаметр 3,8 м; висота 24,57 м; об'єм каталізатору  $90,6 \text{ м}^3$ . Потужність конвертора по сухому газу в конверторі  $2200 \text{ год}^{-1}$ .

#### 2.3 Розрахунок

Продуктивність каталізатору в конверторі визначається за формулою :

$$Z = \frac{\mu \cdot \rho \cdot 273 \cdot 3600}{C + T} \cdot \frac{C_{\text{CO}} \cdot \alpha}{100 \cdot (n + 1)}, \quad (2.1)$$

де  $\mu$  — частка вільного об'єму каталізатора;

$T$  — температура, К;

$C_{\text{CO}}$  — концентрація CO в початковому сухому газі, % об'єм.

$\alpha$  — відношення об'ємів пара:газ;  $n$  — відношення об'ємів пара:газ;

$\tau$  — час контактування, с.;

$C$  — коефіцієнт запасу, який дорівнює 2, враховуючи втрати каталізатору.

$$Z = \frac{0,47 \cdot 100 \cdot 273 \cdot 3600 \cdot 35 \cdot 0,8}{0,94 \cdot (273 + 430) \cdot 2 \cdot 100 \cdot (1+1)} = 49 \text{ м}^3/(\text{м}^3 \cdot \text{год}).$$

Час контактування розраховуємо за формулою:

$$\tau = \frac{\mu \cdot \rho \cdot 273 \cdot 3600}{T \cdot W \cdot (n + 1)}, \quad (2.2)$$

де  $W$  — об'ємна швидкість газу.

Тоді:

$$\tau = \frac{0,47 \cdot 1 \cdot 273 \cdot 3600}{(273 + 430) \cdot 350 \cdot (1+1)} = 0,94 \text{ с.}$$

Об'єм каталізатору визначається за формулою:

$$V_k = V_c \cdot \tau \cdot C, \quad (2.3)$$

де  $V_c$  — секундний об'єм газової суміші при нормальних умовах, м<sup>3</sup>/с;

$C$  — коефіцієнт запасу у зв'язку з поступовим старінням каталізатору, він дорівнює 1,5...2;

Секундний об'єм газової суміші дорівнює:

$$V_c = \frac{10000}{3600} = 2,78 \text{ м}^3/\text{с.}$$

Підставляючи знайдені значення у формулу (2.3), отримуємо:

$$V_k = 2,78 \cdot 0,94 \cdot 2 = 5,22 \text{ м}^3.$$

## 2.4 Контрольні запитання

1. Яку структуру має залізохромовий каталізатор?
2. Що впливає на формування пористої структури залізохромового каталізатора?
3. В якій області температур активний середнетемпературний залізохромовий каталізатор марки 482 (СТК)?
4. За якою схемою виробляють залізохромовий каталізатор?
5. Наведіть алгоритм розрахунку залізохромового каталізатора.

## Практичне заняття № 3

### Складання матеріального балансу контактного апарату та розрахунок необхідної кількості каталізатору

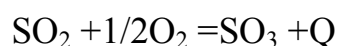
**Мета роботи** – вміти правильно застосовувати теоретичні знання для складання матеріального балансу контактного апарату та розрахунок необхідної кількості каталізатору.

#### 3.1 Теоретичні основи

Для розрахунків каталітичного відділення сульфатнокислотного виробництва приймаємо контактний апарат окислення SO<sub>2</sub> до SO<sub>3</sub> за схемою подвійного контактування (ПК) з 5 шарами гранульованого каталізатора й проміжним теплообміном.

Сірчистий газ після газодувки-нагнітача і зовнішнього теплообмінника розділяється на два потоки. Перший потік проходить всі теплообмінники контактного вузла, де нагрівається до 440...460 °С, потім проходить перший шар каталізатора. Після першого шару до цього потоку при зниженій температурі додається другий газовий потік (15...30 % загального об'єму), завдяки чому знижується температура газу при вході в другий шар. Після другого шару газова суміш охолоджується в теплообміннику, потім послідовно проходить решту трьох шарів каталізатора. Температурний режим апарату по шарах каталізатора регулюється відповідними засувками, встановленими на газопроводах.

До кислотних каталізаторів належать силікагелі, алюмогелі, алюмосилікати, які застосовують для крекінгу, гідратації, дегідратації та ізомеризації вуглеводів. Представником сольових осаджених каталізаторів являється барієва алюмованадієва контактна маса (БАВ), яка використовується в сульфатнокислотній промисловості для окислення двооксиду сірки в SO<sub>3</sub>, а також каталізатор марки ІК, низькотемпературний ванадієвий каталізатор окислення SO<sub>2</sub> та каталізатор КС. У виробництві сульфатної кислоти контактним методом окислення SO<sub>2</sub> в SO<sub>3</sub> за реакцією:



протікає тільки у разі, якщо присутній каталізатор. Найбільше розповсюдження з перерахованих каталізаторів отримав каталізатор БАВ — це вітчизняна контактна маса. Формула БАВ: V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> · 12SO<sub>3</sub> · 0,5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 2K<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · BaO · nKCl.

Для досягнення заданого ступеню окиснення SO<sub>2</sub> в SO<sub>3</sub> газова суміш повинна стикатися з ванадієвою контактною масою на протязі визначеного часу.

### 3.2 Вихідні дані

Скласти матеріальний баланс контактного апарату окислення амоніаку у виробництві нітратної кислоти, потужністю 14,6 т/год.  $\text{HNO}_3$  та визначити необхідну кількість каталізатора, якщо:

тиск процесу — 0,716 МПа,

вміст  $\text{NH}_3$  в амоніачно-повітряній суміші — 10,5 %;

ступінь конверсії —  $\alpha_k = 93,8$  %;

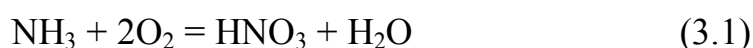
ступінь абсорбції —  $\alpha_a = 99,9$  %;

температура окислення на контактних сітках — 900 °С.

### 3.3 Розрахунок

Складаємо матеріальний баланс контактного апарату для окислення  $\text{NH}_3$  в  $\text{NO}$ .

