

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)

18.04.01 «Химическая технология»  
(код и наименование направления подготовки)

---

Рационально использование природных и сырьевых ресурсов в химической технологии и  
нефтехимии  
(направленность (профиль))

---

## **ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА (МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ)**

на тему: Совершенствование технологии очистки отходящих газов производства  
карбамидоформальдегидного концентрата

---

Студент

А.В. Майоров

---

(личная подпись)

(И.О. Фамилия)

Научный  
руководитель

к.х.н., доцент Ю.Н. Орлов

---

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

Тольятти 2020

## Содержание

Введение .....	5
1 Литературный обзор .....	9
1.1 Общая характеристика производства КФК .....	9
1.2 Поиск палладиевых катализаторов для установки нейтрализации абгазов .....	10
1.2.1 Виды катализаторов и предъявляемые к ним требования .....	10
1.2.2 Выбор катализатора по предъявляемым требованиям .....	15
1.2.3 Подбор российских аналогов палладиевого катализатора по сновным показателям .....	17
1.3 Результаты патентного поиска .....	20
2. Анализ работы действующей установки по производству КФК.....	23
2.1 Характеристика производимой продукции .....	23
2.2 Описание технологического процесса .....	24
2.2.1 Сущность основного процесса .....	24
2.2.2 Получение спиртовоздушной смеси .....	26
2.2.3 Получение формальдегида .....	28
2.2.4 Хемосорбция формальдегида и получение карбамидоформальдегидного концентрата .....	32
2.2.5 Каталитическая конверсия газов, выбрасываемых в атмосферу.....	37
2.3 Анализ работы реактора дожига при пуске установки КФК-85 в технологический режим .....	38
3. Оптимизация оборудования на установке КФК-85 .....	41
3.1 Разработка технических решений и практических рекомендаций по замене катализатора .....	41
3.2 Техническое предложение по установке паровой турбины для подачи воздуха в технологическую систему .....	45

3.3 Составление принципиальной технологической схемы .....	50
3.4 Расчеты по замене катализатора в реакторе дожига .....	53
3.5 Расчет потребления электроэнергии электродвигателя .....	63
3.6 Сравнительный анализ экологических показаний .....	65
Заключение.....	67
Список используемых источников .....	68

## Перечень сокращений и обозначений

Сокращение	Расшифровка
КФК	Карбамидоформальдегидный концентрат
КФК-85	Технологическая установка по производству карбамидоформальдегидного концентрата на ПАО «Тольяттиазот»
Абгаз	Отходящие газы с производства
ГВС	Газовоздушная смесь
СВС	Спиртовоздушная смесь
ФСГ	Формальдегид содержащий газ
ЛОС	Легколетучие органические соединения
ПАЗ	Система противоаварийной защиты
ECS	Система очистки отходящих газов
PPt-47	Платиновый катализатор производства Johnson Matthey Formox
PPd-47	Палладиевый катализатор производства Johnson Matthey Formox
pH	Показатель кислотности
НТФ	Жидкий теплоноситель «Dowtherm»

## Введение

### **Актуальность и научная значимость настоящего исследования**

Энергоэффективность и экономия производственных ресурсов, является неотъемлемой частью требований, предъявляемых на сегодняшний день к работе производства. Предприятия стараются сократить издержки, оптимизировать производство для получения выгоды, а также оставаться конкурентными в своей нише производимой продукции.

Строительство Тольяттинского азотного завода, которому суждено было стать одним из лидеров мировой химической промышленности, началось в ноябре 1974 года. Предприятие возводилось по соглашению с известной фирмой Арманда Хаммера «Оксидентал Петролеум» (США). Благодаря этому сотрудничеству, СССР получал современное оборудование и передовые технологии, обеспечивающие высокую эффективность в работе агрегатов аммиака и карбамида. Спустя пять лет, а именно в апреле 1979 г., «Тольяттиазот» выдал первые тонны аммиака.

С каждым годом ужесточаются требования, нормы, правила, которые регламентируют работу предприятий, опасных производственных объектов.

Снижение энергозатрат существующего производства и модернизация оборудования на ПАО «Тольяттиазот» ведется на протяжении всего срока работы предприятия.

**Объект исследования:** система очистки отходящих газов с производства карбамидоформальдегидного концентрата и протекающий каталитический процесс.

**Предметом исследования** является палладиевый катализатор дожига отходящих газов марки PPd-47.

**Целью работы** является сокращение времени прогрева установки КФК-85 на производстве ПАО «Тольяттиазот».

**Гипотеза исследования** состоит в том, что замена катализатора позволит снизить температурный режим в реакторе дожига, что в свою очередь сократит время прогрева технологической установки КФК-85.

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

1. Провести анализ технологического процесса при пуске установки КФК-85 в режим работы, с последующим предложением, которое позволит сократить время пуска технологической установки, то есть применение более активного катализатора;
2. Подобрать катализатор, удовлетворяющий требования по температурному режиму для системы очистки отходящих газов;
3. Разработать техническое предложение и практические рекомендации к внедрению палладиевого катализатора в реактор дожига;
4. Рассчитать требуемый объем катализатора, необходимый для работы установки КФК при сниженном температурном режиме;
5. Предложить оптимизацию существующего оборудования для снижения энергозатрат и представить технико-экономические расчеты;
6. Провести сравнительный экологический анализ после применения катализатора марки PPd-47.

**Теоретико-методологическую основу исследования составили:** научные труды отечественных и зарубежных ученых в области очистки промышленных газов от вредных веществ, существующая система очистки ECS по производству КФК на ПАО «Тольяттиазот».

**Базовыми работами для настоящего исследования** стало предложения фирмы Johnson Matthey Formox для ПАО «Тольяттиазот» по использованию палладиевого катализатора в реакторе дожига для снижения выбросов вредных веществ в атмосферу. На основании характеристик

катализатора PРd-47 было найдено решение по снижению температуры газовой смеси, поступающей в реактор дожига.

**Методы исследования:** анализ литературных источников, технико-экономические расчеты и расчеты технологического оборудования.

**Опытно-экспериментальная база исследования** включала действующее оборудование позиции R-5506 установки КФК-85 предприятия ПАО «Тольяттиазот».

**Научная новизна исследования** состоит в применении палладиевого катализатора в системе очистки отходящих газов на производстве карбамидоформальдегидного концентрата.

**Теоретическая значимость исследования** заключается в использовании палладиевого катализатора в установках очистки отработанных газов на промышленных производствах.

**Практическая значимость исследования** заключается в совершенствовании технологии обеззараживания отходящих газов на производстве карбамидоформальдегидного концентрата.

**Состояние изученности выбранной темы:**

Применение палладиевых катализаторов широко используется в автомобильной промышленности по очистке выхлопных газов, а внедрение в остальные отрасли встречается ничтожно мало, так как стоимость палладия намного выше, чем платины или других драгоценных металлов.

**Достоверность и обоснованность результатов исследования обеспечивались:** использованием современных методов расчета технологического оборудования, соблюдения методик проведения экологических анализов.

**Личное участие автора в организации и проведении исследования** состоит в поиске и анализе научной литературы, патентов на изобретение. Предложена оптимизация существующего оборудования по установке паровой турбины для снижения энергозатрат производства. Разработано

техническое предложение и рекомендации по применению палладиевого катализатора, рассчитан необходимый объем загрузки катализатора, который позволит снизить температурный режим в реакторе ECS до 150 °С, проведены технико-экономические расчеты, составлена принципиальная технологическая схема.

Прохождение учебной и производственной практики, в ходе которых были изучены инструкции, положения и правила, регламентирующие работу установки КФК-85, осуществлялось на производстве ПАО «Тольяттиазот». Участие при проведении ремонтных работ на технологическом оборудовании, ознакомление с внутренним устройством реактора дожигания позиции R-5506 помогло при составлении технических предложений.

**Апробация и внедрение результатов работы** велись в течение всего исследования. Результаты были доложены на Всероссийской научно-технической конференции «Энергоэффективность и энергобезопасность производственных процессов» ЭЭПП-2019 в ноябре 2019 года. Был представлен доклад на тему «Снижение энергозатрат на установке КФК-85 при пуске оборудования в технологический режим».

**На защиту выносятся:**

1. Техническое предложение по внедрению паровой турбины;
2. Техническое решение и рекомендации по замене катализатора;
3. Технико-экономические расчеты.

**Структура магистерской диссертации** состоит из введения, трех разделов, заключения, списка используемых источников, включает в себя 53 наименования. Объем работы составляет 74 страницы машинописного текста, 16 рисунков, 9 таблиц, 23 формулы.

## **1 Литературный обзор**

### **1.1 Общая характеристика производства КФК**

Пуск установки КФК-85 состоялся 27 ноября 2007 года, на тот момент она была самая производительная в мире.

Производство карбамидоформальдегидного концентрата с содержанием активных компонентов карбамида и формальдегида до 85 % (КФК – 85). Проектная мощность производства составляет 147 тысяч тонн в год. Разработчик технологического процесса, является фирма «Perstorp AB» Швеция. Генеральный проектировщик – Тольяттинский институт азотной промышленности (ОАО «ТИАП»). Период непрерывной работы в году 8000 часов.

Установка по производству КФК-85 состоит из двух независимых друг от друга ниток конверсии метанола в формальдегид (Система 1 и Система 2) с одним общим узлом хемосорбции получаемого карбамидоформальдегидного концентрата и общими вспомогательными узлами.

Метод производства – газофазное каталитическое окисление метилового спирта кислородом воздуха до формальдегида и хемосорбция его из формальдегидсодержащих газов водным раствором карбамида.

Мощности по производству КФК созданы в ПАО «Тольяттиазот», в ПАО «Томский нефтехимический комбинат», в ПАО «Уралхимпласт», ПАО «Метафракс». ПАО «Метафракс» является самым крупным в России производителем метанола – основного сырья для производства КФК [1]. Недавно было открыто производство метанола в Щекино Тульской области. На ПАО «Тольяттиазот» существует собственное производство метанола, что сокращает расходы на транспортировку.

КФК используется при получении карбамидоформальдегидных и других смол [2], а также в качестве антислеживающей добавки в производстве карбамида с целью сохранения товарных свойств карбамида при его транспортировке и хранении.

Широкое внедрение экологически чистых смол на предприятиях лесотехнического комплекса [3] позволило ликвидировать свыше ста тысяч тонн ежегодных высокотоксичных формалинсодержащих стоков, которые прежде ежегодно сбрасывались в водные бассейны. Это улучшило экологическую ситуацию в регионах и стимулировало развитие деревообрабатывающей отрасли российской промышленности. Экологически чистая продукция востребована потребителем, прежде всего потому, что позволила убрать из производства вредный для здоровья формалин.

Производство древесностружечных плит, МДФ, OSB или фанеры является крупным потребителем карбамидоформальдегидных клеев. Годовая потребность карбамидоформальдегидной смолы (товарной концентрации) для завода ДСП (древесностружечной плиты) с производительностью 100000 м<sup>3</sup> в год составляет 130 тысяч тонн в год (при удельном расходе товарной смолы 130 кг/м<sup>3</sup> плиты). При этом наблюдается улучшение физико-механических показателей, снижение токсичности плит [4], а также уменьшение цикла прессования [5].

## **1.2 Поиск палладиевых катализаторов для установки нейтрализации абгазов**

### **1.2.1 Виды катализаторов и предъявляемые к ним требования**

Химические реакции, протекающие при участии катализаторов, называются каталитическими. Каталитическими свойствами обладают в той или иной степени практически все химические элементы и вещества – сами по себе или, чаще, в различных сочетаниях.

Катализатор – это вещество, которое ускоряет реакцию, но не входит в состав полученных продуктов реакции.

По своим физическим свойствам катализаторы подразделяются на гомогенные и гетерогенные. Гетерогенные катализаторы – это твердые вещества, гомогенные диспергированы в той же газовой или жидкой среде, что и реагирующие вещества. По форме исполнения катализаторы бывают сферические, цилиндрические, блочные сотовой структуры, а также различных разнообразных форм в соответствии с рисунком 1. В основном катализатор ячеистой структуры широко используется в каталитическом нейтрализаторе отходящих газов в машинах [6].

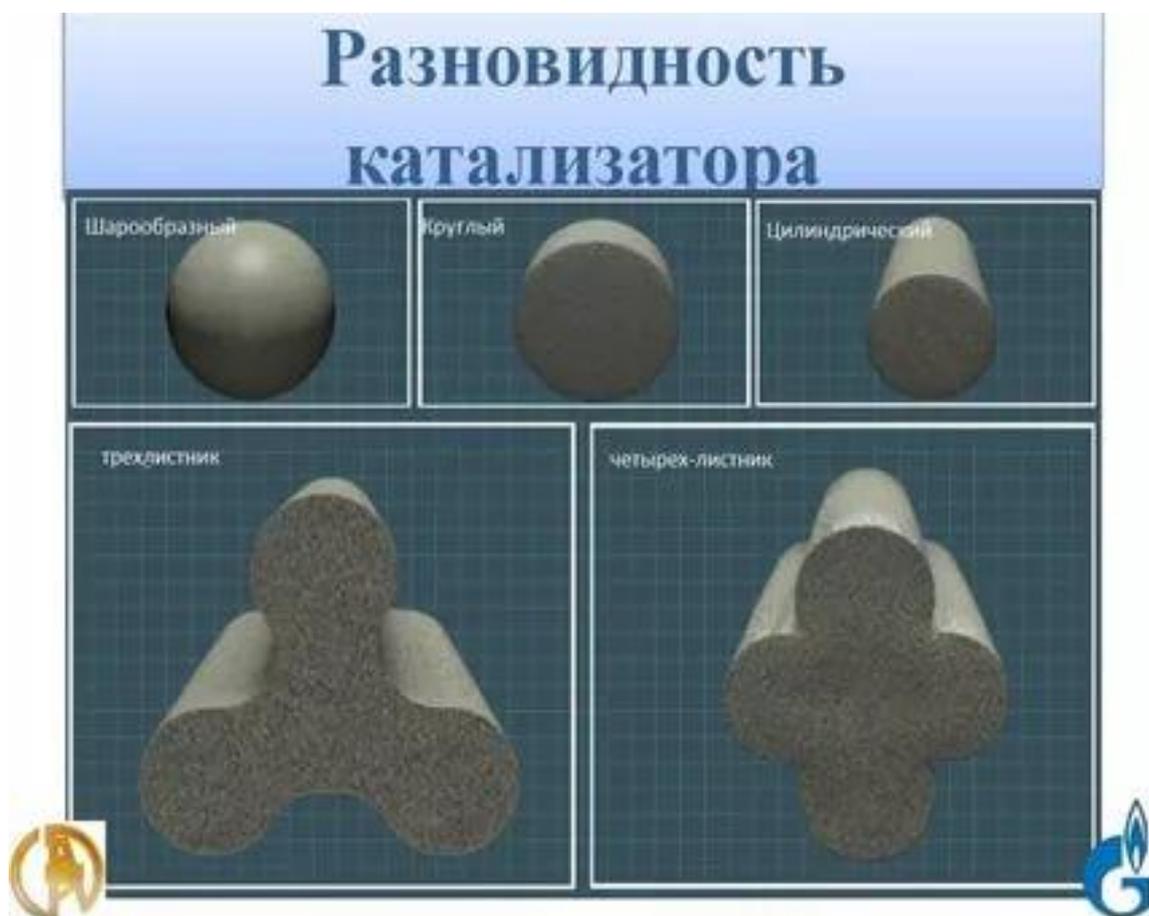


Рисунок 1 - Разновидность катализаторов

Для гетерогенных катализаторов особым свойством является большая площадь поверхности, которая пронизана пораами. В большинстве случаев частички металлического катализатора осаждаются на оксиды с большой площадью поверхности, которые служат подложкой. Все реакции при гетерогенном катализе протекают на поверхности катализатора. Поэтому активные центры катализатора зависят от физических свойств его поверхности и химического состава [7].

