

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г.  
ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра нефтехимии и техногенной безопасности

**Термическое обезвреживание жидких и газообразных отходов  
при производстве нитрила акриловой кислоты методом  
окислительного аммонолиза пропилена**

АВТОРЕФЕРАТ МАГИСТЕРСКОЙ РАБОТЫ

студента (ки) 2 курса 252 группы

направления 18.04.01 «Химическая технология»

код и наименование направления, специальности

Института химии

**Бодрова Андрея Сергеевича**

Научный руководитель

д.х.н., профессор  
должность, уч. ст., уч. зв.

\_\_\_\_\_  
подпись, дата

Р.И. Кузьмина  
инициалы, фамилия

Заведующий кафедрой

д.х.н., профессор  
должность, уч. ст., уч. зв.

\_\_\_\_\_  
подпись, дата

Р.И. Кузьмина  
инициалы, фамилия

Саратов 2022

## ВВЕДЕНИЕ

Одним из способов производства нитрила акриловой кислоты является окислительный аммонолиз пропилена в псевдоожигенном слое катализатора.

Получение НАК окислением пропилена в смеси с аммиаком имеет ряд преимуществ по сравнению с синтезом НАК из этилена через оксид этилена и этиленциангидрин или из ацетилен и синильной кислоты.

НАК широко используется в промышленности.

Акриловые волокна, на 85 % состоящих из нитрила акриловой кислоты, отличаются высокими эксплуатационными характеристиками и широко применяются во многих сферах потребления.

Важной отраслью потребления НАК является производство сополимеров акрилонитрила со стиролом и бутадиеном, т.к. акрилонитрил-бутадиенстирольные смолы (АБС) обладают высокой теплостойкостью и устойчивостью к агрессивным средам.

НАК широко используется при получении метиленглутаронитрила, полиэлектролитов, акриламида, акриловой кислоты и ее эфиров, ряда пластификаторов, гербицидов и т.д.

Рост производства нитрила акриловой кислоты связан с реализацией синтеза НАК из пропилена, обладающий высокими технико-экономическими показателями и позволивший значительно снизить цену на НАК.

Проектная мощность производства 170000 тонн НАК в год обеспечивается двумя рабочими реакторами и одной системой выделения и ректификации продуктов.

Однако, наряду с целевой реакцией образования НАК, протекает ряд побочных реакций. В качестве побочных продуктов отбирается товарная синильная кислота и товарный ацетонитрил.

Технологический процесс синтеза НАК сопровождается образованием отходов разного агрегатного состояния, в том числе акрилонитрила, синильной кислоты, ацетонитрила и пропилена, относящихся к 1-3 классу опасности.

Поэтому весьма **актуальными** являются исследования, направленные на разработку безотходных и малоотходных технологий органического и нефтехимического синтеза и, в том числе, производства нитрила акриловой кислоты.

Утилизация отходов осуществляется термоокислительным способом в специальной печи дожига, что позволяет квалифицировать процесс синтеза НАК каталитическим аммонолизом пропилена в разряд малоотходных технологий.

Сложность термоокисления отходов НАК заключается в необходимости сжигания многокомпонентных отходов разного агрегатного состояния. Схема этого процесса включает распределение технологических потоков и систему их подачи в печь дожига специальной конструкции.

В связи с этим **целью** данной квалификационной работы является модернизация печи термоокислительного процесса утилизации многокомпонентных отходов технологии НАК совместным окислением пропилена и аммиака.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие **задачи**:

- провести анализ состава продуктов и отходов синтеза НАК окислением пропилена в смеси с аммиаком;
- выявить недостатки действующего процесса дожига отходов производства НАК;
- проработать и предложить технологическое решение термоокислительного процесса утилизации отходов разного агрегатного состояния при производстве НАК;
- рассчитать материальный и тепловой баланс окислительного процесса в зависимости от состава утилизируемых отходов;
- оптимизировать технологическую схему и выявить оптимальные параметры процесса дожига отходов производства нитрила акриловой кислоты;

- оценить эффективность включения в технологическую схему производства НАК вертикальной печи дожига отходов с принудительной подачей воздуха.