Теоретичні витрати амоніаку на 1 т  $\text{HNO}_3$  відповідно рівнянню:



дорівнюють:

$$\frac{17}{63} \cdot 1000 = 270 \text{ кг.}$$

Фактичні витрати амоніаку при ступені конверсії 93,8 % і ступені абсорбції оксидів азоту — 99,9 % складають:

$$\frac{270}{0,938} \cdot 0,999 = 288 \text{ кг.}$$

Загальні витрати амоніаку за 1 годину:

$$14,6 \cdot 288 = 4205 \text{ кг.}$$

$$\frac{4205}{17} = 247 \text{ кмоль.}$$

Витрати повітря за 1 годину при вмісті в аміачно-повітряній суміші 10,5 % аміаку складають:

$$\frac{[247 \cdot (100 - 10,5)]}{10,5} = 2105 \text{ кмоль.}$$

Приймаємо, що повітря вміщує 21 %  $\text{O}_2$  і 79 %  $\text{N}_2$ , і визначаємо кількість кисню, який надходить з повітрям:

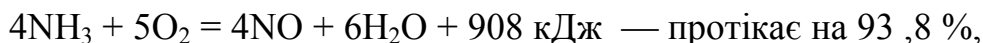
$$2105 \cdot 0,21 = 442 \text{ кмоль або } 442 \cdot 32 = 14144 \text{ кг.}$$

Кількість інших газів, які надходять з повітрям, в перерахунку на азот дорівнює:

$$2105 \cdot 0,79 = 1663 \text{ кмоль або } 1663 \cdot 28 = 46564 \text{ кг.}$$

Вміст парів води, навіть при повному насиченні повітрям при температурі 25 °С і тиску 8·10<sup>5</sup> Па — 0,4 %, тому в розрахунках цю цифру не включаємо.

В контактному апараті реакція:



а реакція:  $4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2 = 2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O} + 126900 \text{ Дж}$  — на 6,2 %.  $\text{N}_2\text{O}_4$ , яке утворюється, також не враховується.

Утворюється NO і  $\text{N}_2$ :

$$247 \cdot 0,938 = 232 \text{ кмоль або } 232 \cdot 30 = 6960 \text{ кг,}$$

$$247 - 0,062 - 0,5 = 1,7 \text{ кмоль,}$$

пари води:

$$247 \cdot 1,5 = 371 \text{ кмоль } 371 - 18 = 6678 \text{ кг.}$$

При утворенні NO та  $\text{N}_2$  зв'язалося киснем:

$(247 \cdot 0,938 \cdot 1,25) + (247 \cdot 0,062 - 0,75) = 301 \text{ кмоль}$ . залишилось кисню в нітрозному газі:

$$442 - 331 = 141 \text{ кмоль або } 141 \cdot 32 = 4512 \text{ кг.}$$

Кількість азоту, яка міститься в нітрозному газі:

$$1663 + 7,7 = 7670,7 \text{ кмоль або } 7670,7 \cdot 28 = 46780 \text{ кг.}$$

На основі виконаних розрахунків складаємо матеріальний баланс, який наведено в таблиці 3.1.

Таблиця 3.1 – Матеріальний баланс контактної апаратури

Прихід				Витрати			
Компоненти	кг	кмоль	%мас	Компоненти	кг	кмоль	%мас
$\text{NH}_3$	4205	247	6,48	NO	6960	232	10,72
$\text{O}_2$	14144	442	21,79	$\text{NO}_2$	4512	141	6,95
$\text{N}_2$	46564	1663	71,73	$\text{H}_2\text{O}$	6678	371	10,28
				$\text{N}_2$	46780	1670,7	72,05
Разом	64913	2352	100,0	Разом	69930	2414,7	100,0

*Розрахунок необхідної кількості каталізатора:*

Гранична ступінь перетворення амоніаку в NO складає 96,0 %.

1. Тривалість контакту амоніачно-повітряної суміші з каталізатором визначається із рівняння:

$$\tau = \frac{1}{k} \left[ \alpha_{\text{гр}} \cdot \ln \left( \frac{\alpha_{\text{гр}}}{\alpha_{\text{гр}} - \alpha} \right) - \alpha \right], \quad (3.2)$$

де  $\alpha_{\text{гр}}$  — гранична ступінь перетворення;

$\alpha$  — ступінь перетворення амоніаку в оксиди азоту за час контакту газу з каталізаторними сітками  $\tau$ ;  $k$  — константа швидкості реакції.

Константа швидкості реакції дорівнює:

$$k = A \cdot 10^5 \cdot e^{-\frac{33494}{RT}}, \quad (3.3)$$

де 33494 — енергія активації, Дж/моль;

$R$  — газова стала (8,29 Дж/моль·°C).

Підставляємо значення величин та визначаємо:

$$A \cdot 10^6 = 9 \cdot 10^5 \cdot e^{-0,013 \cdot (7,3)^{0,2}} - 3,5 \cdot 10^3 \cdot 7,8 + 7,3 \cdot 10^5 = 4,5018 \cdot 10^5 - 0,2555 \cdot 10^5 + 7,8 \cdot 10^5 = 1204640.$$

Тоді  $k = 38457$ :

$$\tau = \frac{1}{38457} \left[ 0,96 \cdot \ln \left( \frac{0,96}{0,96 - 0,938} \right) \right] = 0,7 \cdot 10^{-4} \text{ с.}$$

Кількість необхідних платиноводієвих сіток діаметром ниток 0,009 см та числом переплетінь 1024 на см<sup>2</sup> сітки, розраховуємо за рівнянням:

$$m = 1,43 + 1,57 \cdot P, \quad (3.4)$$

де  $P$  — тиск газу, 7,3 атм., або 0,716 МПа.

Підставляємо значення величин:

$$m = 1,43 + 1,57 \cdot 7,3 = 13 \text{ шт.}$$

Беремо із запасом (15 шт.), враховуючи їх поступове отруєння.

Коли застосовується шар неплатинового каталізатора в 50 мм, то він замінює дві платиноідні сітки. Висота шару в даному випадку активованого і термостійкого залізо-хромового каталізатора буде складати:

$$h = \frac{50 \cdot m}{2} = 188 \text{ мм.} \quad (3.5)$$

Площа перерізу контактних платиноідних сіток:

$$S = \frac{(100 \cdot \tau \cdot V_0) \cdot T_k \cdot P_n}{1,1 \cdot m \cdot d \cdot P \cdot 273(1 - 1,57 \cdot d \cdot n^2)}, \quad (3.6)$$

де  $\tau$  — час каталізу, с;

$V_0$  — об'єм аміачно-повітряної суміші, м<sup>3</sup>;

$T_k$  — температура конверсії (1173 К);

$m$  — розрахункова кількість каталізаторних сіток, шт;

$d$  — діаметр ниток проводки, см;  $P_n$  — початковий тиск газу, Па;

$P_k$  — тиск газу при каталізі, Па;

$n$  — число переплетень на 1 см<sup>2</sup> сітки.