Большинство металлов проявляют каталитические свойства, находясь в составе соединений. Например, это глинозем, то есть оксид алюминия  $Al_2O_3$  [8]. Также можно выделить из гетерогенных катализаторов цеолиты – это кристаллические минералы из группы алюмосиликатов.

К гомогенным катализаторам относят кислоты, основания, переходные металлы (Fe или Rh), металлоорганические соединения, органические амины. Одни и те же реакции могут протекать как с гомогенными, так и с гетерогенными катализаторами.

Ферменты также можно отнести к катализаторам, но работают они только в определенных условиях, при которых возможно протекание реакции в живых организмах. Фермент – это белковые молекулы, регулирующие биохимические реакции, обладают высокой селективностью и активностью. В активных центрах некоторых ферментов содержатся атомы металла.

Для каждого вида реакции эффективны только определённые катализаторы.

Применение катализаторов, которые ускоряют реакцию или снижают высоту энергетического барьера, называется положительным катализом [9]. Обратный процесс называется отрицательный катализ, еще его называют ингибированием, а катализаторы, которые снижают скорость реакции – ингибиторами.

Химические соединения или вещества, при действии которых снижается или полностью утрачивается активность катализатора, называют

каталитическими ядами. Каталитические яды блокируют активные центры катализатора [10], что приводит к невозможности дальнейшей эксплуатации и замене катализатора в соответствии с рисунком 2. К таким веществам относятся соединения ртути, свинца, мышьяка, сера, цинк и т.д., образующие более прочную химическую связь с катализатором, чем реагирующие вещества в процессе реакции. В производстве применяется предварительная очистка от соединений, деактивирующих катализатор. Но есть вещества, которые усиливают действие катализатора, хотя сами не являются катализаторами, такие вещества называют промоторами.



Рисунок 2 - Катализатор, пораженный каталитическими ядами

Производство катализаторов совершенствуются с каждым днем [11], применяются новые материалы в композиции с различными соединениями для решения экологических задач. Всё больше популярности набирает

сотовый катализатор из-за своей структуры строения, которая обеспечивает огромную площадь активной поверхности в соответствии с рисунком 3.



Рисунок 3 - Катализатор сотовый керамической конструкции

К катализаторам, применяемым в производстве, предъявляются следующие требования:

- обладать высокой каталитической активностью,
- селективностью,
- механической прочностью,
- устойчивостью к каталитическим ядам,
- легкостью регенерации,
- стойкостью к большим температурам,
- большой длительностью работы.

Такие требования в основном относятся к гетерогенным катализаторам. Единого стандарта для подбора катализаторов не существует, большинство подобраны эмпирическим путем [12].

### 1.2.2 Выбор катализатора по предъявляемым требованиям

Основным критерием при выборе катализаторов является драгоценный металл на основе палладия, где принципиально техническим и экономическим преимуществом является температура зажигания – начало реакции каталитического разложения.

Палладиевый катализатор нашел широкое применение в каталитических процессах, но чем больше содержания массовой доли драгоценного металла, тем дороже стоимость самого катализатора. Палладий извлекается из отработанного катализатора, при этом потери массовой доли металла составляют не более 10 процентов [13]. Из извлеченного палладия изготавливается новая партия, что учитывается в цене при новой поставке катализатора.

В реакторе дожигания отходящих газов удобнее использовать катализатор сферической или цилиндрической формы. В отличие от катализатора сотовой структуры, хотя площадь поверхности у них в разы больше чем у других катализаторов, укладка в реактор составляет много неудобств:

- стесненные условия внутри реактора не позволяют в должной мере укладывать блочный катализатор;
- осуществлять плотное прилегание блоков к стенкам аппарата, так как подгонка производится ручным инструментом;
- тратится намного больше времени на укладку и подгонку блочного катализатора.

Наиболее оптимальным является палладиевый катализатор PPd-47 фирмы Johnson Matthey Formox, он больше всего подходит под требования температуры эксплуатации в реакторе дожигания. Эта же фирма поставляет платиновый катализатор марки PPt-47 на установки КФК ПАО «Тольяттиазот» в систему очистки отработанных газов.

Катализаторы Formox PPt-47 и PPd-47 называют катализаторами типа «яичной скорлупы». В этом случае каталитически активным материалом

являются платина (Pt) и оксид палладия (PdO). Поверхность катализатора, основу которого составляет оксид алюминия, пропитывают каталитически активным материалом.

Активность катализаторов настолько высокая, что проходящие на поверхности реакции окисляют практически все углеводороды и монооксид углерода в диоксид углерода и воду. Катализаторы помещают в реактор системы ECS как неподвижный адиабатический слой.

Характеристики палладиевого катализатора PPd-47 фирмы Johnson Matthey Formox [14] указаны в таблице 1.

Таблица 1 - Характеристики катализатора марки PPd-47

Наименование	Данные
Марка катализатора	PPd-47
Температура эксплуатации	150-600 °С
Внешний вид	Гранулы сферической формы
Диаметр	5,0-8,0 мм
Носитель	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Массовая доля палладия	0,27-0,33 %
Насыпная плотность	0,72-0,82 кг/дм <sup>3</sup>
Прочность гранул к истиранию	90 %
Срок службы	2-4 года

Причинами старения и дезактивации катализаторов являются следующие параметры:

- уменьшение удельной площади поверхности (м<sup>2</sup>/г);
- изменение распределения размеров пор с образованием более крупных и менее частых пор;
- благородный металл образует большие кластеры или мигрирует к меньшим порам, не контактируя с молекулами отработанного газа (явление более выражено у PPt-47);
- блокирование активных центров в результате хемосорбции (отравление катализатора более выражено у PPd-47);

- полимеризация в порах (закупорка или экранирование);
- спекание благородного металла или материала-носителя (более выражено PPt-47);
- длительное воздействие высоких температур более 600 °С (1100 °F) (более выражено PPt-47).

Продлить срок службы катализатора позволяет очистка технологических газов от каталитических ядов перед поступлением в систему ECS:

- свинец, цинк, кадмий, сера, фосфор;
- галогены (например, Cl, I);
- щелочные металлы (например, K, Na).

Катализатор PPd-47 чуть более чувствителен к отравлению, чем PPt-47.

А также некоторые сравнительные характеристики описаны в патенте № 2305090 [15].

### **1.2.3 Подбор российских аналогов палладиевого катализатора по основным показателям**

Нестабильная ситуация на рынке, а также производство более доступных аналогов в ценовом сегменте, заставляет задуматься об альтернативных источниках для бесперебойной работы производства КФК-85, обеспечивающих очистку технологического газа на должном уровне не превышающих норм ПДК, а также подходящие под режим температурной эксплуатации.

Рассмотрим катализаторы от российских производителей:

- а) катализаторы Редкинского завода марки РК-505 (ШПК-0,5) и РК-220 (АПК-2) предназначены для каталитического окисления (сжигания) оксида углерода, очистки от окислов азота (NOx), летучих органических соединений в промышленных газовых выбросах [16], данные указаны в таблице 2;

б) катализаторы производства ООО «НИАП-КАТАЛИЗАТОР»:

- 1) катализаторы АПН-Ш и АПН предназначены для очистки технологических газов [17]. Носителем в катализаторах являются гранулы оксида алюминия с высокоразвитой поверхностью данные, указанные в таблице 3;
- 2) катализаторы АПК предназначены для очистки технологических газов. АПК-2Н представляет собой металлический палладий, нанесенный на цилиндрический носитель из оксида алюминия методом полной пропитки [18]. АПК-3Н представляет собой металлический палладий, нанесенный на цилиндрический носитель из оксида алюминия методом корковой пропитки. Данные указаны в таблице 4.

Таблица 2 - Характеристики катализатора марки РК-505

Марка катализатора	РК-505 (ШПК-0,5)	РК-220 (АПК-2)
Наименование	Данные	
Температура эксплуатации	200-800 °С	200-500 °С
Внешний вид	Гранулы сферической формы	Гранулы цилиндрической формы
Диаметр	4,0 мм	12,0 мм
Высота		12,0 мм
Носитель	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Массовая доля палладия	0,5 %	2,0 %
Насыпная плотность	1,0 кг/дм <sup>3</sup>	0,9-1,1 кг/дм <sup>3</sup>
Удельная поверхность не менее	90 м <sup>2</sup> /г	15 м <sup>2</sup> /г
Прочность гранул к истиранию	95 %	-
Механическая прочность на раздавливание по образующей	-	6 Мпа
Срок службы	3 года	2-5 лет

Таблица 3 - Характеристики катализаторов марки АПН-Ш и АПН

Марка катализатора	АПН-Ш	АПН
Наименование	Данные	
Внешний вид	Гранулы сферической формы	Гранулы цилиндрической формы
Диаметр	3,0-6,0 мм	Не менее 3,5
Высота		Не более 18,0
Носитель	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Массовая доля палладия	0,9 %	0,9 %
Насыпная плотность	0,6-0,8 кг/дм <sup>3</sup>	0,45-0,65 кг/дм <sup>3</sup>
Механическая прочность: - по скорости истирания - на раздавливание	Не более 0,3 % Не менее 4,5 МПа	Не более 10 %
Срок службы	2 года	2 года

Таблица 4 - Характеристики катализаторов марки АПК

Марка катализатора	АПК-2Н	АПК-3Н
Наименование	Данные	
Внешний вид	Гранулы цилиндрической формы	Гранулы цилиндрической формы
Диаметр	12,0 ± 1,0 мм	12,0 ± 1,0 мм
Высота	12,0 ± 1,0 мм	12,0 ± 1,0 мм
Носитель	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Массовая доля палладия	1,8-2,0 %	Не менее 0,45 %
Насыпная плотность	0,6-0,8 кг/дм <sup>3</sup>	0,45-0,65 кг/дм <sup>3</sup>
Механическая прочность: - по скорости истирания - на раздавливание	Не более 0,6 % Не менее 3,5 МПа	Не более 0,6 % Не менее 3,5 МПа
Срок службы	3-4 года	3-4 года

Катализаторы, производимые в России, не уступают по качеству своим зарубежным аналогам. Большим плюсом является более низкая стоимость катализаторов, а также доставка в пределах страны, что в свою очередь тоже влияет на конечную цену продукции.

Предлагаю использовать в качестве аналога катализатору PPd-47 катализаторы, наиболее близкие по сравнительным характеристикам:

- катализатор марки РК-505 (ШПК-0,5) Редкинского завода;

- катализатор цилиндрической формы АПК-3Н производства ООО «НИАП-КАТАЛИЗАТОР».

У остальных катализаторов либо малый срок эксплуатации, либо доля содержания палладия высокая, что приводит к удорожанию катализатора.

### **1.3 Результаты патентного поиска**

Патентный поиск по предлагаемому техническому решению, использование палладиевого катализатора в системе очистки отработанных газов с производства карбамидоформальдегидного концентрата или формальдегида, показал, что в реестре изобретений не патентовались.

В патенте № 2114686 указывается, что изобретение может быть использовано при очистке газов, образующихся при сгорании котельного и дизельного топлива в теплоэнергетических установках. Очищают газ в присутствии катализатора. Известен способ очистки загрязняющих веществ в газовом потоке путем пропускания его сверху вниз через трехслойную каталитическую систему - первый слой представляет собой оксиды марганца или оксиды меди, второй слой - благородные металлы, например, платина или палладий на носителе, а между ними расположен слой насадки из инертного материала. Температура в первом слое катализатора от 95 °С до 250 °С, во втором слое от 200 °С до 700 °С (патент Великобритании № 2065629, кл. В 01 D 53/36, 1981).

Недостатком известного способа является сложная каталитическая система, что усложняет и удорожает технологию способа в целом.

Активно ведется работа в сфере автомобильной промышленности с применением палладиевого катализатора для обработки выхлопных газов [19] – [20]. Ужесточение экологических требований к автомобилям на выброс вредных веществ, заставило автоконцерны искать более эффективные катализаторы, по сравнению с используемыми и известными образцами.

Изобретение относится к средствам для очистки газов от токсичных компонентов, а более точно касается катализаторов для очистки отходящих газов. Сущность изобретения: катализатор для очистки отходящих газов технологических процессов и автотранспорта, от монооксида углерода и/или оксидов азота, и/или органических соединений содержит носитель из пористого газопроницаемого материала и каталитически активное вещество, нанесенное на носитель, и включающее по меньшей мере один металл из платиновой группы и/или по меньшей мере один оксид переходного металла четвертого периода периодической системы, при этом носитель имеет нерегулярную ячеистую структуру, полученную дублированием структуры полимерного открытоячеистого материала металлом, со средним диаметром каждой ячейки от 0,5 до 5,0 мм и кажущейся плотности от 0,1 до 1,0 г/см<sup>3</sup>. Таким образом, применение предлагаемого решения позволит снизить токсичность газовых выбросов промышленных предприятий и автотранспорта с большим содержанием CO, NO<sub>x</sub> или HC, повысит эффективность и срок службы катализаторов газоочистки по сравнению с известными образцами. В этом патенте приведены испытания по очистке отходящих газов, где хорошо выражены показатели по степени конверсии оксидов азота и углекислого газа, катализаторов с активным покрытием в присутствии палладия.

По результатам патентного поиска, можно сделать выводы:

- патентование палладиевого катализатора в производстве и других различных сферах ведется очень активно. Применение благородных металлов для очистки отходящих газов набирает всё большую популярность, однако стоимость палладия не позволяет использовать его более распространено;
- патентование по данному техническому решению не было найдено. А значит, использование комбинированного катализатора для очистки отходящих газов в производстве не применялось. Это даёт нам

возможность запатентовать изобретение и использовать как интеллектуальную собственность.

В первом разделе рассматривается общая характеристика производства КФК, анализ характеристик палладиевых катализаторов для установки нейтрализации отходящих газов. Представлены виды катализаторов и предъявляемые к ним требования. Произведен выбор катализатора и подбор российских аналогов по основным показателям. Проведен патентный поиск по применению палладиевых катализаторов в производстве карбамидоформальдегидного концентрата.

Основным критерием при выборе катализаторов на основе палладия, их принципиальным техническим и экономическим преимуществом является температура зажигания – начало реакции каталитического разложения.

Наиболее оптимальным является палладиевый катализатор PPd-47 фирмы Johnson Matthey Formox, он больше всего подходит под требования температуры эксплуатации в реакторе дожигания.

## **2. Анализ работы действующей установки по производству КФК**

### **2.1 Характеристика производимой продукции**

КФК - умеренно опасный продукт по воздействию на организм по параметрам токсикометрии по ГОСТ 12.1.007-76. Обладает умеренно выраженным раздражающим действием на кожу и резко выраженным - на слизистые оболочки глаз и верхних дыхательных путей.

КФК содержит опасное вещество – формальдегид, который вызывает острые и хронические отравления, а также сильное раздражающее действие на слизистые оболочки глаз и верхних дыхательных путей, вызывает дерматит. Формальдегид образует с воздухом взрывоопасные смеси.