**Научная новизна** данной выпускной квалификационной работы заключается в оптимизации технологической схемы производства нитрила акриловой кислоты путем усовершенствования блока дожига многокомпонентных отходов в печи с принудительной подачей воздуха.

**Практическая значимость** работы имеет несомненный интерес в связи с необходимостью снижения токсичных выбросов в окружающую среду. Газообразные и жидкие отходы производства НАК, относящиеся к 1 – 3 классу опасности, путем термоокисления в специально сконструированной печи дожига и при оптимальной системе подачи технологических потоков и принудительной подаче воздуха утилизируются с образованием малотоксичных продуктов.

Работа представлена на 77 страницах и состоит из следующих структурных элементов:

- Введение;
- Литературный обзор;
- Общая характеристика процесса;
- Термоокислительная утилизация отходов производства нитрила акриловой кислоты;
- Выводы;
- Список использованных источников.

Литературно-библиографический и патентный анализ написан на основе 28 источников.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

В первой главе работы проведен анализ литературных и патентных данных по процессу получения нитрила акриловой кислоты при окислительном аммонолизе пропилена.

Рассмотрены модификации производства акрилонитрила, перспективы развития процесса синтеза и технологическая схема цеха синтеза НАК.

Вторая глава касается защиты окружающей среды и безопасному проведению процесса производства НАК.

Детализированы экологические особенности производства нитрила акриловой кислоты, экологическая характеристика загрязнителей и описание схемы технологического процесса.

Третья глава посвящена термоокислительной утилизации отходов производства нитрила акриловой кислоты и технологическому решению проблемы утилизации отходов разного агрегатного состояния.

### **Выводы**

1. Проведены систематические исследования технологического режима процесса и технического состояния оборудования установки производства нитрила акриловой кислоты окислительным аммонолизом пропиленав псевдооживленном слое катализатора. В качестве побочных продуктов образуются и выделяются для дальнейшего использования синильная кислота и ацетонитрил.
2. В процессе производства НАК образуются многокомпонентные отходы разного агрегатного состояния, включающие синильную кислоту, акрилонитрил, ацетонитрил, пропилен, аммиак, сульфат аммония, пыль. Оптимальным способом детоксикации указанных веществ является термоокисление кислородом воздуха с подачей природного газа для обеспечения необходимого температурного режима процесса.
3. Предложена модернизация блока утилизации отходов НАК путем установки новой блочно-модульной печи Р-2003 с принудительной подачей воздуха, обеспечивающей стабильность работы производства целевых продуктов, надежность систем безопасности ведения процесса и защиту окружающей среды от токсичных выбросов. Оптимальным режимом работы блока уничтожения отходов является температура 880-940°C, содержание кислорода

в топке 5-6 % и давление природного газа в пределах (0,25-0,40) МПа. Распределение потоков организовано через 5 горелок и 30 инжекционных распылительных форсунок для отработанной воды в камере сгорания.

4. Подготовлены изменения в постоянный технологический регламент производства нитрила акриловой кислоты, относящиеся к описанию блока утилизации многокомпонентных отходов разного агрегатного состояния, безопасной его эксплуатации и касающиеся спецификации на основное технологическое оборудование и технические устройства, что обеспечивает безопасность технологического процесса особо опасного производства.

5. Сравнительный анализ состава дымовых газов термоокислительного обезвреживания отходов до и после включения в технологическую схему новой блочно-модульной печи Р-2003 показал соответствие содержания цианида водорода ( $1,50 \text{ мг/м}^3$ ), оксидов азота (менее  $0,1 \text{ мг/м}^3$ ) и серы ( $1362 \text{ мг/м}^3$ ), аэрозоля ( $6,0 \text{ мг/м}^3$ ) допустимым нормам предельно допустимых выбросов.