Об'єм амоніачно-повітряної суміші, яка проходить через каталізатор за 1 с, визначається за рівнянням:

$$V_0 = \left( \frac{2362 + 2414,7}{2} \right) \cdot \frac{22,4}{3600} = 14,8 \text{ м}^3.$$

Площа перерізу:

$$S = \frac{(100 \cdot 0,7 \cdot 14,8) \cdot 1173 \cdot 10^5}{1,1 \cdot 13 \cdot 0,009 \cdot 7,3 \cdot 10^5 \cdot 273 (1 - 1,57 \cdot 0,009 \cdot 1024^2)} = 1,18 \text{ м}^2.$$

Визначаємо діаметр контактних сіток:

$$D = \sqrt{\frac{4 \cdot S}{\pi}}, \quad (3.7)$$
$$D = \sqrt{\frac{4 \cdot 1,18}{3,14}} = 1,23 \text{ м.}$$

Діаметр сіток із врахуванням їх затисків в кільці (80 мм), складає:

$$1,23 + 0,08 = 1,31 \text{ м.}$$

приймаємо  $D = 1,6 \text{ м}$ .

Активна поверхня  $1 \text{ м}^2$  сітки:

$$S = \frac{3,14 \cdot 2 \cdot 10000 \cdot 0,009 \cdot \sqrt{1024}}{10000} = 1,81 \text{ м}^2.$$

Загальна поверхня усіх сіток:

$$F = 1,81 \cdot 1,18 \cdot 12 = 25,6 \text{ м}^2.$$

Напруженість  $1 \text{ м}^2$  активної поверхні сіток за добу складає:

$$\frac{4205 \cdot 24}{23,6} = 3945,3 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{доб}).$$

Загальна маса сіток при масі  $1 \text{ м}^2$  сіток 875 г:

$$875 - 12 \cdot 1,18 = 12390 \text{ г.}$$

Напруженість 1 г платиноїдних сіток за добу дорівнює:

$$(4205 \cdot 24) \cdot 12390 = 8 \text{ кг NH}_3.$$

### 3.4 Контрольні запитання

1. За якою схемою здійснюється розрахунків каталітичного відділення сульфатнокислотного виробництва у контактному апараті окислення  $\text{SO}_2$  до  $\text{SO}_3$ ?
2. Які каталізатори належать до кислих і коли їх доцільно застосовувати?
3. Як впливає швидкість окиснення  $\text{SO}_2$  на ступінь окиснення  $\text{SO}_2$  в  $\text{SO}_3$ ?

## Практичне заняття №4

### Розрахунок одношарового каталітичного реактора окислення SO<sub>2</sub> в SO<sub>3</sub>

**Мета роботи** – вміти правильно застосовувати теоретичні знання для розрахунку одношарового каталітичного реактора окислення SO<sub>2</sub> в SO<sub>3</sub>.

#### 4.1 Вихідні дані

В одношаровому каталітичному реакторі, працюючому в режимі ідеального витіснення, здійснюється оборотна екзотермічна реакція окиснення SO<sub>2</sub> в фільтруючому шарі ванадієвого каталізатора. Температура в шарі каталізатора 565 °С. Початковий газ містить, % об.: SO<sub>2</sub> — 10,8; O<sub>2</sub> — 10,2; N<sub>2</sub> — 79. Витрата газу 16000 м<sup>3</sup>/год.; швидкість газу в апараті  $\omega = 1,3$  м/с.

Константа швидкості реакції окислення SO<sub>2</sub> в SO<sub>3</sub> при 580 °С дорівнює 13,6. Енергія активації  $E = 87800$  кДж/моль. Коефіцієнт запасу  $\phi = 1,3$ .

Визначити:

- об'єм каталізатора, який потрібно завантажити в реактор, щоб забезпечити міру перетворення SO<sub>2</sub> в SO<sub>3</sub> — 0,5;
- діаметр реактора;
- висоту шару каталізатора.

#### 4.2 Розрахунок

Реакція окислення двооксиду сірки в триоксид сірки



протікає в присутності каталізатора.

Об'єм каталізатору, який необхідний для забезпечення заданого ступеня перетворення визначають за формулою:

$$V_{\text{кат}} = \phi_3 \cdot V_{\text{г}} \cdot \tau_{\text{ср}} \quad (4.2)$$

де  $\phi_3$  — коефіцієнт запасу;

$\tau_{\text{ср}}$  — середній час перебування газу в шарі каталізатора, с;

$V_{\text{г}}$  — витрата газової суміші, м<sup>3</sup>/с.

Користуючись значеннями константи швидкості реакції, визначаємо час контактування газу з каталізатором, необхідний для забезпечення ступеня перетворення  $X = 0,55$ .



а) визначаємо  $\tau$  інтегруванням кінетичного рівняння

$$U_A = \frac{\partial X}{\partial \tau} \quad , \quad (4.3)$$

$$\int_0^\tau d\tau = \int_0^x \frac{dx}{U_A} = \int_0^x \frac{dx}{K \cdot C_{A_0}^2 (1-x)^2} \quad , \quad (4.4)$$

де  $K$  — константа рівноваги, що визначається за формулою:  $\lg K = 4905/T - 4,6455$ ;  $\lg K = 4905/838 - 4,6455 = 1,208$ ,  $K = 16,14$ ;  $C_{A_0}$  — початкова концентрація  $\text{SO}_2$  в газі, %, об.;  $C_i$  — початкова концентрація  $\text{O}_2$  в газі, % об.;  $X_p$  — рівноважна ступінь перетворення;  $k$  — константа швидкості окислення для  $565^\circ\text{C}$ , яка визначається за формулою:

$$2,31 \lg \frac{13,7}{k} = \frac{E}{R} \left( \frac{1}{T_{\text{сп}}} - \frac{1}{T_2} \right) \quad , \quad (4.5)$$

де  $k = 11,787$ .

Рівноважну ступінь перетворення  $X_p$  можна визначити як відношення рівноважних концентрацій або через константу рівноваги

$$x_p = k / \left[ k + \sqrt{(100 - 0,5 C_{\text{SO}_2} \cdot x_p) / (C_{\text{O}_2} - 0,5 C_{\text{SO}_2} \cdot x_p)} \right] \quad , \quad (4.6)$$

$$x_p = 16,4 / \left[ 16,4 + \sqrt{(100 - 0,5 \cdot 10,8 \cdot x_p) / (10,2 - 0,5 \cdot 10,8 \cdot x_p)} \right] .$$

Рівняння розв'язуємо методом підстановки для заданої температури  $x_p = 0,79$ .  
Вибираємо довільні значення  $x$  в межах від 0,1 до 0,5:

$$x_1 = 0,1; x_2 = 0,2; x_3 = 0,3; x_4 = 0,4; x_5 = 0,5.$$

Підраховуємо значення  $x$ , користуючись рівнянням

$$U = \left[ k / (2 \cdot C_{\text{SO}_2}) \right] \left[ (x_p - x) / x \right]^{0,8} (2 C_{\text{O}_2} \cdot C_{\text{SO}_2} \cdot x) \frac{273}{T} \quad . \quad (4.7)$$

$$\text{При } x_1 = 0,1 \quad \frac{1}{U_1} = \frac{2 \cdot 10,8}{10,8} \cdot \frac{838}{273} \left( \frac{0,1}{0,79 - 0,1} \right)^{0,8} \frac{1}{2 \cdot 10,2 \cdot 0,1} = 0,0678.$$

$$\text{При } x_2 = 0,2 \quad \frac{1}{U_2} = 0,143.$$

$$\text{При } x_3 = 0,3 \quad \frac{1}{U_3} = 0,246.$$

При  $x_4 = 0,4$   $\frac{1}{U_4} = 0,398$ .