КФК при нарушении правил обращения может загрязнять атмосферу, водоёмы, почву, опасен для обитателей водоёмов.

КФК трудно горючая жидкость. При нагревании и горении разлагается с образованием высокотоксичных и горючих веществ – формальдегида, аммиака, оксида углерода, азота. Хорошо растворим в воде в любом соотношении. При отрицательных температурах вязкость КФК – 85 резко возрастает до гелеобразного состояния [21], что приводит к затруднению прохода продукта в технологическом трубопроводе. Чтобы избежать застывания и гелеобразования карбамидоформальдегидного концентрата, технологический трубопровод и оборудование покрывают теплоизолирующим материалом, а также монтируют дополнительный обогрев, используя вырабатываемый пар собственной установкой либо тепловую энергию цеха пароводоподготовки, который позволяет сохранять плюсовую температуру продукта даже в зимнее время.

На рынок поступает два вида карбамидоформальдегидного концентрата марок А и Б, рассмотрим их в сравнении с выпускаемой продукцией на ПАО «Тольяттиазот» КФК – 85, указанные в таблице 5.

Таблица 5 - Характеристики карбамидоформальдегидного концентрата

Наименование показателя	Марка А	Марка Б	КФК – 85
Внешний вид	Однородная вязкая жидкость		
Массовая доля общего формальдегида, %	60,0 ± 0,5	58,0 ± 2,0	59 - 60,5
Массовая доля общего карбамида, %	25,0 ± 0,5	23,0 ± 2,0	24 - 25,5
Буферная емкость, мл, не более	12	20	18
Концентрация водородных ионов, рН	7,0 - 9,5		7,0 - 9,0
Вязкость условная при температуре (20 ± 0,5) °С, по вискозиметру ВЗ-246 (сопло 4 мм), не более	80		
Массовая доля метанола, %, не более	0,3		
Смешиваемость с водой при температуре (20±1) °С в соотношении 1: 10 по объему	Полная		
Массовая доля метилольных групп, %, не менее	25		
Массовая доля сухого остатка при прокаливании (зольность), %, не более	0,5		
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	1315 - 1322	1300 - 1310	1314 - 1322
Показатель преломления	1,468 - 1,472	1,466 - 1,470	1,468 - 1,472

По своим показателям КФК – 85 должен соответствовать техническим требованиям ТУ 2223-009-00206492-2007. Суммарное содержание карбамида и формальдегида во всех их формах не менее 83 %.

## 2.2 Описание технологического процесса

### 2.2.1 Сущность основного процесса

Сущность основного процесса получения карбамидоформальдегидного концентрата [22] – [29] заключается в получении газозудушной смеси (ГВС) и спиртозудушной смеси (СВС) с последующим окислением метанола на поверхности катализатора из железистого молибдена  $Fe_2(MoO_4)_3$  и триоксида молибдена  $MoO_3$ , включая его поры, в реакторе идеального вытеснения трубчатого типа в проточных условиях, с использованием рециркуляции газа. Процесс производится при объёмной концентрации кислорода в газозудушной смеси от 9 % до 11 % и объёмной концентрации метанола не

более 10 %, при температуре в слое катализатора от 250 °С до 380 °С и давлении ГВС от 0,72 до 0,96 кгс/см<sup>2</sup> с образованием формальдегид содержащего газа (ФГС), в соответствии с рисунком 4.

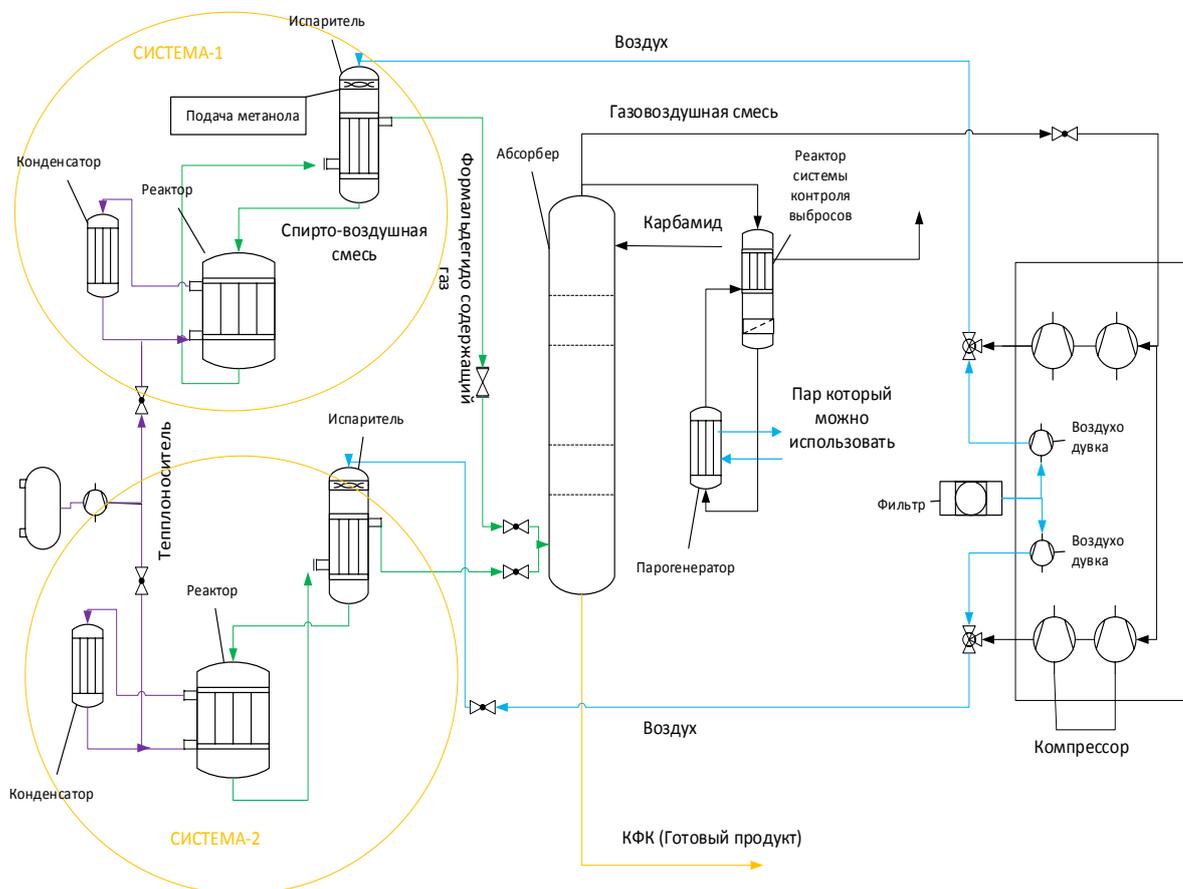


Рисунок 4 – Технологическая схема получения КФК

С дальнейшей абсорбцией формальдегида из ФГС водой и хемосорбцией 50 % раствором карбамида в присутствии едкого натра с образованием моно-, ди-, три-метилол мочевины - карбамидоформальдегидного концентрата, выводом избыточного количества воды, поступающей в хемосорбер с ФГС и раствором карбамида, горячим газом в абсорбер, где вода конденсируется и выводится из системы.

Избыточное количество газов перед сбросом в атмосферу подвергается каталитической очистке.

### 2.2.2 Получение спиртовоздушной смеси

Спиртовоздушная смесь, поступающая в верхнюю часть трубок реактора, подогревается в слое инерта парами кипящего даутерма в межтрубном пространстве реактора. Реакция начинается в слое катализатора с возрастанием температуры, которая снижается в нижней части трубок и становится приблизительно равной температуре кипящего даутерма.

Очищенный атмосферный воздух после сжатия воздуходувкой смешивается с рециркуляционным газом и подаётся через все аппараты технологической системы двумя последовательными рециркуляционными газодувками. Сразу после газодувок производится постоянный непрерывный отбор проб ГВС на два параллельных газоанализатора кислорода в каждой технологической системе проточного типа с регулируемым вручную расходом ГВС на газоанализатор, не менее 0,5 л/мин. Минимальный расход ГВС сигнализируется на пульт управления.

Содержание кислорода от 9 % до 11 %, обеспечивающее условие взрывобезопасности при объёмной доле метанола в СВС выше 6,5 %, контролируется по показаниям газоанализаторов и автоматически регулируется от максимального значения содержания кислорода в ГВС одного из 4-х газоанализаторов клапаном сброса газов в атмосферу после системы очистки.

При достижении максимальной объёмной концентрации кислорода – 12 % и минимальной – 9 % инициируется сигнализация, при достижении максимальной объёмной концентрации – 13 % при объёмной доле метанола более 6,5 % и минимальной – 7 % срабатывает блокировка системы ПАЗ с прекращением подачи метанола на обе системы.

Метанол, подаваемый насосом, впрыскивается в поток газовой смеси через форсунки, расположенные над трубным пространством предварительного испарителя или в секцию впрыскивания метанола непосредственно перед реактором.

Метанол, поступающий из открытой насосной метанола, очищается в фильтре тонкой очистки наружной установки.

При снижении давления метанола после фильтра тонкой очистки, контролируемом по манометру, не менее 0,57 МПа, необходимо перейти на резервный фильтр. После фильтров тонкой очистки метанол разделяется на две технологические системы.

Контроль и автоматическое регулирование расхода метанола от 1800 до 6375 кг/ч перед испарителем производится клапаном по заданному значению регулятора расхода метанола от датчика расхода метанола.

При максимальном расходе метанола 6600 кг/ч срабатывают блокировки системы ПАЗ на закрытие соленоидных клапанов подачи воздуха контрольно-измерительным прибором (КИП), что приводит к закрытию регулирующего клапана и отсекаателя метанола.

АСУТП производится непрерывный контроль положения отсекаателей метанола, степени открытия регулирующих клапанов, расчёт объемной доли метанола в СВС с сигнализацией максимальной объемной доли метанола и срабатыванием блокировки системы ПАЗ при максимальной объемной доле метанола.

Температура спиртовоздушной смеси поддерживается в предварительном испарителе циркулирующим в межтрубном пространстве раствором 2-ой секции хемосорбера.

Поддержание СВС в парообразном состоянии обеспечивается теплом циркулирующего раствора КФК в межтрубном пространстве предварительного испарителя, при этом раствор КФК, отдавая тепло, охлаждается перед подачей в теплообменник контура циркуляции 2-ой насадочной секции хемосорбера.

От резких перепадов давления, в случае образования взрывоопасной концентрации в СВС, верхняя часть предварительного испарителя защищена разрывной мембраной с датчиком, срабатывающим при разрыве мембраны

блокировкой системы ПАЗ с остановкой газодувного оборудования обеих систем и прекращением подачи метанола.

Спиртовоздушная смесь из трубного пространства предварительного испарителя поступает в испаритель, где метанол полностью испаряется формальдегид содержащим газом, поступающим в межтрубное пространство испарителя из реактора, СВС нагревается и поступает в реактор для получения формальдегидосодержащего газа.

### **2.2.3 Получение формальдегида**

Для предотвращения взрывоопасности процесса снижение концентрации кислорода в газовой смеси при максимально возможной концентрации метанола достигается использованием 70 % рециркуляции газа из абсорбера. Взрывобезопасность процесса также обеспечивается низким соотношением метанола и кислорода.

При достижении температуры ФСГ 320 °С инициируется сигнализация, при 360 °С срабатывает блокировка системы ПАЗ с остановкой газодувного оборудования обеих систем и прекращением подачи метанола.

В испарителе ФСГ охлаждается до температуры от 120 °С до 150 °С, контролируемой датчиком. При минимальной 100 °С и максимальной 160 °С температуре ФСГ на выходе из испарителя инициируется сигнализация, при достижении максимальной температуры 180 °С срабатывает блокировка системы ПАЗ с остановкой газодувного оборудования обеих систем и прекращением подачи метанола.

Реакция окисления метанола происходит на активных центрах поверхности железо-молибденового катализатора. Свежий катализатор состоит из гранул тонко перемешанного молибдата железа  $Fe_2 (MoO_4)_3$  и триоксида молибдена  $MoO_3$ .

Неизбежное ухудшение характеристик катализатора в процессе сопровождается восстановлением активного трёхвалентного молибдата железа до неактивного молибдата двухвалентного железа с образованием

триоксида молибдена, что ограничивает основной срок службы катализатора от 6 до 11 месяцев.

Молекулярный процесс окисления метанола до формальдегида происходит в виде циклической реакции по этапам:

- диффузия метанола к активным центрам на поверхности оксидного катализатора;
- диссоциативная хемосорбция метанола с образованием на поверхности метаксильных групп,  $-\text{Mo}(\text{OCH}_3)$ ;
- отщепление водорода от метаксильной группы (медленная стадия) вследствие чего формальдегид и вода связываются с поверхностью катализатора;
- десорбция формальдегида и воды;
- реактивация восстановленного и неактивного центра за счет поглощения кислорода из технологического газа. Завершение цикла.

Упрощенный цикл каталитического окисления, проходящий на поверхности железо-молибденового катализатора:

Поверхность свежего катализатора, в соответствии с рисунком 5.

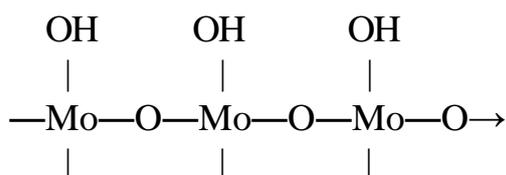


Рисунок 5 – Поверхность катализатора

Обезвоживание при нагревании, в соответствии с рисунком 6.



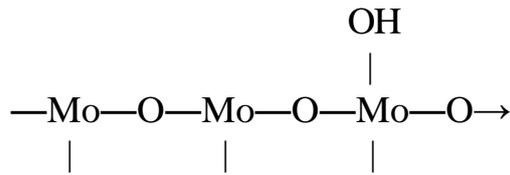
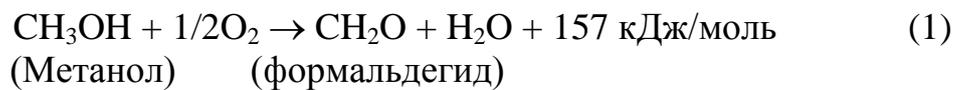
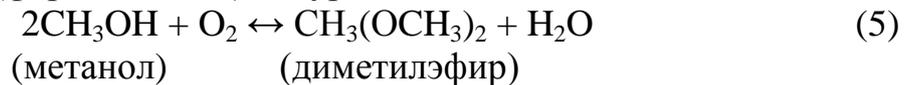
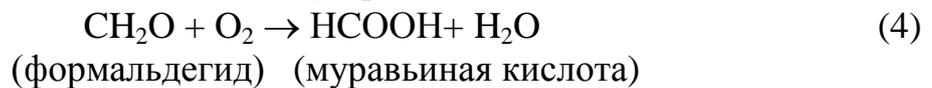
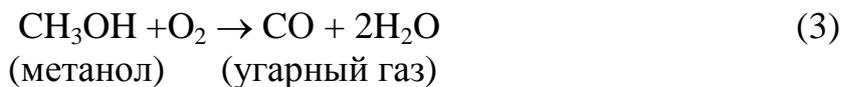
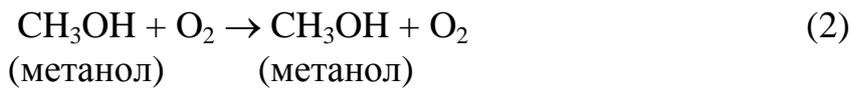


Рисунок 9 – Переоxygenение восстановленной поверхности кислородом

Основная реакция окисления метанола:



Одновременно протекают побочные реакции (7-10):



Изменяя параметры процесса можно добиться минимизации побочных реакций и достижения максимальной производительности формальдегида от 91 % до 94 % от теоретической.