Полнота сгорания продуктов дала возможность обеспечения «бездымного» режима работы, что подтверждается визуальной фиксацией.

#### **Список использованной литературы**

1. Дюмаева И.В. Пути синтеза акрилонитрила // И.В. Дюмаева, Э.М. Мовсумзаде, К.Б. Мамедьярова, Е.Г. Евтихеева // Химия и химическая технология. - 2002. - № 4. С. 31-36.
2. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. 3-е изд., перераб. /Н.Н.Лебедев. – М.: Химия, 1981. – 608 с.
3. Справочник нефтехимика //под ред. С.К. Огородникова.- Т.2 - Л.:Химия, 1978.- 592 с.
4. Технологический регламент цеха СК и НАК / ООО "САРАТОВОРГСИНТЕЗ". 2003. – 430 с.
5. Складенко В.К. Экономика предприятия //В.К.Складенко, В.М. Прудников // М.:ИНФРА-М, 2007.- 528 с.

6. Патент 2219164 Российская Федерация, МПК<sup>7</sup> C07C253/24, 255/08. Способ получения акрилонитрила или метакрилонитрила / Брэздил Джеймс Фрэнк (US), Гофт Марк Энтони (US); заявитель и патентообладатель Дзе Стандарт Ойл Компании /-99106152/04; заяв. 20.01.2001; опуб. 20.12.2003// Изобретения. Полезные модели.-2003.-№35 (Пч)- С. 415.

7 Патент 6080882 США, МПК<sup>7</sup> C07C253/00./Asahi Kasei Kogyo K.K., Midorikawa Hideo, Sugiyama Naoki, Hinago Hidenori.-115195; Заявлено 15.07.1998; Опубликовано 27.06.2000 //№9-205531(Япония); НПК 558/319.

8. Получение акрилонитрила из пропана//РЖ Технология органических веществ.-2003.-№4.-03.04-19Н.10.- Реф.ст: Acrylonitrile from propane// Chem. Eng. (USA).-2002.109-№4, С.17.

9. Патент 2217232 Российская Федерация, МПК<sup>7</sup> C 07 C 253/26. Катализатор для получения нитрила акриловой кислоты и цианистого водорода/ Суреш Дев Дханарай (US), Сили Майкл (US), Папаризос Кростос (US), Фридрих Мари (US); заявитель и патентообладатель Дзе Стандарт Ойл Компании/ 98117081/04; заявл 10.06.2000; опубл 27.11.2003// Изобретения. Полезные модели.-2003.-№33(Пч) -С. 389.

10. Патент 2264385 Российская Федерация, МПК<sup>7</sup> C 07 C 253/26, C255/08. Способ производства акрилонитрила с получением в качестве сопродуктов цианида водорода и ацетонитрила/ Годбол Санджай (US), Сили Майкл (US), Сареш Дев (US); заявитель и патентообладатель Дзе Стандарт Ойл Компании/-2003127737/04; заявл. 27.03.2005; опубл. 20.11.2005 //Изобретения. Полезные модели.-2005.-№32(Пч) - С. 435.

11. Заявка 2004137100/04 Российская Федерация, МПК<sup>7</sup> C 07 C 253/26. Амоксидирование карбоновых кислот в смесь нитрилов/ Годбол Санджай (US), Сили Майкл (US), Папаризос Кростос (US).-заявл. 16.05.2003; опуб. 27.06.2005// Изобретения. Полезные модели.-2005.-№18(Пч) - С. 219.

12. Патент 2124476 Российская Федерация, МПК<sup>7</sup> C 01 C 3/02, C 07 C 253/32. Способ существенного снижения проскока аммиака в процессе производства

акрилонитрила /Вилфрид Шоу(US),Кеннет Биглер(US),Луис Тротт(US); заявитель и патентообладатель Дзе Стандарт Ойл Компании /94003820/25; заявл. 09,02,1994;опуб.10.01.1999// Изобретения.-1999.-№1(Пч) - С. 325.