При  $x_5 = 0,5$   $\frac{1}{U_5} = 0,653$ .

По знайдених значеннях  $\frac{1}{U}$  і  $x$  будемо графік (рисунок 4.1).

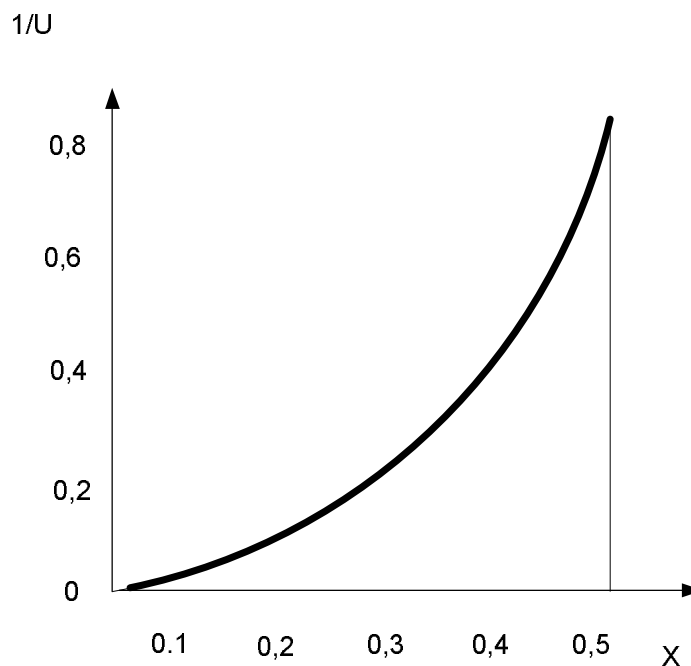


Рисунок 4.1 – Графік для визначення часу контактування

Підрахунок площі дає значення  $\tau = 0,12$  с.

Розраховані значення підставляємо в рівняння. Для визначення об'єму каталізатора:

$$V = 0,121,3 \cdot 16000 / 3600 = 0,693 \text{ м}^3.$$

Площа перерізу реактора рівна:

$$S = V / \omega;$$

$$S = \left(\frac{16000}{3600}\right) \cdot \left(\frac{838}{273}\right) \cdot \left(\frac{1}{1,3}\right) = 10,49 \text{ м}^2.$$

Діаметр реактора розраховується за формулою:

$$D = \sqrt{\frac{4 \cdot S}{\pi}} \quad (4.8)$$

$$D = \sqrt{\frac{4 \cdot 10,49}{3,14}} = 3,66 \text{ м.}$$

$$D = 3,66 \text{ м.}$$

Висота шару каталізатора:

$$h = x/S, \quad (4.9)$$
$$h = 0,693/10,49 = 0,066 \text{ м.}$$

### 4.3 Контрольні запитання

1. За якою схемою здійснюється розрахунків каталітичного відділення сульфатнокислотного виробництва у контактному апараті окислення  $\text{SO}_2$  до  $\text{SO}_3$ ?
2. Які каталізатори належать до кислих і коли їх доцільно застосовувати?
3. Як впливає швидкість окиснення  $\text{SO}_2$  на ступінь окиснення  $\text{SO}_2$  в  $\text{SO}_3$ ?

## Практичне заняття №5

### Розрахунок характеристик фільтруючого шару каталізатору.

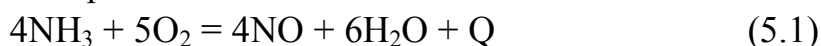
*Мета роботи* – вміти правильно застосовувати теоретичні знання для розрахунку характеристик фільтруючого шару каталізатору.

### 5.1 Теоретичні основи

Каталізатори конверсії амоніаку у виробництві нітратної кислоти випускають у вигляді сіток, спіралей, стружки, отриманих при розбризкуванні розплаву в охолоджуючу рідину. Наприклад, платинові каталізатори окислення амоніаку випускають у вигляді дротяної сітки. Сплави платини з деякими металами платинової групи (Pd, Rh) є неперевершеними каталізаторами для вибіркового окислення амоніаку в оксид азоту. Їх використовують у вигляді сіток різних розмірів, що дає можливість створити велику поверхню каталізатора в реакторі при відносно невеликих витратах платини. Застосовують сітки з діаметром дроту 0,045...0,09 мм

Велике розповсюдження отримали каталізаторні сітки, які мають склад: сплав № 1, %: Pt = 92,5; Pd = 4,0; Rh = 3,5; сплав № 2, %: Pt = 81,0; Pd = 15,0; Rh = 3,5; Ru = 0,5.

Окиснення аміаку відповідно реакції:



відбувається на каталізаторі, в якості якого застосовують наведені сітки із сплаву платини з родієм чи паладієм.

Напруженість каталізатора [кг/(м<sup>2</sup>·доба)] вимірюється кількістю амоніаку, який окиснений на 1 м<sup>2</sup> активної поверхні каталізатора за добу:

$$H = \frac{q_{\text{NH}_3} \cdot 24}{F_c}, \quad (5.2)$$

де  $q_{\text{NH}_3}$  — витрати амоніаку за годину, кг/год.;

$F_c$  — активна поверхня каталізаторної сітки, м<sup>2</sup>.

Для платинових сіток активна поверхня 1 м<sup>2</sup> складає:

$$F = 2 \cdot \pi \cdot d \cdot \sqrt{n} \quad (5.3)$$

де  $d$  — діаметр дроту сітки, см;

$n$  — число переплетень на 1 м<sup>2</sup> площі сітки.

У реактор фільтруючого шару не можна подавати газ при температурі, нижчій за температуру запалювання, оскільки це викликає втрату автотермічного, поступового охолодження всього шару і припинення роботи реактора. Температура запалювання каталізатора визначається активністю каталізатора, природою і концентрацією початкових реагентів. У процесі старіння каталізатора температура запалювання зростає.