Большое влияние на селективность процесса оказывают условия проведения реакции и, в первую очередь, температура и свойства применяемого катализатора [30].

Тепло реакций отводится кипением жидкого теплоносителя (НТФ) даутерма в межтрубном пространстве реактора естественной циркуляцией между конденсатором и реактором (метод термосифонной циркуляции), обеспечивая максимальный коэффициент теплопередачи.

Пар, образовавшийся в результате кипения котловой воды, подаваемой в межтрубное пространство конденсатора для конденсации даутерма в трубках конденсатора, используется в производстве, а избыток выдаётся в заводскую сеть.

Обеспечение нагрева катализатора до температуры начала реакции окисления метанола перед пуском производится циркуляцией даутерма насосом из конденсатора через электроподогреватель и межтрубное пространство реактора.

#### **2.2.4 Хемосорбция формальдегида и получение карбамидоформальдегидного концентрата**

Охлаждённый в испарителе от  $120^{\circ}\text{C}$  до  $150^{\circ}\text{C}$  формальдегидосодержащий газ из нижней части поступает под насадку 1-ой секции хемосорбера, состоящего из двух насадочных секций и тарельчатой части из девяти клапанных тарелок. При этом формальдегид содержащий газ, вступает в реакцию с мономерами.

Хорошее смачивание и контакт газовой и жидкой фаз обеспечивается расходом жидкой фазы - растворами КФК, циркулирующими в насадочных секциях хемосорбера.

Высокий расход может вызвать захлёбывание насадки или унос капель жидкости с распределительной тарелки.

Недостаточный расход приводит к недостаточному смачиванию или неравномерному распределению потока жидкости, что приводит к снижению абсорбции и опасности образования параформальдегида на сухой и холодной насадке.

Остаточный формальдегид после порохождения насадочных частей, абсорбируется в верхней части хемосорбера водой, подаваемой на 9-ую тарелку, и вступает в реакцию с 50 % раствором карбамида с буферной емкостью не выше 5 мл, подаваемым на 6 и 7 тарелку, с образованием метиленгликоля, мономер-метилолкарбамида и последующими реакциями

многомерной поликонденсации карбамида и формальдегида и их производных с молекулярным весом от 90 до 400 г/моль по реакциям [31].

Водный раствор формальдегида представляет собой смесь стремящегося к равновесию растворимого олигомера формальдегида.

Присутствие олигомеров в свежем растворе формальдегида составляет до  $n = 10$ .

Разница между парциальным давлением формальдегида в газе и давлением пара в жидкой фазе является движущей силой процесса. Парциальное давление газовой фазы строго зависит от концентрации. В жидкой фазе давление пара зависит от концентрации, температуры, показателя pH раствора.

С учетом приведенного выше равновесия растворимость полимерного формальдегида понижается с увеличением цепочки. При снижении температуры формальдегид может выпасть в твердый осадок – параформальдегид, который может образоваться из газовой фазы путем конденсации на сухой и холодной поверхности, в жидком растворе - в неподвижных холодных участках.

В принципе существуют две реакции полимеризации, которые возможны для метилоловых мономеров карбамида. Две метилоловых группы могут вступать в реакцию до образования эфирного соединения, это доминирующая реакция, проходящая в щелочной среде:



В кислой или нейтральной среде в ходе катализа формируются метилэфирные мостиковые связи – эта реакция также является доминирующей:



При производстве КФК реакции (6) и (7) должны замедляться [32], для чего показатель рН жидкости поддерживается от 7 до 8 в кубе и от 7,5 до 8,5 в циркулирующем растворе 2-ой секции, что обеспечивает стабильность растворов от выпадения осадка.

На клапанных тарелках значение показателя рН должно поддерживаться от 9 до 10 во избежание полимеризации.

Показатель рН жидкой фазы имеет важное значение для контроля реакций. Значение рН регулируется дозированием от 10 % до 20 % раствора едкого натра на тарелку ввода раствора карбамида и в контур циркуляции 1-ой, 2-ой секций хемосорбера.

Более низкая точка подачи карбамида используется для предотвращения загрязнения демистера и уноса карбамида.

При высокой рН из молекулы метиленгликоля образуется ион, что оказывает положительное влияние на давление параформальдегида над растворами, повышающий эффективность процесса абсорбции.

При производстве КФК абсорбция более эффективна, чем при производстве формалина, так как давление пара над жидкостью остается низким из-за реакции между формальдегидом и карбамидом.

Реакции образования КФК экзотермические, строго зависят от температуры. Слишком низкая температура газовой фазы приводит к превышению конденсации воды над абсорбцией формальдегида. Для обеспечения стабильной плотности растворов важно, чтобы температура в верхних частях абсорберов была постоянной.

Тепло реакций отводится охлаждением циркулирующего раствора 2-ой секции хемосорбера в предварительном испарителе метанола и охлаждением оборотной водой в теплообменнике перед подачей на насадку.

Суммарное содержание формальдегида и карбамида в циркулирующем растворе 2-ой секции около 60 %, с содержанием формальдегида в растворе

не ниже 37 %, что снижает риск образования параформальдегида и обеспечивает стабильность раствора 2-ой секции до 8 часов.

Около 50 % остаточного метанола, содержащегося в ФСГ, конденсируется в кубовой части хемосорбера, оставшийся метанол конденсируется в абсорбере.

Превышение содержания метанола в растворах КФК, (как и превышение показателя рН) приводит к вспениванию растворов. Вспенивание приводит к повышению концентрации формальдегида в газе, в худшем случае к разрушению жидкостного раствора на тарелках и препятствованию протекания жидкости через переливной карман. При этом возрастает противодавление, в результате накопленная жидкость внезапно сбрасывается. Снижение поступающей жидкости приводит к увеличению концентрации формальдегида в растворе, что может привести к образованию параформальдегида.

Допустимая концентрация метанола в КФК не более 0,3 %, этот показатель служит индикатором конверсии метанола в реакторе.

В 1-ой секции хемосорбера концентрация формальдегида в циркулирующем растворе КФК увеличивается до 60 %, мольное отношение формальдегида и карбамида возрастает до (4,5 - 5):1, суммарное содержание сухих веществ (формальдегида и карбамида) достигает от 83 % до 85 %.

Полученный КФК из циркулирующего раствора 1-ой секции хемосорбера выдаётся в теплообменник, где охлаждается до 30 °С оборотной водой, с целью обеспечения стабильного качества КФК с гарантированным сроком хранения не менее 6 месяцев, и поступает в ёмкость узла промежуточного хранения КФК.

Мольное отношение регулируется изменением расхода карбамида.

Содержание сухих веществ регулируется температурой в верхней части хемосорбера и возвратным потоком процессорного конденсата из абсорбера.

Условие реакции - рН регулируется подачей едкого натра.

Важным показателем качества продукции являются буферная емкость и стабильность продукта. На эти параметры влияет качество исходных растворов, особенно содержание железа, которое инициирует реакцию Канницаро (восстановление метанола и муравьиной кислоты из формальдегида). По этой же причине не следует использовать раствор карбамида с увеличенным сроком хранения, буферная емкость которого возрастает при хранении.

Газ, оптимальной температурой  $68^{\circ}\text{C}$  из верхней части хемосорбера, насыщенный парами воды, образовавшейся при окислении метанола и производстве КФК, выводится в абсорбер, где тепло отводится обратной водой, подаваемой в теплообменник циркулирующего раствора насадочной части и в змеевики, установленные на каждой из 9-ти колпачковых тарелках абсорбера.

Абсорбер используется в качестве конденсатора избыточной влаги образующейся при окислении метанола в реакторе и образования КФК в хемосорбере, а также для очищения и охлаждения циркуляционного газа.

Сконденсировавшаяся вода (процессорный конденсат) из абсорбера выводится в хемосорбер для регулирования плотности циркулирующих растворов и используется для приготовления растворов щёлочи и карбамида, а также для тонкого регулирования концентрации КФК в кубе хемосорбера.

Около 70 % газа из верхней части абсорбера после каплеотбойника (демистера), минимизирующего унос воды из абсорбера, используется для рециркуляции.

Циркуляционный газ поступает в смеситель. После смешения циркуляционного газа со сжатым атмосферным воздухом газовоздушная смесь подаётся на сжатие 2-х рециркуляционных газодувок, установленных последовательно.

### **2.2.5 Каталитическая конверсия газов, выбрасываемых в атмосферу**

Избыточная часть потока газа (не более 30 %), содержащая легколетучие органические соединения (ЛОС): формальдегид ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), угарный газ ( $\text{CO}$ ), диметилэфир ( $\text{CH}_3\text{OCH}_3$ ) и не вступивший в реакцию метанол ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), из верхней части хемосорбера или абсорбера выводится через систему очистки отработанных газов (ECS) в атмосферу.

Регулирование потока газа в систему очистки производится клапаном от заданного содержания кислорода в газовой смеси, обеспечивая необходимое соотношение циркуляционного газа и свежего воздуха после рециркуляционных газодувок.

Газ, поступающий на очистку из хемосорбера или абсорбера, температурой от  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$  до  $68\text{ }^{\circ}\text{C}$  подогревается до температуры начала реакции от  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  до  $240\text{ }^{\circ}\text{C}$  в теплообменнике теплом реакционных газов реактора дожига и поступает в реактор, проходя неподвижный слой катализатора из благородных металлов (оксида платины на поверхности носителя из оксида алюминия) марок PPt - 47, происходит каталитическое окисление ЛОС до диоксида углерода и воды с выделением тепла.

Теплота реакции (суммарно от  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$  до  $330\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) используется для подогрева в теплообменнике поступающего в систему очистки газа и для получения пара из котловой воды в парогенераторе.

До температуры начала реакции перед пуском катализатор системы очистки подогревается подачей воздуха, нагреваемого электронагревателем.

После каталитической очистки уровень выбросов в атмосферу соответствует экологическим нормативам [33].

### **2.3 Анализ работы реактора дожига при пуске установки КФК-85 в технологический режим**

Для того чтобы запустить установку КФК-85, нужно прогреть систему до определенных температур согласно техническому регламенту. В зависимости от температуры окружающей среды систему прогревают от 24 до 48 часов. Прогрев осуществляется подогретым воздухом. Воздуходувка забирает атмосферный воздух, проходящий очистку через фильтр, сжимает его, что позволяет получить на выходе воздух, подогретый до 90 °С. В первую очередь прогревают реактор системы очистки отходящих газов. На трубопроводах установлена регулирующая арматура, которой регулируют поток воздуха в системе. Перекрываются заслонки под номерами 1 и 2, а заслонка номер 3 находится в открытом положении, в соответствии с рисунком 10. В этом случае поток воздуха направляется на реактор дожига, дальше проходит через парогенератор, возвращается в межтрубное пространство реактора дожига, где при рабочем режиме установки КФК-85 подогревает отходящий газ до температуры от 200 °С до 240 °С, который в дальнейшем проходит через слой катализатора.

Для того, чтобы разогреть реактор дожига до температуры 200 °С, над слоем катализатора встроены электронагреватели [34], которые позволяют набрать достаточную температуру. При выходе на стабильный рабочий режим электронагреватели автоматически отключаются. Разогрев реактора дожига до нужной температуры длится от 24 до 40 часов.



температура для выхода на рабочий режим. Данные с датчиков температуры поступают на централизованный пульт управления и контролируются в автоматическом режиме, что во многом улучшает контроль над технологическим процессом и предупреждает возникновение аварийных ситуаций отключением подачи газа и метанола. Система безопасности позволяет минимизировать ошибки и человеческий фактор при работе установки КФК-85 в рабочем режиме.

Применение палладиевого катализатора, который позволит снизить температуру окисления вредных веществ в реакторе дожига с 200 °С до 150 °С [36], что позволит сократить время пуска установки КФК-85 от 24 до 36 часов. В дальнейшем позволит получить экономический эффект за счёт сокращения затрат на энергоресурсы. Кроме того, дополнительный экономический эффект будет достигнут за счет получения 600 тонн готового продукта благодаря исключению потерь времени на прогрев системы очистки отходящих газов.

Во втором разделе рассматривается сущность основного процесса по производству карбамидоформальдегидного концентрата. Проведен анализ работы реактора дожига при пуске установки КФК-85 в технологический режим.

Анализ показал, что время, затраченное на прогрев системы можно сократить с помощью замены существующего катализатора.

### **3 Оптимизация оборудования на установке КФК-85**

#### **3.1 Разработка технических решений и практических рекомендаций по замене катализатора**

Для дожигания отходящих газов в атмосферу от 5-ой нитки КФК в реакторе дожига позиция R-5506 используется катализатор марки PPt-47 в количестве 960 кг.

В данной работе приведено два варианта технических решений для снижения температурного режима в системе очистки отходящих газов с установки КФК-85 и рекомендации к ним.

Вариант №1.

Замена платинового катализатора PPt-47 на палладиевый PPd-47 в количестве 960 кг, то есть полная замена катализатора без конструктивных изменений аппарата и не большого внесения изменений в технологический режим.

Касательно рекомендаций при использовании палладиевого катализатора, то тут нужно учитывать несколько факторов:

- внести соответствующие изменения в технологический регламент КФК-85, с последующим утверждением;
- для достижения требуемой степени конверсии на слое катализатора, при пуске реактора дожига, можно снизить температуру с 200 °С до 150 °С входящих газов, при этом имеется небольшой экономический эффект использования энергоресурсов;
- катализатор PPd-47 более чувствителен к отравлению каталитическими ядами, поэтому важно обеспечить условия эксплуатации, при которых отходящий газ будет полностью свободен от соединений, деактивирующих катализатор;

- температура эксплуатации от 400 °С до 550 °С, но не должна превышать 600 °С;
- анализ на формальдегид проводить методом, описанным в работе J.F. Walker “Formaldehyde” [37]. Анализ выходящего газа проводить пламенно-ионизационным детектором, калиброванным по пропану, или другими методами, утвержденными природоохранными органами России.

#### Вариант №2.

В связи с тем, что палладиевый катализатор дороже на 60 % платинового, с экономической стороны это не самый выгодный вариант. Есть предложение использовать комбинированный состав катализатора, тем самым добиться желаемого результата, с наименьшими затратами.

Для достижения требуемой температуры в аппарате позиция R-5506 необходимо заменить 200 кг катализатора платинового PPt-47 на палладиевый PPd-47. Неподвижный адиабатический слой катализатора будет состоять из 760 кг PPt-47, а поверх платинового катализатора уложить 200 кг палладиевого PPd-47, для этого нам потребуется внести небольшие изменения в конструкцию аппарата. Аналогично произвести монтаж опорного кольца по диаметру аппарата с усиливающими балками в соответствии с рисунком 11, смонтировать решетку ячейкой 2x2 мм из стали X18H10T, которая изготовлена секциями, для удобства монтажа через люк-лаз.