15.Патент 2154632 Российская Федерация, МПК<sup>7</sup>С 07С 255/08, 253/26, С 01 С 3/02. Способ уменьшения количества непрореагировавшего аммиака, выходящего из реактора в процессе получения акрилонитрила, и способ получения акрилонитрила / Винсент Дж. Рейлинг (US), Джеффри Е. Ринкер (US), Джозеф С. Сарна (US), Тимоти Р.Макдонел; заявитель и патентообладатель Дзе Стандарт Ойл Компании/-№95113153/04 заявл.01.08.1995; опубл.20.08.2000 //Изобретения. Полезные модели. – 2000.- №23(Пч.) - С. 312.

16.Программа ACRYL-EX FX 2149 компании NALCO.

17.Патент 2242459 Российская Федерация МПК<sup>7</sup> С 07 С 253/26, 255/08 . Способ получения ненасыщенного моонитрила / Грехэм Энн М. (US), Годбоул Санджай П. (US), Ли Дэниел Дж. (US); заявитель и патентообладатель Дзе Стандарт Ойл Компании/-№98121500/04; заявл.27.11.1998; опубл. 20.12.2004 //Изобретения. Полезные модели. – 2004.-№35(Пч.) - С. 630.

19.Патент 2178410 Российская Федерация, МПК<sup>7</sup>С 07С 253/32, 255/08. Способ выделения акрилонитрила или метакрилонитрила / Джибсон Джеймс Стефен (US), Ринкер Джеффри Эрл (US), Вахтендорф Пол Тригг (US), Годбоул Сэнджей Пьюрушоттам (US); заявитель и патентообладатель Дзе Стандарт Ойл Компании/ 97101165/04;заявл. 20.02.1999; опубл. 20.01.2002 // Изобретения. Полезные модели .– 2002.-№2(Пч.) - С. 224.

20.Патент 2236400 Российская Федерация, МПК<sup>7</sup> С 07 С 253/24, 255/08. Способ производства акрилонитрила / Ринкер Джеффри Ирл. (US), Уоштендорф Пол Тригг (US), Литлл Винсент Эстор III (US), Годбол Санджай Пурушоттам(US);заявитель и патентообладатель Дзе Стандарт Ойл Компании/- №2002109213/04;заявл.10.10.2003;опубл.20.09.2004//Изобретения. Полезные модели. – 2004.-№26(Пч.) - С. 443.

21. Патент 2196766 Российская Федерация, МПК<sup>7</sup> С 07 С 253/24, 253/34, 255/08. Способ извлечения акрилонитрила или метакрилонитрила / Ринкер Джеффри Ирл. (US), Вахтендорф Пол Тригг (US), Годбол Санджай Пурушоттам (US); заявитель и патентообладатель Дзе Стандарт Ойл Компании / 97116380/04; заявл. 06.08.1997; опубл. 20.01.2003 // Изобретения. Полезные
25. Орлов Д.С. Экология и охрана биосферы при химическом загрязнении. / Д.С. Орлов, Л.К. Садовникова, И.И. Лозановская. - М.: Высшая школа, 2002 - 334 с.
26. Окружающая среда : Энциклопедический словарь-справочник / М: Прогресс, 1993 – 640 с.
27. Кукаренко А.А. Биотехнологические методы очистки и дезодорации газовоздушных выбросов / А.А. Кукаренко, А.Ю. Винаров // Экология и промышленность России. – 2001. - №9. – С. 23 -25.
28. Балгай С.В. Биохимическая очистка промышленных сточных вод / С.В. Балгай, О.А. Ковязина, А.В. Савин // Экология и промышленность России. – 2002. - №3. – С. 9-11.