Термостійкість каталізатора при температурах експлуатації має особливо велике значення для реакторів з нерухомим каталізатором, де температура неминуче змінюється в значних межах. Режим киплячого шару близький до ізотермічного.

## 5.2 Вихідні дані

Визначити гідравлічний опір фільтруючого шару каталізатора висотою  $H = 1,6$  м в реакторі діаметром  $D = 2,4$  м. Витрати газу  $V_r = 8000$  м<sup>3</sup>/год., щільність газу  $\rho_r = 0,45$  кг/м<sup>3</sup>, в'язкість газу  $\mu_r = 0,294 \cdot 10^{-4}$  Па·с.

Питома зовнішня поверхня зерен каталізатора  $S_m = 415$  м<sup>2</sup>/м<sup>3</sup>, пористість  $\varepsilon = 0,43$ , число « $m$ » часток каталізатора в 1 м<sup>3</sup> шару складає 106.

## 5.3 Розрахунок

Гідравлічний опір шару каталізатора визначається за формулою:

$$\Delta P = \frac{\xi \cdot H_0 \cdot S_m \cdot P_1 \cdot \omega_f^2}{8 \cdot \varepsilon_0^2}, \quad (5.4)$$

де  $\xi$  — коефіцієнт опору;  $H_0$  — висота нерухомого шару каталізатора, м;

$S_m$  — питома зовнішня поверхня зерен каталізатора, м<sup>2</sup>/м<sup>3</sup>;

$P_1$  — щільність газу, кг/м<sup>3</sup>;

$\omega_f$  — фіктивна швидкість газу, м/с;

$\varepsilon_0$  — пористість нерухомого шару.

а) фіктивна швидкість газу дорівнює:

$$\omega_f = \frac{V}{3600 \cdot F}, \quad (5.5)$$

$$\omega_f = \frac{8000}{3600 \cdot 4,5} = 0,49 \text{ м/с.}$$

б) коефіцієнт опору визначається за формулою:

$$\xi = \frac{11,6}{\text{Re}^{0,25}}, \quad (5.6)$$

де  $\text{Re}$  — критерій Рейнольдса

$$\text{Re} = \frac{\omega \cdot d \cdot \rho}{S \cdot \mu}, \quad (5.7)$$

де  $d$  — середній еквівалентний діаметр каналу між зернами. Оскільки

$$d = \frac{4 \cdot \varepsilon}{S}, \quad \text{то} \quad \omega = \frac{\omega_f}{\varepsilon}$$

$$\text{Re} = \frac{4 \cdot 0,49 \cdot 0,45}{415 \cdot 0,294 \cdot 10^{-4}} = 72,3.$$

Тоді

$$\xi = \frac{11,6}{72,3^{0,25}} = 4;$$

в) еквівалентний діаметр каналів

$$d = \frac{4 \cdot \varepsilon}{S}; \quad (5.8)$$

$$d = \frac{4 \cdot 0,43}{415} = 0,414 \cdot 10^{-2} \text{ м.}$$

Розраховані значення величин підставляємо у формулу (5.4):

$$\Delta P = \frac{4 \cdot 1,6 \cdot 415 \cdot 0,45 \cdot 0,49^2}{8 \cdot 0,43^3} = 451 \text{ Па,}$$

Коефіцієнт форми часток визначається за формулою:

$$\Phi = \frac{S_k}{S_{\text{ш}}}. \quad (5.9)$$

де  $S_k$  — поверхня часток каталізатора,  $\text{м}^2$ ;

$S_{\text{ш}}$  — поверхня шару того ж об'єму, що і частки,  $\text{м}^2$ .

Об'єм частки:

$$v = \frac{(1 - \varepsilon)}{m} = \frac{\pi d^3}{6}. \quad (5.10);$$

Її поверхня:

$$S = \frac{S}{m} = \frac{\pi d^2}{\Phi}, \quad (5.11)$$

де  $d$  — діаметр шару того ж об'єму, що і частка, м.

Із співвідношення отримаємо:

$$S = \frac{6 \cdot (1 - \varepsilon)}{\Phi \cdot d}. \quad (5.12)$$

Визначаємо діаметр за рівнянням:

$$d = \sqrt{\frac{6 \cdot (1 - \varepsilon)}{\pi \cdot m}}, \quad (5.13)$$

$$d = \sqrt{\frac{6 \cdot (1 - 0,43)}{3,14 \cdot 106}} = 0,0103, \text{ м.}$$

Коефіцієнт форми зерна дорівнює:

$$\Phi = \frac{6 \cdot (1 - \varepsilon)}{S \cdot d} \quad (5.14)$$

$$\Phi = \frac{6 \cdot (1 - 0,43)}{415 \cdot 0,0103} = 0,8.$$

#### 5.4 Контрольні запитання

6.

1. При якій температурі не можна подавати газ у реактор фільтруючого шару і чому?
2. У якому вигляді випускають каталізатори конверсії амоніаку у виробництві нітратної кислоти?
3. Напишіть реакцію окиснення амоніаку.

### Практичне заняття №6

#### Визначення основних розмірів реактора та об'єму каталізатора для окислення шкідливих домішок.

*Мета роботи* – вміти правильно застосовувати теоретичні знання для визначення основних розмірів реактора та об'єму каталізатора для окислення шкідливих домішок.

#### 6.1 Теоретичні основи

До групи каталізаторів для окислення шкідливих домішок відносяться каталізатори очистки викидних газів, які розподіляються на три основні групи:

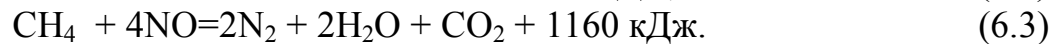
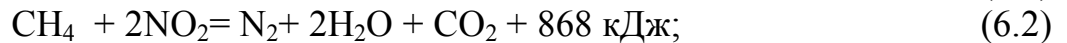
- каталізатори, що вміщують благородні метали;
- які мають в складі оксиди перехідних металів;
- змішані каталізатори, які включають оксиди *d*-елементів і метали платинової групи.

Для очистки викидних газів ТЕЦ, підприємств чорної металургії застосовують каталізатори на основі активного вугілля, яке насичують розчином ванадата або йодиду калію. Це каталізатор СКТ-2, який має питому вагу, 0,48 г/см<sup>3</sup>. Ступінь очистки газів на СКТ-2 складає 97—99 %.

Існують декілька способів очистки, наприклад:

1. Амоніачний спосіб знайшов застосування для очистки від оксидів азоту димових газів, що містять пил та оксиди сірки. Цей спосіб одержав назву «паранокс» і застосовують на підприємствах Японії. Недоліком очистки нітрозних газів аміаком є висока вартість амоніаку.