Эскиз монтажа опорной решетки под катализатор марки PPd-47

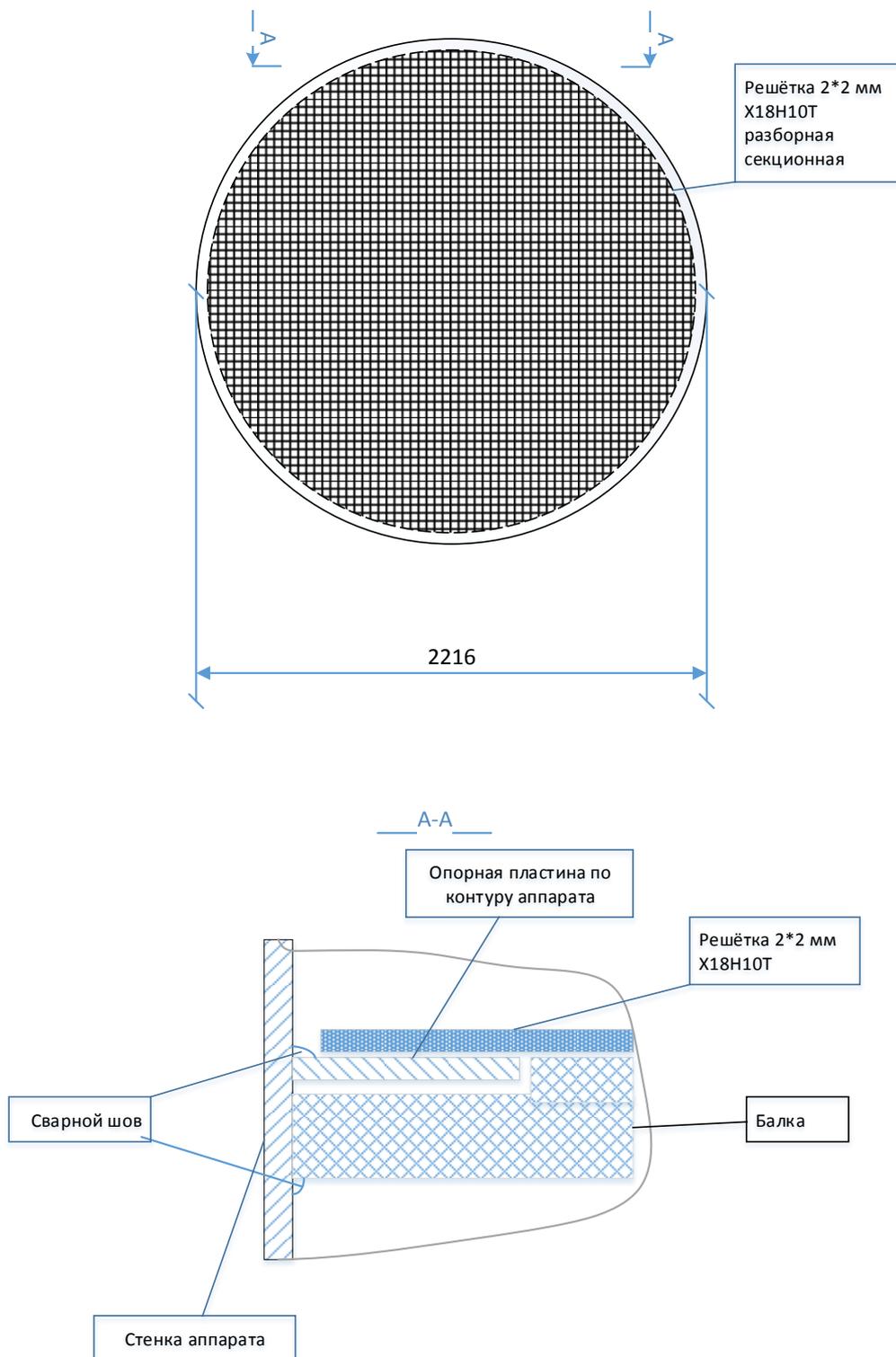


Рисунок 11 - Сборочный чертеж монтажа опорной решетки под катализатор

Рекомендации ко второму варианту:

- необходимо внести изменения в паспорт аппарата, с указанием конструктивных доработок и утвердить надлежащими службами;
- внести соответствующие изменения в технологический регламент КФК-85, с последующим утверждением;
- решетку изготовить секциями по ширине не более 500 мм для удобства монтажа через люк загрузки катализатора и собрать внутри аппарата, уложив на поперечные балки;
- катализатор PPd-47 более чувствителен к отравлению каталитическими ядами, поэтому важно обеспечить условия эксплуатации, при которых отходящий газ будет полностью свободен от соединений, деактивирующих катализатор;
- температура эксплуатации от 400 °С до 550 °С, но не должна превышать 600 °С;
- анализ на формальдегид проводить методом, описанным в работе J.F. Walker "Formaldehyde". Анализ выходящего газа проводить пламенно-ионизационным детектором, калиброванным по пропану, или другими методами, утвержденными природоохранными органами России.

Для дожигания отходящих газов в атмосферу от 5-ой нитки КФК в реакторе дожига позиция R-5506 предлагаю применить вариант №2. Использовать комбинированный состав катализатора, заменить 200 кг PPt-47 на PPd-47. Явное преимущество в окислении вредных соединений при более низком температурном режиме. Также финансовая сторона вопроса, показывает доступность внедрения технического решения на производстве.

### **3.2 Техническое предложение по установке паровой турбины для подачи воздуха в технологическую систему**

Рассмотрим действующую технологическую схему подачи воздуха.

Воздух из атмосферы через фильтр поступает на всас воздуходувки позиция F-2110. Контроль перепада давления не более 150 Па и степень загрязнения фильтра контролируется по U-образному манометру и вакуумметру после фильтра.

Воздуходувка представляет собой компрессор прямого вытеснения с трехлопастными ротационными валами. Ведущий ротор приводит во вращение аналогичный по конструкции ведомый ротор при помощи зубчатой передачи. При вращении роторы огибают друг друга с весьма малыми зазорами, сжимая поступающий очищенный атмосферный воздух.

Транспортировочная камера, в которой расположены ротационные валы, изолирована от подшипниковых камер, заполняемых маслом на 50 % уровня смотровых стекол, лабиринтным уплотнением в виде поршневых колец. Из транспортировочной камеры сжатый до 0,03-0,04 МПа воздух для уменьшения уровня шума подается в глушитель. При максимальном и минимальном давлении воздуха на выходе из глушителя и при максимальных температурах обмоток электродвигателя срабатывает блокировка системы противоаварийной защиты с остановкой воздуходувки и прекращением подачи метанола. Также защиту от превышения давления в трубопроводе нагнетания воздуходувки обеспечивает предохранительный клапан.

Производительность воздуходувки регулируется изменением скорости вращения от 500 до 700 об/мин преобразователем частоты тока электродвигателя от заданного давления.

Сжатый до 0,03-0,04 МПа воздух воздуходувкой позиция F-2110 нагнетается в смеситель позиция Z-2006, где смешивается с циркуляционным

газом, температурой от 30 °С до 35 °С, поступающим из абсорбера позиция С-5004.

Техническое решение заключается в установке паровой турбины и подключением в действующую технологическую схему. Использовать паровую турбину производства ООО «Ютрон» Р-0,3-0,13/0,15 вместо электрического привода для компрессора воздухоудвки [38] в соответствии с рисунком 12.

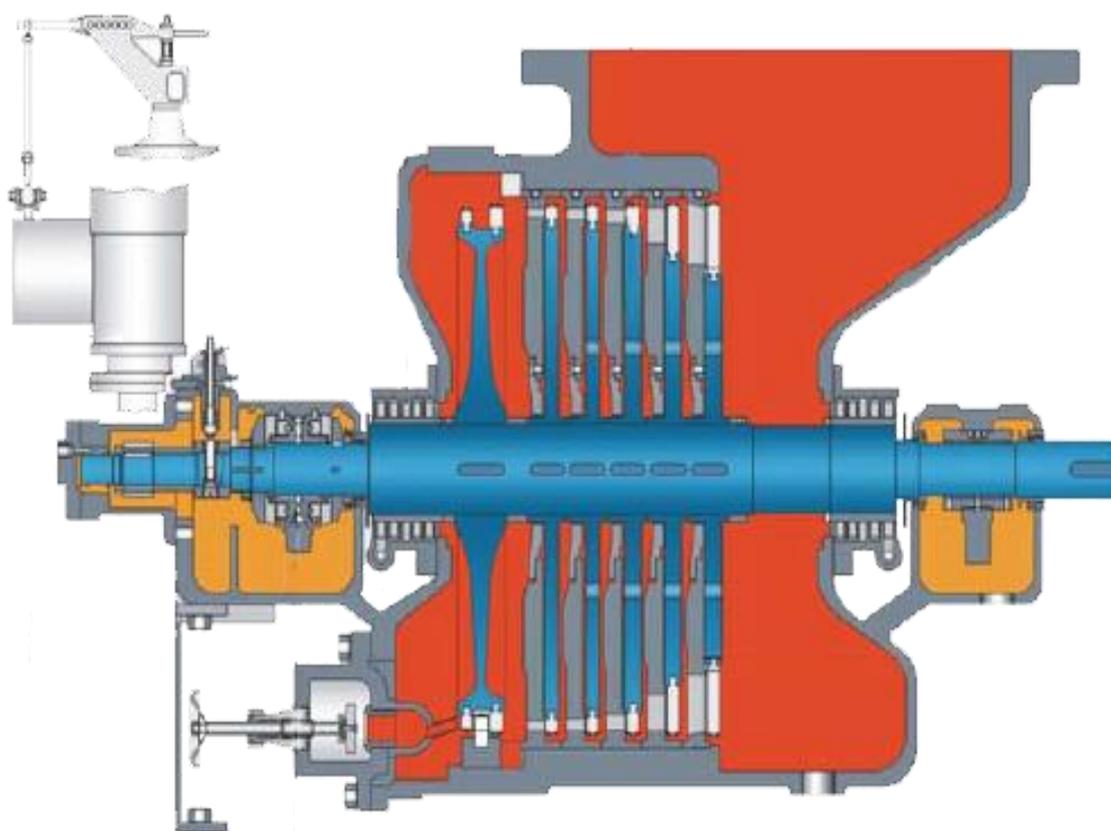


Рисунок 12 – Паровая турбина в разрезе

Основные характеристики паровой турбины Р-0,3-0,13/0,15:

- рабочий диапазон давления пара на входе от 0,3 до 1,4 МПа;
- рабочий диапазон температуры от 160 °С до 250 °С;

- скорость вращения в зависимости от давления пара составляет от 500 до 1500 об/мин.

К турбоприводу применены наукоемкие технологии и современные материалы [39], что позволяет избежать большинства недостатков и проблем, которые встречаются в ходе монтажа и эксплуатации энергетических машин.

Основные преимущества паровой турбины:

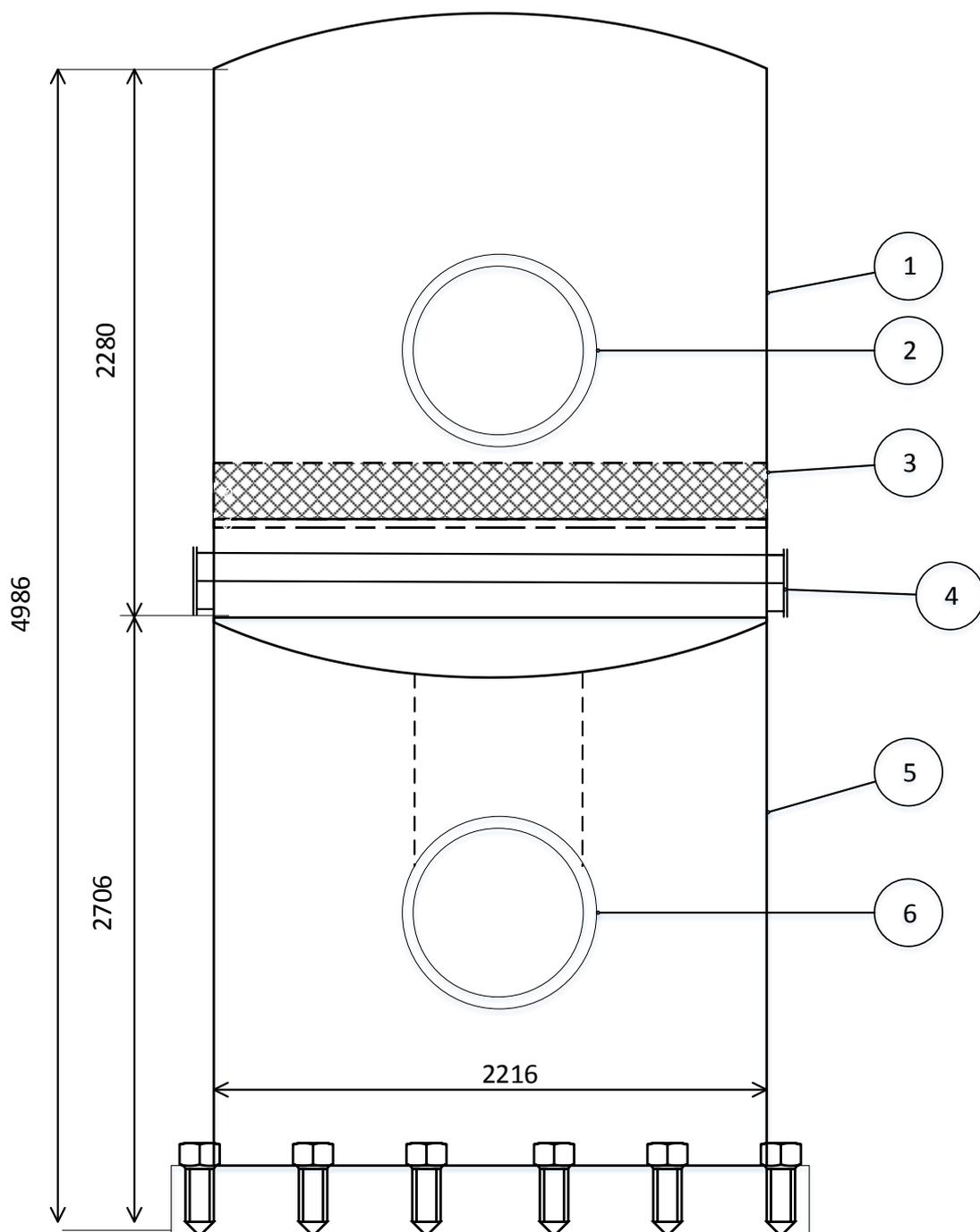
- широкий диапазон мощностей;
- повышенный внутренний КПД;
- уменьшена длина установки;
- незначительные затраты на монтаж и ввод в эксплуатацию;
- отсутствие системы маслоснабжения, что позволит обеспечить пожаробезопасность и допустить эксплуатацию в помещении котельной;
- отсутствие редуктора между турбиной и приводимым механизмом, что повысит надежность работы и снизит уровень шума;
- малый уровень шума;
- высокий ресурс, время работы турбины до вывода из эксплуатации не менее 40 лет.

Установив паровую турбину в машинном зале, необходимо подсоединить трубопроводом от парогенератора с установкой запорно-регулирующей арматуры. Такая схема предусматривает резервную единицу оборудования, что позволяет проводить ремонт электродвигателя или турбины без остановки производства КФК-85. Чтобы не закупать компрессор, предлагаю использовать обгонную муфту, что позволит очень сильно сэкономить на внедрении альтернативного привода воздуходувки. Принцип работы обгонной муфты состоит в том, что вал компрессора может получать вращение от одной из двух передач, сообщающих ему вращение в одном направлении. Компрессор получает движение от вала электродвигателя через червячную передачу, а вал паровой турбины

выключен с помощью фрикционной муфты. Когда включается передача вращения от вала паровой турбины, автоматически обгонная муфта на валу электродвигателя перестает работать [40].

Переход с электродвигателя на паровую турбину возможен после пуска установки и выхода на стабильные показатели для непрерывной работы. В этот период нагрузка на привод минимальная, так как работает воздуходувка в постоянном режиме для поддержания необходимого объема воздуха в системе. По технологическому процессу отходящий газ, проходящий систему очистки перед выбросом в атмосферу, охлаждаясь, передает тепло в парогенераторе [41], в свою очередь мы получаем пар давлением 1,6 МПа и температурой от 160 °С до 250 °С, необходимый для приведения в действие паровой турбины. Перед входом подачи пара в турбину на трубопроводе необходимо установить регулирующий клапан для контроля скорости вращения ротора паровой турбины [42]. Произвести монтаж подачи воздуха, а также все необходимое подключение для исправной работы клапана. Подключить сигнальные импульсы на пульт управления для автоматического контроля и регулировки подачи пара с центрального пульта управления.

Характеристики представленной паровой турбины соответствуют требованиям по температуре и давлению вырабатываемых ресурсов технологической установкой КФК-85. Но, если потребуется расширение температурного режима и осушки пара от конденсата при увеличении мощности привода воздуходувки или подбора аналогов, с повышенными требованиями, предлагается решение данной задачи путем трассировки пара через нижнюю часть реактора дожига. Очищенный газ, прошедший слой катализатора, на выходе из реактора достигает температуры от 450 °С до 550 °С. Этой температуры будет достаточно, чтобы осушить и поднять температуру пара до 400 °С. Для этого нужно вмонтировать в нижнюю часть реактора трубчатый пучок, через который будет проходить пар в соответствии с рисунком 13.



1 – корпус реактора; 2 – люк-лаз; 3 – насыпной слой катализатора;  
4 – трубный пучок; 5 – юбка аппарата; 6 – выход газа

Рисунок 13 – Реактор дожига с трубным пучком

В нижней части реактора имеется место для монтажа трубного пучка, а также возможность обвязки трубопроводом.

### 3.3 Составление принципиальной технологической схемы

Избыточный циркулирующий газ [43] температурой от 30 °С до 68 °С из верхних частей хемосорбера позиция С-5002 или абсорбера позиция С-5004, выбором открытия, соответствующего отсекаателя позиция AUV-50028 или позиция AUV-50029, поступает в систему очистки газа от вредных примесей перед сбросом в атмосферу.

Система очистки газа состоит из реактора дожига позиция R-5506, в верхней части которого встроен трубный пучок - кожухотрубный теплообменник позиция Н-5502.

Под нижней трубной доской теплообменника Н-5502 имеются ручные направляющие заслонки (шибера), используемые для направления потока отходящего газа на встроенные электроподогреватели позиция Н-5504.

Полка нижней части реактора дожига заполнена двухслойным катализатором из благородных металлов (оксида палладия и платины на поверхности носителя из оксида алюминия) марок PPd-47 и PPt-47 для каталитического окисления угарного газа, диметилового эфира, формальдегида и метанола до диоксида углерода, и воды.

Тепло реакции каталитической очистки газа после реактора дожига используется для подогрева входящего газа в теплообменнике позиция Н-5502 до температуры начала каталитической реакции, а также для получения пара в парогенераторе позиция Н-5508 с охлаждением газа перед сбросом в атмосферу.

Температура газа над слоем катализатора от 150 °С до 250 °С, контролируется по прибору позиция TIR-55061 и регулируется вручную заслонками байпасов парогенератора позиция Н-5508 и теплообменника позиция Н-5502.

Оптимальная температура газа после каталитического слоя от 450 °С до 500 °С контролируется прибором позиция TIRSAHL-55062. При температуре 540 °С срабатывает блокировка групп MI1, MI2 системы противоаварийной защиты (ПАЗ) на отключение метанола.

При температуре 550 °С срабатывает блокировка групп VI1, VI2 системы ПАЗ на отключение газодувного оборудования.

Перепад температур до и после каталитического слоя от 110 °С до 295 °С контролируется прибором TDIRAHL-55063. Максимальный и минимальный перепад температур сигнализируются.

За 3-6 часов до планируемого пуска подачи метанола начинается прогрев катализатора системы каталитической очистки, производится воздухом, подаваемым воздуходувкой F-2110.

Подогретый воздух поступает в смеситель позиция Z-2006, откуда через верхнюю часть абсорбера позиция C-5004 и регулирующую арматуру позиция AUV-50029 воздух, поступая в трубное пространство теплообменника, позиция H-5502, подогревается теплом нагреваемых газов, поступающих в межтрубное пространство позиция H-5502.

Подогретый воздух из трубок теплообменника позиция H-5502 направляющими шиберами направляется в электронагреватель позиция H-5504.

Автоматическое регулирование температуры воздуха в электронагревателе позиция H-5504 производится заданным значением температуры контролером позиция TRSAH-55041 с сигнализацией при достижении 520 °С и срабатыванием блокировки группы EI системы ПАЗ на отключение электронагревателя при максимальной температуре 560 °С.

При недостаточном расходе воздуха защиту электронагревателя позиция H-5504 от перегрева при максимальной температуре обеспечивает термостат позиция TSAH-55043 со срабатыванием

блокировки группы EI системы ПАЗ на отключение электронагревателя позиция Н-5504 и сигнализации «авария».

После пуска с началом каталитических реакций в реакторе дожига электронагреватель не используется.

Часть газа после реактора дожига охлаждается в трубках парогенератора позиция Н-5508 котловой водой, испаряющейся в межтрубном пространстве парогенератора.

Котловая вода поступает на основное производство из трубопровода центральной эстакады, которая подается насосами с установки получения аммиачной воды. Для получения питательной воды используется вода частично обессоленная.

Уровень котловой воды в межтрубном пространстве парогенератора позиция Н-5508 контролируется по месту уровнемером позиция LI-55082 и датчиком уровня позиция LIRCSALH-55081. Максимальный 70 % и минимальный 30 % уровень котловой воды сигнализируются. При достижении уровня котловой воды 20 % срабатывает блокировка группы MI1,2 системы ПАЗ на отключение метанола.

Автоматическое регулирование уровня котловой воды в межтрубном пространстве парогенератора позиция Н-5508 производится клапаном LV-55081 по заданному значению (оптимальный уровень 40 %) регулятора уровня позиция LCV-55081.

Нижняя часть межтрубного пространства парогенератора позиция Н-5508 регулярно периодически продувается вручную от отложений с двух противоположных сторон при помощи продувочных кранов.

Кроме того, производится постоянная продувка котловой воды охлаждаемой в змеевике теплообменника позиция Н-9206 обратной водой.

Давление пара от 9 до 12 бар в межтрубном пространстве парогенератора позиция Н-5508 контролируется по месту манометром позиция PI-55083.

От превышения давления межтрубное пространство парогенератора позиция Н-5508 защищено предохранительным клапаном позиция SRV-5501. При давлении 16,3 бар клапан открывается и сбрасывает избыточное давление водяного пара в атмосферу.

Полученный в парогенераторе позиция Н-5508 пар, выдаётся на контур регулирования давления пара позиция PIC-40903.

Охлажденный в парогенераторе позиция Н-5508 газ вместе с горячим газом после реактора дожига R-5506 поступает в межтрубное пространство теплообменника позиция Н-5502 и подогревает газ, поступающий в систему очистки.

Температура газа на выходе из парогенератора позиция Н-5508, не более 300 °С, контролируется по прибору позиция TI-55085.

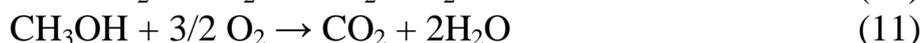
Температура охлаждённого газа в атмосферу перед клапаном регулирования содержания кислорода позиция AV-30023 контролируется по термометру позиция TI-55021, не более 250 °С.

Контроль за содержанием вредных веществ проводится отбором газового анализа перед клапаном позиция AV-30023 в соответствии с утвержденным графиком. Уровень очистки выбросов в атмосферу должен соответствовать утвержденным экологическим нормативам.

### **3.4 Расчеты по замене катализатора в реакторе дожига**

Основная часть отходящих газов из абсорбера циркулирует в технологическом процессе, оставшаяся часть поступает в каталитический реактор системы очистки отходящих газов. В реакторе дожига при высоких температурах протекают химические реакции [44] – [45] и с помощью

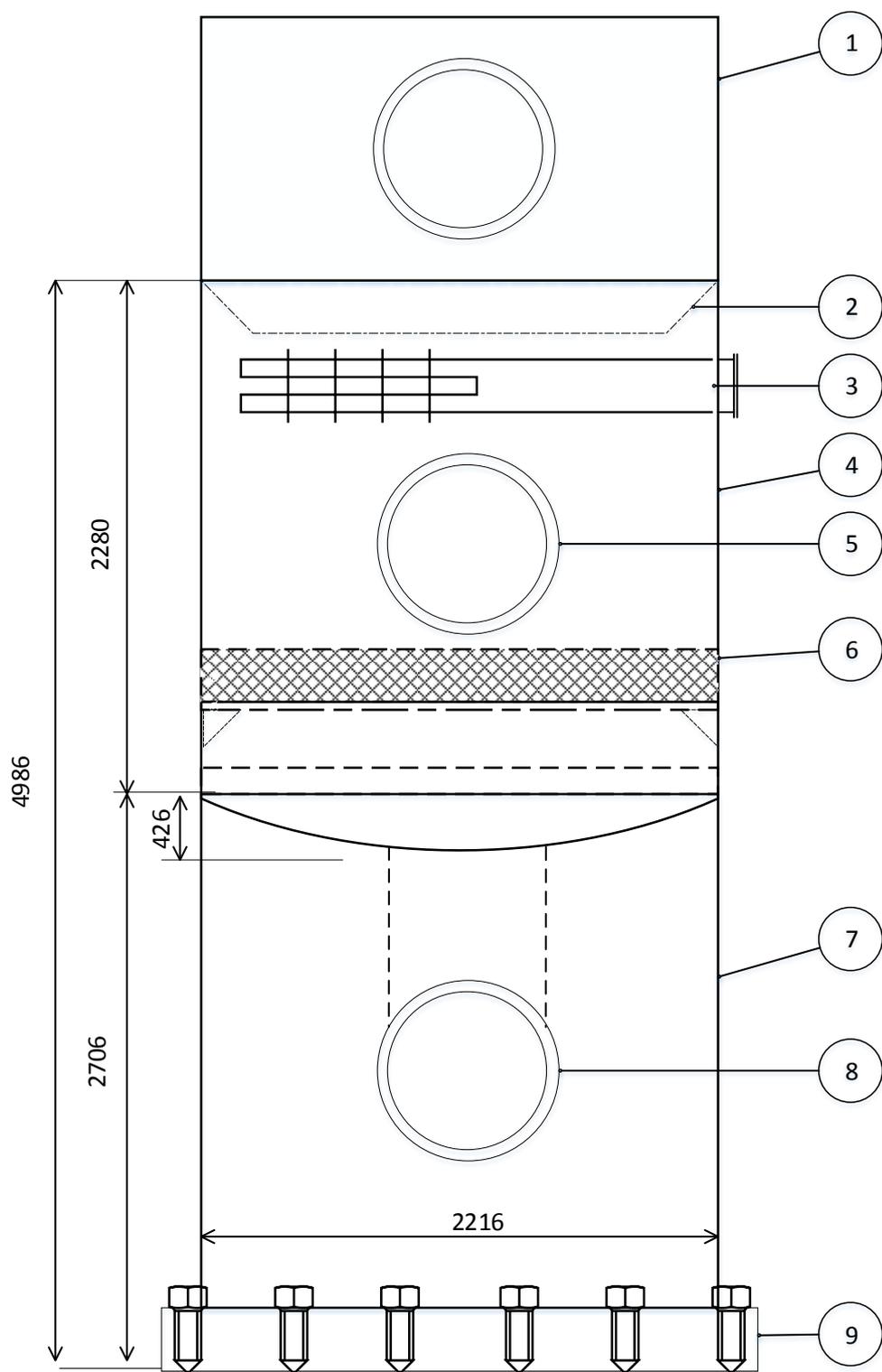
платинового и/или палладиевого катализатора все вредные вещества превращаются в воду и диоксид углерода. В реакторе дожига протекают основные реакции окисления (13-16):



Расход газа через одну систему составляет около 50000 кг/ч газа, через две системы в среднем 100000 кг/ч. Приблизительно 1/5 часть от общего объема отходящих газов (20000 кг/ч) поступает в реактор дожига с объемной скоростью подачи сырья 116,28 ч<sup>-1</sup>.

Параметры реактора:

- масса пустого сосуда 3000 кг,
- рабочее давление 0,03 Мпа,
- рабочая температура среды от 400 °С до 550 °С
- объем реактора равен приблизительно 10 м<sup>3</sup>,
- диаметр 2216 мм,
- высота 4986 мм, в соответствии с рисунком 14.



1 – кожухотрубчатый теплообменник; 2 – шибера для равномерного направления потока газа; 3 – встроенный электронагреватель; 4 – корпус реактора; 5 – люк-лаз; 6 – насыпной слой катализатора; 7 – юбка аппарата; 8 – труба, выход газа; 9 – крепление юбки аппарата к фундаменту

Рисунок 14 – Реактор дожига

Необходимый объем катализатора ( $V_{к-р}$ ) в реакторе дожига находим по формуле [46]:

$$V_{к-р} = V_c / \omega, \quad (12)$$

где  $V_c$  – объем поступающего сырья, м<sup>3</sup>/ч;  
 $\omega$  – объемная скорость подачи сырья, ч<sup>-1</sup>.

Объем поступающего сырья нужно перевести в м<sup>3</sup>, для этого нужно найти плотность газа [47]:

$$\rho_g = \frac{M \cdot T_0 \cdot P}{22,4 \cdot T \cdot P_0}, \quad (13)$$

где  $M$  – молярная масса, г/моль;  
 $T_0 = 273$  К;  
 $P$  – рабочее давление, атм;  
 $T$  – рабочая температура, К;  
 $P_0 = 1$  атмосфера – нормальные условия;  
 $22,4$  – объем одного моля газа при нормальных условиях, л/моль.

Зная состав газовой смеси указанные в таблице 6, поступающей в реактор, найдем молярную массу смеси.

Таблица 6 – Состав газовой смеси

Компонент	Молярная масса	Содержание, % об.
O <sub>2</sub>	32	6,12
N <sub>2</sub>	28	89,93
CH <sub>3</sub> OH	32	0,11
CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>	46	0,6
H <sub>2</sub> O	18	1,75
CO	28	1,47
CH <sub>2</sub> O	30	0,02

Находим среднюю молярную массу смеси:

$$M_{\text{ср}} = 100 / \left( \left( \frac{6.12}{32} \right) + \left( \frac{89.93}{28} \right) + \left( \frac{0.11}{32} \right) + \left( \frac{0.6}{46} \right) + \left( \frac{1.75}{18} \right) + \left( \frac{1.47}{28} \right) + \left( \frac{0.02}{30} \right) \right) = 28.014 \frac{\text{г}}{\text{моль}},$$

Находим плотность газа:

$$\rho_{\text{г}} = \frac{28,014 * 273 * 0,296}{22,4 * 723 * 1} = 0,1398 \text{ кг/м}^3$$

Переведем объем поступающего сырья из кг/ч в м<sup>3</sup>/ч

$$V_{\text{с}} = \frac{20000}{0,1398} = 143034,3 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} = 143,03 \text{ м}^3/\text{ч}$$

Находим необходимый объем катализатора:

$$V_{\text{к-р}} = \frac{143,03}{116,28} = 1,23 \text{ м}^3$$

Найдем массу катализатора по формуле [48]:

$$G_{\text{к-р}} = V_{\text{к-р}} * \rho_{\text{нас}}, \quad (14)$$

где  $\rho_{\text{нас}}$  – насыпная плотность катализатора, указанная в таблице 1.