2. Очистка викидних газів від оксидів азоту природним газом застосовуються на нітратнокислотних установках, які працюють під тиском 0,716 МПа. При цьому протікають реакції:



Взаємодія NO<sub>2</sub> і NO з метаном проходить повністю у відновленому середовищі. Надлишок відновлюючих газів складає 10...20 % від теоретично необхідного.

Спалювання шкідливих домішок в факельних системах має високу повноту, яка досягається при температурі згоряння більше 1000 °С. Це викликає деякі ускладнення:

- необхідність застосування для факельної труби жароміцних матеріалів;
- значних додаткових витрат топкових газів для нагрівання викидних газів, які містять переважну кількість інертних компонентів і дуже малу долю шкідливих домішок;
- забезпечення повноти спалювання самого топкового газу і та ін.

Тому зараз проводяться інтенсивні дослідження по розробці ефективних та економічних способів каталітичного окислення шкідливих домішок у викидних газах різних процесів. Наприклад, існують діючі системи каталітичного окислення фенолів на деяких установках одержання фенолу і ацетону, окислення шкідливих домішок в газах бітумних установок. Процес протікає в дві стадії:

- дифузія із потоку до поверхні каталізатора (масопередача);
- окислення домішок на поверхні контакту (кінетика).

## 6.2 Вихідні дані

Визначити основні розміри реактора та об'єм каталізатора для каталітичного окислення шкідливих домішок промислових викидів, якщо:

об'єм викидів — 14500 м<sup>3</sup>/год.;

температура в реакторі — 245 °С;

ГДК фенолу — 0,01 мг/м<sup>3</sup>;

ГДК ацетону — 0,3 мг/м<sup>3</sup>;

катализатор АП-56 має характеристику:  
діаметр частинок — 0,003 м; довжина їх — 0,005 м;  
форма — циліндрична;  
пористість шару катализатора  $\varepsilon = 0,370$ ;  
ступінь очистки по фенолу — 0,995.  
Хімічний склад викидів, % (об.):  
 $N_2$  — 78,  $O_2$  — 21, пара води — 0,4,  $CO_2$  — 0,6.  
Концентрація шкідливих домішок,  $г/м^3$ :  
фенол — 1,4; ацетон — 0,6.

### 6.3 Розрахунок

Для розрахунку буде використане кінетичне рівняння окислення фенолу на катализаторі АП-56:

$$r = \frac{K \cdot C}{[1 + b(C_k - C_n)]} \quad (6.4)$$

Приклади кінетичних рівнянь для деяких систем «речовина–катализатор» наведені в таблиці 6.1.

Кінцева концентрація фенолу визначається за формулою:

$$C_k = 1,4 \cdot (1 - 0,995) = 0,007 \text{ г/м}^3.$$

Визначаємо необхідну кількість одиниць переносу:

$$N = \ln \frac{C_n}{C_k}, \quad (6.5)$$

$$N = \ln \frac{1,5}{0,007} = 5,3.$$

Таблиця 6.1 – Приклад кінетичних рівнянь

Речовина–катализатор	Вигляд рівнянь	Константи
Толуол–[Pt/Ni-Gr]	$r = K \cdot C_T = K_0 \cdot C$	$K_0 = 4,47 \cdot 10^6$ $E = 50244 \text{ кДж/моль}$
Фенол–CuO	$r = \frac{K \cdot C}{1 + b \cdot (C_0 - C)}$	$K_0 = 9,11 \cdot 10^{13}$ $E = 134403 \text{ кДж/моль}$ $b_0 = 2,76 \cdot 10^{-6}$ $Q = 72016 \text{ кДж/моль}$
Фенол–АП-56	$r = \frac{K \cdot C}{[1 + b(C_0 C)]^2}$	$K_0 = 7,06 \cdot 10^7$ $E = 55268 \text{ кДж/моль}$ $b_0 = 1,19 \cdot 10^7$ $Q = 67829 \text{ кДж/моль}$



Коефіцієнт дифузії розраховуємо із формули:

$$D = \frac{0,986 \cdot 10^{-2} \cdot T_0^{1,75}}{P_0 \cdot (V_A^{1/3} + V_B^{1/3})^2} \cdot \sqrt{\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}}, \quad (6.6)$$

де  $V_A, V_B$  — мольні об'єми речовини, яка окислюється, та повітря відповідно;

$M_A, M_B$  — молекулярні маси речовини та повітря;

$P_0$  — атмосферний тиск, МПа;

$M_A = 94,12$  — молекулярна маса фенолу;  $M_B = 29$  — молекулярна маса повітря.

$V_A$  — мольний об'єм фенолу  $C_6H_5OH$ :

$$V_A = 16,5 \cdot 6 + 1,98 \cdot 6 + 5,48 \cdot 1 - 20 = 96,36.$$

$V_B$  — мольний об'єм повітря:  $V_B = 20,1$ .

Питома поверхня шару каталізатора дорівнює:

$$d_0 = \frac{6}{d} \cdot \left( \frac{2}{3} + \frac{d}{3l} \right) \quad (6.7)$$

де  $d, l$  — діаметр і довжина частинки, відповідно, м:

$$d_0 = \frac{6}{0,003} \cdot \left( \frac{2}{3} + \frac{1}{3} \cdot \frac{0,003}{0,005} \right) = 1733 \text{ м}^2$$

Визначаємо еквівалентний діаметр каналів шару каталізатора за формулою:

$$d_e = \frac{4 \cdot \varepsilon}{a_0 \cdot (1 - \varepsilon)} \quad (6.8)$$

$$d_e = \frac{4 \cdot 0,37}{1733 \cdot (1 - 0,37)} = 0,00136 \text{ м.}$$

Питома доступна поверхня каталізатора розраховується за формулою

$$a = a_0 \cdot (1 - \varepsilon) \cdot \omega, \quad (6.9)$$

де  $\omega$  — коефіцієнт доступної поверхні, знаходиться за довідником [50]:

$$a = 1733 \cdot (1 - 0,37) \cdot 0,85 = 928 \text{ м}^2/\text{м}^3.$$

Визначаємо висоту шару каталізатора за масопередачею:

$$h = \frac{N \cdot u_f \cdot T_f}{\beta \cdot a \cdot T_0}, \quad (6.10)$$

де  $N$  — необхідна кількість одиниць переносу;  $u_f$  — швидкість фільтрування, м/с;  $T_0$  — температура в реакторі, К;  $\beta$  — коефіцієнт масопередачі, м<sup>2</sup>/с.

$$\beta_0 = \frac{0,395 \cdot D_0^{0,67} \cdot U_f^{0,64}}{\varepsilon^{0,64} \cdot \nu^{0,31} \cdot d^{0,36}}, \quad (6.11)$$

де  $\nu$  — кінематична в'язкість повітря, при 0 °С —  $\nu = 13,3 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$ .

$$\beta_0 = \frac{0,395 \cdot (7,2 \cdot 10^{-6})^{0,67} \cdot 0,5^{0,64}}{\varepsilon^{0,64} \cdot \beta \cdot \nu^{0,31} \cdot d^{0,36}} \quad (6.12)$$

Підставляємо знайдені значення в формулу:

$$h = \frac{5,3 \cdot 0,5 \cdot 518}{0,138 \cdot 928 \cdot 273} = 0,039 \text{ м.}$$

Константа швидкості реакції окислення фенолу:

$$K = 7,06 \cdot 10^7 \cdot \exp\left(-\frac{55268}{8,31 \cdot T_c}\right), \quad (6.13)$$

$$T_c = 0,5(T_p + T_k); \quad (6.14)$$

$$T_k = T_p + q \cdot (C_{II} - C_K), \quad (6.15)$$

де  $q$  — питома величина адіабатичного розігрівання, яка дорівнює:

$$q = \frac{Q_H}{(M_A \cdot C_v)}, \quad (6.16)$$

де  $Q_H$  — теплота згоряння фенолу, кДж/моль.

$$Q_H = 393,6 \cdot n_C + 121 \cdot m_H, \quad (6.17)$$

де  $n_C, m_H$  — число атомів вуглецю та водню в молекулі.

$$Q_H = 393,6 \cdot 6 + 121 \cdot 6 = 3087,6 \text{ кДж/моль.}$$

Тоді

$$g = \frac{3087,6}{94,12 \cdot 0,966} = 33,96 \text{ м}^3 \cdot \text{К/г.}$$

де 0,966 — теплоємність повітря, кДж/(м<sup>3</sup>·К).

Підставляємо знайдені значення в (6.15):

$$T_k = 518 + 33,96 \cdot (1,4 - 0,007) = 565;$$

$$T_c = 0,5 \cdot (518 + 565) = 541,5;$$

$$K = 7,06 \cdot 10^7 \cdot \exp\left(-\frac{67829}{8,31 \cdot 541,5}\right) = 327,0 \text{ с}^{-1}.$$

Коефіцієнт кінетичного рівняння розраховуємо за формулою:

$$b = 1,19 \cdot 10^{-7} \cdot \exp\left(\frac{67829}{8,31 \cdot 541,5}\right) = 0,419.$$

Швидкість реакції окислення фенолу за рівнянням:

$$r = \frac{327 \cdot 1,4}{[1 + 0,419 \cdot (1,4 - 0,007)]^2} = 182,6 \text{ кг/(м}^3 \cdot \text{с).}$$

Висота шару каталізатора за кінетикою:

$$h = \frac{5,3 \cdot 0,5 \cdot 1,4}{182,6} = 0,0203 \text{ м.}$$

Робоча висота шару каталізатора визначається за формулою:

$$h_p = 1,35(h_t + h_r), \quad (6.18)$$

$$h_p = 1,35 \cdot (0,039 + 0,0203) = 0,08 \text{ м.}$$

Необхідна поверхня фільтрації розраховується за формулою:

$$S = \frac{G'}{3600 \cdot U_\phi}, \quad (6.19)$$

де  $G'$  — об'єм промислових викидів, м<sup>3</sup>/год.

$$S = \frac{14500}{3600 \cdot 0,5} = 8,06 \text{ м}^2.$$

Приймаємо кільцеву корзину, в якій відношення  $H/D_{\text{ср}} = 2$ , тоді:

$$D_{\text{ср}} \frac{S}{H \cdot \pi} = \frac{S}{2 \cdot D_{\text{ср}} \cdot \pi}, \quad (6.20)$$

$$D_{\text{ср}} = \sqrt{\frac{S}{2\pi}}, \quad (6.21)$$

$$D_{\text{ср}} = \sqrt{\frac{8,06}{2 \cdot 3,14}} = 1,13 \text{ м,}$$

$$H = 2 \cdot 1,13 = 2,26 \text{ м.}$$

Визначаємо об'єм каталізатора за формулою:

$$V_k = D_{\text{ср}} \cdot h \cdot (H + 2h), \quad (6.22)$$

$$V_k = 3,14 \cdot 1,13 \cdot 0,08 \cdot (2,26 + 2 \cdot 0,08) = 0,69 \text{ м}^3.$$

#### 6.4 Контрольні запитання

1. Назвіть три основні групи, на які розподіляються каталізатори для окиснення шкідливих домішок.
2. Назвіть основні вимоги до каталізатора СКТ-2.
3. Які ускладненні можуть виникнути про згорянні шкідливих домішок в факельних системах? При якій температурі протікає даний процес?
4. Які ефективні та економічні способи каталітичного окислення шкідливих домішок у викидних газах ви знаєте?

## Практичне заняття №7

### Визначення об'єму реактора окислення оксиду азоту.

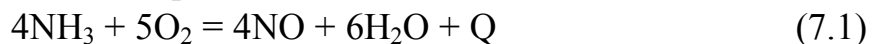
**Мета роботи** – вміти правильно застосовувати теоретичні знання для визначення об'єму реактора окислення оксиду азоту.

#### 7.1 Теоретичні основи

Каталізатори конверсії амоніаку у виробництві нітратної кислоти випускають у вигляді сіток, спіралей, стружки, отриманих при розбризуванні розплаву в охолоджуючу рідину. Наприклад, платинові каталізатори окислення аміаку випускають у вигляді дротяної сітки. Сплави платини з деякими металами платинової групи (Pd, Rh) являються неперевершеними каталізаторами для вибірного окислення аміаку в оксид азоту, їх використовують у вигляді сіток різних розмірів, що дає можливість створити велику поверхню каталізатора в реакторі при відносно невеликих витратах платини. Застосовують сітки з діаметром дроту 0,045...0,09 мм

Велике розповсюдження отримали каталізаторні сітки, які мають склад: сплав № 1, %: Pt = 92,5; Pd = 4,0; Rh = 3,5; сплав № 2, %: Pt = 81,0; Pd = 15,0; Rh = 3,5; Ru = 0,5.

Окислення амоніаку відповідно реакції:



відбувається на каталізаторі, в якості якого застосовують наведені сітки із сплаву платини з родієм чи паладієм.

Напруженість каталізатора [кг/(м<sup>2</sup>·доба)] вимірюється кількістю амоніаку, який окислений на 1 м<sup>2</sup> активної поверхні каталізатора за добу:

$$H = \frac{q_{\text{NH}_3} \cdot 24}{F_c}, \quad (7.2)$$

де  $q_{\text{NH}_3}$  — витрати амоніаку за годину, кг/год.;

$F_c$  — активна поверхня каталізаторної сітки, м<sup>2</sup>.