Находим среднюю насыпную плотность:

$$\rho_{\text{нас ср.}} = \frac{0,74 + 0,82}{2} = 0,78 \frac{\text{кг}}{\text{дм}^3} = 780 \text{ кг/м}^3$$

Найдем общую массу катализатора:

$$G_{\text{к-р}} = 1.23 * 780 = 960 \text{ кг}$$

Найдем высоту катализатора по формуле:

$$h_{к-р} = V_{к-р} / F, \quad (15)$$

где  $F$  – площадь сечения.

$$F = \pi * R^2, \quad (16)$$

где  $R$  – радиус аппарата.

$$F = 3.14 * (1.108)^2 = 3.854 \text{ м}^2$$

Находим высоту катализатора:

$$h_{к-р} = \frac{1,23}{3,854} = 0,31 \text{ см}$$

Загрузка катализатора общим объемом  $1,23 \text{ м}^3$  и высотой слоя  $31 \text{ см}$ .

Необходимо найти объем палладиевого катализатора, который позволит снизить температуру окисления вредных веществ в реакторе дожига с  $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$  до  $150 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , что позволит сократить время пуска установки КФК-85 до 24 часов.

Температурные условия экзотермических реакций проходят при высокой температуре и постепенному ее снижению по мере повышения степени превращения [49], можно найти по формуле:

$$dq_1 = V_0 * C_a * Q * \left(\frac{\partial x}{\partial \tau}\right)_{\text{опт}} * \partial \tau, \quad (17)$$

где  $dq_1$  – количество тепла,

$V_0$  – начальный объем газа,

$C_a$  – начальная концентрация компонента,

$Q$  – теплота реакции, отнесенная к одному молю компонента,

$(\partial \tau / \partial x)$  – производная степени превращения по времени соприкосновения для оптимального температурного режима,

$\partial \tau$  – время соприкосновения.

Для снижения температуры газа в соответствии с формулой:

$$dg_2 = -V_0 * (1 + \alpha x) * C_v * \left(\frac{\partial T}{\partial \tau}\right)_{\text{опт}} * \partial \tau, \quad (18)$$

где  $dq_2$  – количество тепла,

$V_0$  – начальный объем газа,

$(1 + \alpha x)$  – изменение степени контактирования,

$C_v$  – теплоемкость газа,

$(\partial T / \partial \tau)$  – производная температуры по времени соприкосновения для оптимального температурного режима,

$\partial \tau$  – время соприкосновения.

Основные стационарные процессы, проходящие в реакторе [50]:

-  $(\partial C / \partial \tau)$  – зависимость концентрации по времени соприкосновения,

-  $(\partial T / \partial L)$  – зависимость температуры по длине прохождения,

-  $(\partial T / \partial \tau)$  – зависимость температуры по времени соприкосновения.

В реакторе газовая смесь движется в одном направлении [51] в соответствии с рисунком 15.



$C_{A0}$  – концентрация реагента A на входе в реактор;  $C_A$  – концентрация реагента A на выходе из реактора;  $D$  – диаметр аппарата;  $u$  – линейная скорость;  $h$  – высота слоя катализатора;  $L$  – длина реактора

Рисунок 15 – Движение газовой смеси в реакторе

Необходимый объем катализатора найдем от производной температуры по времени соприкосновения ( $\partial T/\partial \tau$ ).

$$V_{\text{к-р}} = V_c * \tau, \quad (19)$$

$$\tau = V_{\text{к-р}} / V_c,$$

$$\tau = \frac{1.23}{143.03} = 0.00859 \text{ ч.}$$

Найдем линейную скорость:

$$u = \frac{v_c}{F}, \quad (20)$$

$$u = \frac{143.03}{3.854} = 37.1 \frac{\text{м}}{\text{ч}}.$$

Длина пути, пройденная газовой смесью при постоянной скорости:

$$\tau = l/u, \quad (21)$$

$$l = u * \tau,$$

где  $l$  – высота слоя катализатора.

Находим зависимость производной ( $T/\tau$ ) указанную в таблице 7.

Таблица 7 – данные зависимости от производной ( $T/\tau$ )

T	$\tau$	$T/\tau$
150	0,00859	291,0361
160	0,00859	310,4385
170	0,00859	329,8409
180	0,00859	349,2433
190	0,00859	368,6457
200	0,00859	388,0481
400	0,00859	776,0962
450	0,00859	873,1083

Построим график по полученным данным в соответствии с рисунком 16.

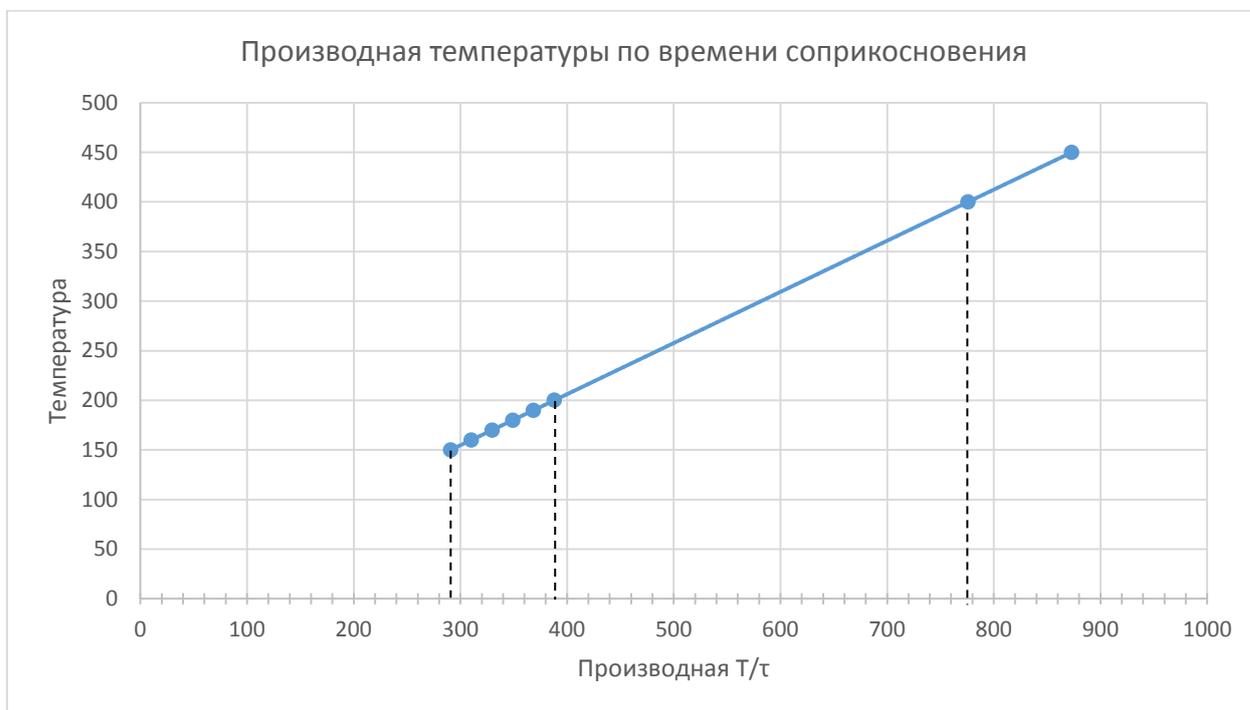


Рисунок 16 – График производной температуры по времени соприкосновения

Общий отрезок зависимости производной от температуры в пределах от 150 до 400 °С на графике получился:

$$776 - 291 = 485$$

Найдем зависимость производной от температуры в пределах от 150 до 200 °С по отрезку:

$$338 - 291 = 97$$

Найдем соотношение найденного отрезка от производной к времени соприкосновения:

$$\frac{458 - \tau(0.00859)}{97 - \tau(X)}$$
$$\tau(X) = \frac{0.00859 * 97}{485} = 0.0017 \text{ ч}$$

Находим необходимую высоту палладиевого катализатора:

$$l = u * \tau,$$
$$l = 37.1 * 0.0017 = 0.064 \text{ м.}$$

Принимаем приблизительную высоту загрузки палладиевого катализатора 6,5 сантиметров.

Исходя из данных по высоте загрузки, найдем массу катализатора:

$$G_{к-р} = V_{к-р} * \rho_{нас}$$

Через высоту загрузки катализатора найдем его объем:

$$h_{к-р} = V_{к-р} / F,$$
$$V_{к-р} = F * h_{к-р},$$
$$V_{к-р} = 3,854 * 0,065 = 0,2505 \text{ м}^3,$$
$$G_{к-р} = 0,2505 * 780 = 195 \text{ кг.}$$

Принимаем массу палладиевого катализатора 200 кг.

### 3.5 Расчет потребления электроэнергии электродвигателя

Для расчета потребления электроэнергии электродвигателя необходимо найти номинальную мощность [52]. Номинальная мощность (P) находится по формуле:

$$P = \sqrt{3} * U * I * \cos \varphi * \eta, \quad (22)$$

где U – номинальное напряжение;

I – номинальный ток;

$\cos \varphi$  – коэффициент мощности;

$\eta$  – коэффициент полезного действия (отношение электрической мощности потребляемой электродвигателем из сети к механической мощности на валу двигателя).

Из паспортных данных электродвигателя серии МЗВР-400LB-6:

- 1) мощность электродвигателя – 450 кВт;
- 2) напряжение статора – 380 Вт;
- 3) сила тока статора – 850 А;
- 4) косинус  $\varphi$  – 0,84.

В паспортных данных на электродвигатель не указан коэффициент полезного действия. Найдем его из той же формулы:

$$\eta = P / (\sqrt{3} * U * I * \cos \varphi), \quad (23)$$

где P – мощность электродвигателя (берется из паспортных данных);

U – номинальное напряжение;

I – номинальный ток электродвигателя (берется из паспортных данных);

$\cos \varphi$  – коэффициент мощности.

$$\eta = \frac{450000}{\sqrt{3} * 380 * 850 * 0.84} = 0.95$$

Согласно технологическому регламенту электродвигатель работает не более 90 % от своей производительности, при превышении заданных

параметров срабатывает блокировка и отключает воздухоудувку. Сила тока подается не более 735 А, контролируется амперметром. Исходя, из производственных данных найдем потребляемую мощность электродвигателя:

$$P = \sqrt{3} * 380 * 735 * 0.84 * 0.95 = 386 \text{ кВт}$$

Установка по производству КФК-85 состоит из двух независимых друг от друга ниток конверсии метанола в формальдегид (Система 1 и Система 2) с одним общим узлом хемосорбции получаемого формальдегида и общими вспомогательными узлами. Установка КФК-85 работает непрерывно на протяжении всего года, останавливаясь на капитальный ремонт для замены катализатора и чистки оборудования. Также возникают остановки по сбыту продукции и на внеплановые работы по ремонту вышедшего из строя оборудования. В среднем непрерывный период работы воздухоудувки составляет около 8000 часов. Поставщики услуг на электроэнергию запрашивают от 3,5 до 4,5 рублей за киловатт. Возьмем среднюю стоимость электроэнергии за киловатт и подсчитаем, сколько в денежном эквиваленте потребляет электродвигатель за год. Умножим потребляемую мощность электродвигателя на период работы и стоимость электроэнергии:

$$N_{\text{за год}} = 386 * 8000 * 4 = 12352000 \text{ руб.}$$

Расчет показал экономию электроэнергии за год 12,35 миллионов рублей на одну паровую турбину. Так как нужно обеспечить подачу воздуха на обе системы, в расчет принимаем 2 паровые турбины. Таким образом, экономия с двух установок составит примерно 24,5 миллиона рублей в год.

### 3.6 Сравнительный анализ экологических показаний

Контроль за содержанием вредных веществ осуществляется отбором газового анализа на выходе из реактора. Уровень очистки отходящих газов должен соответствовать экологическим нормативам [53].

Рассмотрим показания очистки отходящих газов за 2013 год. После загрузки свежей партии в реактор дожига платинового катализатора марки PPt-47 от производителя Johnson Matthey Formox, данные приведены в таблице 8. И сравним их с показателями очистки за 2020 год с использованием комбинированного слоя катализатора марки PPt-47 и PPd-47, данные приведены в таблице 9.

Таблица 8 – Показания очистки отходящих газов за 2013 год

Показания за 2013 г.			
Вредные вещества	CH <sub>3</sub> OH	CH <sub>2</sub> O	CO
Норма	40 мг/м <sup>3</sup>	20 мг/м <sup>3</sup>	58 мг/м <sup>3</sup>
январь 2013 г.	35	0,9	отсутствует
февраль 2013 г.	28	0,72	13
март 2013 г.	7,5	отсутствует	15
апрель 2013 г.	12,5	1,44	10,8
май 2013 г.	7,25	0,64	6,5
июнь 2013 г.	отсутствует	отсутствует	отсутствует
июль 2013 г.	20	отсутствует	отсутствует
август 2013 г.	12	отсутствует	отсутствует
сентябрь 2013 г.	14,8	0,35	18
октябрь 2013 г.	16	0,7	22
ноябрь 2013 г.	15,6	0,45	11
декабрь 2013 г.	15,4	0,81	9,6
Среднее показание	15,34	0,50	8,83
Степень очистки в %	61,66	98,75	77,94

Таблица 9 – Показания очистки отходящих газов за 2020 год

Показания за 2020 г.			
Вредные вещества	CH <sub>3</sub> OH	CH <sub>2</sub> O	CO
Норма	40 мг/м <sup>3</sup>	20 мг/м <sup>3</sup>	58 мг/м <sup>3</sup>
февраль 2020 г.	1,2	0,05	2,4
март 2020 г.	0,8	отсутствует	отсутствует
апрель 2020 г.	отсутствует	отсутствует	отсутствует
Среднее показание	0,67	0,02	0,80
Степень очистки в %	98,33	99,96	98,00

При сравнении табличных данных по степени очистки можно сделать вывод, что с применением двухслойной загрузки платинового и палладиевого катализатора марок PPt-47 и PPd-47 в реакторе дожигания показатели выбросов в атмосферу приблизились к 100 % очистке вредных веществ, содержащихся в отходящих газах.

В третьем разделе рассматривается разработка технических решений по замене катализатора и установке паровой турбины. Составлена принципиальная технологическая схема. Проведены технико-экономические расчеты и сравнительный анализ экологических показаний после применения палладиевого катализатора в реакторе дожигания.

Расчеты показали, что для достижения требуемой температуры в аппарате необходимо заменить 200 кг катализатора платинового PPt-47 на палладиевый PPd-47. Неподвижный адиабатический слой катализатора будет состоять из 760 кг PPt-47 и 200 кг палладиевого PPd-47 поверх платинового катализатора.

Установка паровой турбины в качестве привода воздухоподогревателя является экономически выгодным предложением.

Показания по степени очистки отходящих газов улучшились после замены катализатора в реакторе дожигания.