Для платинових сіток активна поверхня 1 м<sup>2</sup> складає:

$$F = 2 \cdot \pi \cdot d \cdot \sqrt{n} \quad (7.3)$$

де  $d$  — діаметр дроту сітки, см;

$\pi$  — число переплетень на 1 м<sup>2</sup> площі сітки.

#### 7.2 Вихідні дані

Реакцію окислення NO проводять на каталізаторі — активному та промотованому вугіллі, характеристика якого наведена нижче:

насипна щільність каталізатора,  $\rho = 480 \text{ кг/м}^3$ ;  
 тиск —  $2,5 \cdot 10^5 \text{ Па}$ ;  
 газова суміш складає:  $\text{NO}$  —  $1,8 \%$  мольні,  $\text{O}_2$  —  $5 \%$  мольні, решта —  
 повітря;

продуктивність реактора —  $60 \text{ т NO}_2$  за добу;  
 ступінь перетворення,  $x = 90 \%$ .

Визначити робочий об'єм реактора.

Контактний апарат має касету з 12 каталізаторними сітками з платиноїдного сплаву.

Параметри каталізаторної сітки:

робочий діаметр, м.....1,6;

загальна активна поверхня сіток,  $\text{м}^2$ .....43,8;

маса сіток, г.....2050,0;

діаметр апарату, мм.....2200;

висота апарату, мм .....7800.

### 7.3 Розрахунок

Припустимо, що коефіцієнт заповнення реактора каталізатором  $\alpha = V / v$   
 та об'єм реактора дорівнює об'єму каталізатора

1. Об'єм реактора розраховується за формулою:

$$v = \frac{G_{\text{NO}}}{U \cdot \rho}, \quad (7.4)$$

де  $G_{\text{NO}}$  — масові витрата оксидів азоту, кг;

$U$  — швидкість реакції, м/с;

$\rho$  — насипна щільність каталізатора,  $\text{кг/м}^3$ .

2. Швидкість каталітичної реакції (кмоль/кг·год.) можна описати  
 емпіричним рівнянням:

$$U = \frac{P_{\text{NO}}^2 \cdot P_{\text{NO}}}{(a + b \cdot P_{\text{NO}}^2 + P_{\text{NO}})}, \quad (7.5)$$

де  $a = 16,19$ ;  $b = 4,842 \cdot 10^5$ ;  $c = 135$ .

Виконаємо матеріальні розрахунки, необхідні для визначення парціального  
 тиску компонентів в кінцевому газі:

*Визначаємо необхідну кількість  $\text{NO}_2$ .*

Для забезпечення необхідної продуктивності, яка дорівнює:

$$\frac{60000}{24 \cdot 48} = 54,3 \text{ кмоль NO}_2 \text{ за годину.}$$

при ступені перетворення  $x = 0,9$  потрібно  $\text{NO}$ :

$$\frac{54,3}{0,9} = 60,38 \text{ кмоль/год.}$$

Масова витрата газоповітряної суміші:

$$G = \frac{60,38}{0,018} = 100644 \text{ кг/год.}$$

Склад кінцевої газової суміші, яка отримана в результаті матеріальних розрахунків, прийmemo відповідно реакції:



Мольна частка	Значення, $r_{\text{сум}}$
NO	0,014
NO <sub>2</sub>	0,204
O <sub>2</sub>	0,0129

$$\begin{aligned} P_{\text{NO}} &= P_{\text{сум}} \cdot r_{\text{сум}}; & (7.7) \\ P_{\text{NO}} &= 2,5 \cdot 10^5 \cdot 0,014 = 3,510^3 \text{ Па;} \\ P_{\text{NO}_2} &= 2,5 \cdot 10^5 \cdot 0,0129 = 3,22 \cdot 10^3 \text{ Па;} \\ P_{\text{O}_2} &= 2,5 \cdot 10^5 \cdot 0,204 = 5 \cdot 10^4 \text{ Па.} \end{aligned}$$

Значення  $U$  та  $P$  підставляємо в формулу (7.5)

$$\nu_{\text{кат}} = \nu_{\text{р}} = \frac{60,38}{0,126 \cdot 480} = 0,998 \text{ м}^3.$$

#### 7.4 Контрольні запитання

1. У якому вигляді випускають каталізатори конверсії амоніаку у виробництві нітратної кислоти?
2. Напишіть реакцію окиснення амоніаку.
3. За якою формулою розраховується напруженість каталізатора?

## ЛІТЕРАТУРА

1. Черненко Я. М. Каталізатори та сорбенти/ Я. М. Черненко, М. Д. Волошин, Л. П. Ларичева. — Кам'янське: ДДТУ, 2017. — 316 с.
2. Волошин М. Д. Технологія неорганічних речовин. Частина 1. Технологія газів / М.Д. Волошин, А.Б. Шестозуб, Я.М. Черненко, Л.О. Зеленська, Дніпродзержинськ: ДДТУ, 2009. — 268 с.
3. Каталітичне окиснення аміаку у виробництві азотної кислоти // О.В. Роменський, О. Є. Каштанов, Є. В. Осиченко, Т.Ф. Ведернікова, Хімічна промисловість України, 2001, № 5. — С. 3—4.
4. Основные процессы и аппараты химической технологии / Под ред. Ю. И. Дытнерского. — М. : Химия, 1991.— 496 с.
5. Технологія зв'язаного азоту: Підручник. За ред. Лобойко О. Я. — Харків : НТУ «ХП», 2007. — 536 с.
6. Власенко В. М. Катализ в азотной промышленности / В.М. Власенко, В.И. Атрощенко, К. : Наукова думка, 1983. — 200 с.
7. Гидроструйные технологии производства катализаторов //М.А. Обысов, В.Н. Ефремов, А. В.Обысов А. В. и др., Химическая промышленность, 2001, № 1. — С. 12— 18.
8. Справочник серноокислотчика / Под ред. К. М. Малина. — 2-е изд. — М. : Химия, 1971. — 746 с., ил.
9. Справочник нефтехимика. В 2-х томах. Том 1 / Под ред. С. К. Огородникова. — Л. : Химия, 1978. — 496 с.

## НАВЧАЛЬНЕ ВИДАННЯ

Методичні вказівки до практичних занять з дисципліни «Каталізатори та сорбенти» для здобувачів вищої освіти другого (магістрського) рівня спеціальності 161 Хімічні технології та інженерія денної та заочної форм навчання.

Укладачі:

Черненко Яна Миколаївна

Ларичева Людмила Павлівна

Підписано до друку 15.03. 2018, Формат А5

Обсяг 2,28 др.арк. Тираж 20 екз. Замовлення 780

51918 м.Камянське

вул. Дніпробудівська,2