## Заключение

С учетом снижения температуры воспламенения с 200 °С до 150 °С на палладиевом катализаторе в реакторе очистки отходящих газов позволяет сократить время разогрева системы во время пуска установки до 36 часов. Как показали расчеты, заменив верхний слой платинового катализатора на 200 кг палладиевым катализатором от производителя Johnson Matthey Formox PPD-47, получаем экономический эффект за счёт сокращения затрат на энергоресурсы, что в свою очередь окупает стоимость затрат на приобретение палладиевого катализатора, который дороже на 60 % применяемого платинового катализатора. Кроме того, нельзя не принять во внимание недополученный готовый продукт около 600 тонн за потерянные часы прогрева системы очистки отходящих газов.

Показатели очистки отходящих газов, как показал сравнительный анализ, с применением комбинированного слоя катализатора, приблизились к 100 процентной полноте очистки от вредных веществ перед выбросом в атмосферу.

Оптимизация технологического процесса за счет экономии потребляемой электроэнергии включает применение паровых турбин в качестве привода воздуходувок. Экономический эффект за счёт снижения затрат электроэнергии составит около 24,5 млн. руб./год.

Исходя из приведенных данных, переход на использование в качестве привода компрессоров воздуходувок паровых турбин является экономически выгодным и рациональным предложением с технической точки зрения, так как добавляется резервное оборудование, что в свою очередь позволяет проводить ремонт электродвигателя без остановки производства КФК-85.

Если суммировать все сокращения затрат на энергоресурсы, то установка и использование паровых турбин окупят себя менее чем за 2 года.

## Список используемых источников

1. Афанасьев С. В., Лисовская Л. В., Триполицын А. А. Производство и потребление КФК в России // Дерево RU. 2006. №6. С. 102-103.
2. Романов Н. М. Карбамидоформальдегидный концентрат и смолы на его основе. Расчет масс компонентов при производстве карбамидо- и меламинокарбамидоформальдегидных. М. : Библиогр., 2006. 76 с.
3. Доронин Ю. Г., Мирошниченко С. Н., Свиткина М. М. Синтетические смолы в деревообработке. М. : Лесная промышленность, 1987. 224 с.
4. Махлай В. Н., Афанасьев С. В. Введение в химию карбамидоформальдегидного концентрата. Тольятти: Тольяттинский политехнический институт, 2001. 114 с.
5. Siimer K., Kaljuvee T., Christjanson P. and Lasn I. Curing of urea-formaldehyde resins on a wood substrate // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2006. №84. P. 71-77.
6. Пат. 2688674 Российская Федерация, МПК С2. Катализатор окисления для обработки выхлопных газов двигателя внутреннего сгорания / Бержеаль Д., Чиффи Э. Ф., Гудвин Б. Д., Филлипс П. Р. ; заявитель и патентообладатель ДЖОНСОН МЭТТИ ПАБЛИК ЛИМИТЕД КОМПАНИ. – № 2015140750; заявл. 18.02.2014; опубл. 22.05.2019, Бюл. № 15.
7. Пат. 2645346 Российская Федерация, МПК С2. Катализатор, способ получения катализатора и применение катализатора / Деринг А. ; заявитель и патентообладатель МАН ТРАК УНД БАС АГ. – № 2013130772; заявл. 04.07.2013; опубл. 21.02.2018, Бюл. № 6.
8. Пат. 2667911 Российская Федерация, МПК С2. Каталитические материалы для окисления NO / Хоук Д. Б., Герлах О. ; заявитель и

патентообладатель БАСФ КОРПОРЕЙШН. – № 2015143100; заявл. 11.03.2014; опубл. 25.09.2018, Бюл. № 27.

9. Пат. 2114686 Российская Федерация, МПК С1. Способ очистки промышленных отходящих газов / Мельников В. Б., Вершинин В. И., Баршак А. Е. ; заявитель и патентообладатель Мельников В. Б. – №96107496/25; заявл. 17.04.1996; опубл. 10.07.1998.

10. Пат. 2024295 Российская Федерация, МПК С1. Катализатора для очистки отходящих газов / Пестряков А. Н. ; заявитель и патентообладатель Пестряков А. Н. – № 5009415/04; заявл. 18.11.1991; опубл. 15.12.1994.

11. Пат. 2603777 Российская Федерация, МПК С1. Палладиевый катализатор, способ его приготовления и способ получения янтарной кислоты / Кулагина М. А., Симонов П. А., Романенко А. В., Бухтияров В. И. ; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук. – № 2015148458/04; заявл. 11.11.2015; опубл. 27.11.2016, Бюл. № 33.

12. Пат. 2104782 Российская Федерация, МПК С1. Способ получения катализатора для очистки отходящих газов / Лупина М. И., Алиев Р. Р., Вязков В. А. ; заявитель и патентообладатель Лупина М. И., Алиев Р. Р., Вязков В. А. – № 94002499/04; заявл. 20.01.1994; опубл. 20.02.1998.

13. Пат. 2553273 Российская Федерация, МПК С1. Способ извлечения платины и/или палладия из отработанных катализаторов на носителях из оксида алюминия / Сонькин В. С., Гельман Г. Е., Муралеев А. Р., Маганов Д. Д. ; заявитель и патентообладатель Открытое акционерное общество "Приокский завод цветных металлов". – № 2014119565/04; заявл. 15.05.2014; опубл. 10.06.2015, Бюл. № 16.

14. Chemikal processes [Электронный ресурс]. URL: <http://matthey.com/> (дата обращения: 06.03.2020).

15. Пат. 2305090 Российская Федерация, МПК C07C 9/00. Способ глубокого окисления легких парафинов / Бальжинимаев Б. С., Паукштис Е. А., Загоруйко А. Н., Симонова Л. Г., Гончаров В. Б., Сукнев А. П. ; заявитель и патентообладатель Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения Российской Академии наук. – №2005136523/04; заявл. 09.11.2005; опубл. 27.08.2007, Бюл. № 24.

16. Редкинский катализаторный завод [Электронный ресурс]. URL: <http://recatalys.ru/> (дата обращения: 11.12.2019).

17. ООО «НИАП-КАТАЛИЗАТОР» [Электронный ресурс]. URL: <http://niap-kt.ru/> (дата обращения: 12.12.2019).

18. Пат. 2572787 Российская Федерация, МПК C1. Способ получения палладиевого катализатора гидрирования ацетиленов / Харлампида Х. Э., Бурганов Б. Т., Гумеров Ф. М., Габитов Ф. Р., Мухаметханов Б. И. ; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Казанский национальный исследовательский технологический университет" (ФГБОУ ВПО "КНИТУ"). – № 2015103580/04; заявл. 03.02.2015; опубл. 20.01.2016, Бюл. № 2.

19. Пат. 2678582 Российская Федерация, МПК C2. Зонированный каталитический нейтрализатор для снижения выбросов N<sub>2</sub>O / Каватайо Д., Цзэнь Х., Хаббард К. П., Шейн М. Д. ; заявитель и патентообладатель ФОРД ГЛОУБАЛ ТЕКНОЛОДЖИЗ, ЭлЭлСи. – № 2015150900; заявл. 26.11.2015; опубл. 30.01.2019, Бюл. № 4.

20. Пат. 2657082 Российская Федерация, МПК C2. Способ и катализатор для одновременного удаления монооксида углерода и оксидов азота из дымовых или выхлопных газов / Кастеллино Ф., Лукассен Х. В. ; заявитель и патентообладатель ХАЛЬДОР ТОПСЕЭ А/С. – № 2015138782; заявл. 03.02.2014; опубл. 08.06.2018, Бюл. № 16.

21. Dokic P., Sefer I., Sovilj V. Shear-induced polymer interactions and gelation in urea-formaldehyde polycondensates // Progress in Colloid & Polymer Science. 2007. №102. P. 71-75.

22. Пат. 2329248 Российская Федерация, МПК С07С 47/04. С07С47/055. С07С 45/29. С08G 12/12. Способ непрерывного получения формалина и карбамидоформальдегидного концентрата / Калужников В. В., Кочергин А. Н., Бондарь П. Ф., Кочергин Н. А. ; заявитель и патентообладатель Калужников В. В., Кочергин А. Н., Бондарь П. Ф., Кочергин Н. А. – №2007105157/04; заявл. 12.02.2007; опубл. 20.07.2008, Бюл. № 20.

23. Пат. 2196147 Российская Федерация, МПК С 08 G 12/12. Способ получения карбамидоформальдегидного концентрата / Афанасьев С. В., Махлай В. Н., Семенова В. А. ; заявитель и патентообладатель ЗАО "Корпорация Тольяттиазот". – №2001102173/04; заявл. 25.01.2001; опубл. 10.01.2003, Бюл. №1.

24. Пат. 2233849 Российская Федерация, МПК С 08 G 12/12, С07С 273/02. Способ получения карбамидоформальдегидного концентрата / Алексеев В. Е., Грицан В. И., Горностаев В. В. и др. ; заявитель и патентообладатель Алексеев В. Е., Грицан В. И., Горностаев В. В. и др. – №2003100713/04; заявл. 08.01.2003; опубл. 10.08.2004, Бюл. №22.

25. Пат. 2166515 Российская Федерация, МПК С 08 G 12/12. Способ получения карбамидоформальдегидного концентрата / Мехтиев А. А., Даут В. А., Майер В. В. ; заявитель и патентообладатель Мехтиев А. А. – №98109360/04; заявл. 20.05.98; опубл. 10.02.2000, Бюл. №13.

26. Пат. 2102403 Российская Федерация, МПК С 08 G 12/12, С07С 269/02. Способ получения концентрированных карбамидоформальдегидных продуктов / Потапов В. Г., Дудичев А. Н. ; заявитель и патентообладатель Акционерное общество открытого типа "Акрон". – №94042817/04; заявл. 05.12.94; опубл. 20.01.98.

27. Пат. 2175332 Российская Федерация, МПК С 08 G 12/12. Способ получения карбамидоформальдегидного концентрата / Кириченко Ю. Д., Бибакова Т. А., Уфимцев В. Н. и др. ; заявитель и патентообладатель Открытое акционерное общество "МЕТАФРАКС". – №2001104134/04; заявл. 15.02.01; опубл. 27.10.2001, Бюл. №30.

28. Пат. 2418008 Российская Федерация, МПК С08G 12/00, С08G 12/12, С07С 47/052, С07С 47/055. Способ получения карбамидоформальдегидного концентрата / Махлай В. Н., Афанасьев С. В., Рощенко О. С. ; заявитель и патентообладатель Открытое акционерное общество "Тольяттиазот". – №2009137455; заявл. 09.10.09; опубл. 10.05.2011, Бюл. №13.

29. Пат. 2287517 Российская Федерация, МПК С07С 47/04. С07С47/055. С07С 45/29. С08G 12/12. Способ получения формалина или карбамидоформальдегидного раствора / Калужников В. В., Кочергин А. Н., Бондарь П. Ф., Кочергин Н. А. ; заявитель и патентообладатель Калужников В. В., Кочергин А. Н., Бондарь П. Ф., Кочергин Н. А. – №2005129172/04; заявл. 21.09.2005; опубл. 20.11.2006, Бюл. № 32.

30. Огородников С. К. Формальдегид. Л. : Химия, 1984. 280 с.

31. Kumlin K., Simonson R. Urea-Formaldehyde Resins. Separation of low Molecular Weight Compounds in Urea Formaldehyde Resins by Means of Liquid Chromatography // *Angew. Makromol/ Chem.* 1978. №68. P. 175.

32. Nair B. R., Francis D. J. Kinetics and Mechanism of Urea Formaldehyde Reaction // *Polumer.* 1983. №24. P. 626-630.

33. Постоянный технологический регламент производства КФК–85 мощностью 147 тыс. тонн в год №КФК–2Р. Тольятти : ПАО «Тольяттиазот», 2007. 336 с.

34. Пат. 68357 Российская Федерация, МПК В01J8/8. Реактор / Махлай В. Н., Афанасьев С. В., Семенова В. А., Лисов А. И. ; заявитель и

патентообладатель ОАО «Тольяттиазот». – №2007105725; заявл. 17.02.2007; опубл. 27.11.2007, Бюл. № 33.

35. Афанасьев С. В., Махлай С. В. Карбамидоформальдегидный концентрат: Технология. Переработка. Монография. Самара : СНЦ РАН, 2012. 298 с.

36. Алхазов Т. Г., Марголис Л. Я. Глубокое каталитическое окисление органических веществ. М. : Химия, 1985. 186 с.

37. Walker J. F. Formaldehyde. Huntington, New York : Robert E. Krieger Publishing Company, 1975. 486 с.

38. Турбопар – производство паровых турбин [Электронный ресурс]. URL: <http://turbopar.ru/> (дата обращения: 10.12.2019).

39. Моторин А. В., Распопов И. В., Фурсов И. Д. Паровые турбины : учеб. пособие. Барнаул : АлтГТУ, 2004. 127 с.

40. Обгонная муфта [Электронный ресурс]. URL: <http://myfta.ru/> (дата обращения: 10.12.2019).

41. Махлай В. Н., Афанасьев С. В. Химия и технология карбамидоформальдегидного концентрата. Самара : Самарский научный центр. РАН, 2007. 234 с.

42. Трухний А. Д. Стационарные паровые турбины. – 2-е изд., перераб. и доп. М. : Энергоатомиздат, 1990. 640 с.

43. Петрик В. Н., Нарышкина Л. Г., Кисель Ю. И., Грицан В. И. Каталитическое получение формальдегида из метанола в условиях рецикла отходящих газов // Химическая промышленность. 1990. №5. С. 10–13.

44. Пат. 128836 Российская Федерация, МПК В01J8/8. Реакторный блок / Афанасьев С. В., Махлай С. В., Асташкин А. В., Рощенко О. С. ; заявитель и патентообладатель Открытое акционерное общество "Тольяттиазот". – №2012153518/05; заявл. 11.12.2012; опубл. 10.06.2013, Бюл. № 16.

45. Пат. 118567 Российская Федерация, МПК В 01 J 8/08. Реакторный блок / Афанасьев С. В., Махлай С. В. ; заявитель и патентообладатель ОАО «Тольяттиазот». – №2012105179/05; заявл. 14.02.2012; опубл. 27.07.2012, Бюл. № 21.

46. Айнштейн В. Г., Захаров М. К., Носов Г. А. и др. Общий курс процессов и аппаратов химической технологии : учебник. М. : Логос, 2002. 912 с. (Высшая школа).

47. Хорошко С. И., Хорошко А. Н. Сборник задач по химии и технологии нефти и газа : учеб. пособие. Минск. : Вышэйшая школа, 1989. 119 с.

48. Ещенко Л. С. Технология катализаторов и адсорбентов : учеб. пособие. Минск. : БГТУ, 2015. 76 с.

49. Боресков Г. К. Катализ в производстве серной кислоты. М. : Госхимиздат, 1954. 348 с.

50. Грошева Л. П. Принципы расчета химических реакторов : учеб. пособие. Великий Новгород. : Новгородский государственный университет, 2006. 15 с.

51. Воронцов К. Б. Химические реакторы : учеб. пособие. М. : Эдитус, 2017. 80 с.

52. Мощность трехфазной сети [Электронный ресурс]. URL: <http://mylektsii.ru/> (дата обращения: 16.12.2019).

53. Федеральный закон «Об охране окружающей среды» от 10.01.2002 № 7-ФЗ [Электронный ресурс]. URL: <http://consultant.ru/> (дата обращения: 08.03.2020).