

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

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

Институт химии и инженерной экологии

(наименование института полностью)

Кафедра «Химия, химические процессы и технологии»

(наименование кафедры)

18.03.01 Химическая технология

(код и наименование направления подготовки, специальности)

Химическая технология органических веществ

(направленность (профиль)/специализация)

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

на тему «Оптимизация процесса получения формальдегида
дегидрированием метанола.»

Студент

С.В.Никонова

(И.О.Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

доцент, к.х.н., Ю.Н.Орлов

(И.О.Фамилия)

(личная подпись)

Допустить к защите

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

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

(личная подпись)

«__» _____ 2019 г.

АННОТАЦИЯ.

Выпускная квалификационная работа 56 с., 9 рисунков, 12 таблиц.

Использовано 20 источников, листов графического материала. СИНТЕЗ ФОРМАЛЬДЕГИДА, ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ДЕГИДРИРОВАНИЕ МЕТАНОЛА, ФОРМАЛИН, ТРУБЧАТЫЙ РЕАКТОР, КАТАЛИЗАТОР, ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА, ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ. Объектом исследования является установка получения КФК на ПАО «Тольяттиазот».

Цель работы: модернизация технологии получения формальдегида производства КФК-85 ПАО «Тольяттиазот».

Графическая часть выполнена на 3 листах и включает в себя технологическую схему получения формальдегида, схему реактора, химизм основных и побочных реакций процесса. В теоретической части рассмотрены физико-химические свойства формальдегида, способы его получения, механизм и кинетика процесса. Рассмотрены применяемые катализаторы, проведена их сравнительная характеристика, так же выявлены все нюансы применяемого катализатора на ПАО «Тольяттиазот». Проанализированы данные регламента существующей установки получения формальдегида на ПАО «Тольяттиазот». Предложены возможности модернизации, выбран способ модернизации и осуществлены расчеты материального и теплового балансов действующей и модернизируемой установок, проведен конструктивный расчет реактора синтеза метанола. Все приведенные расчеты подтверждают эффективность выбранного способа модернизации. Выпускная квалификационная работа выполнена в текстовом редакторе Microsoft Word 7.0 и представлена на электронном носителе.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
1 ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	
1.1 Физико-химические свойства.....	8
1.1.1 Катализаторы процесса.....	11
1.1.2 Механизм и кинетика процесса.....	15
2 ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	
2.1 Описание технологической схемы процесса.....	18
2.1.1 Система подачи метанола.....	18
2.1.2 Описание схемы циркуляции технологического газа.....	19
2.1.3 Система циркуляции КФК и подачи сырья в процесс.....	24
2.1.4 Узел циркуляции жидкого теплоносителя НТФ.....	27
3.2 Возможности модернизации существующей технологии...	29
3.2.1 Модернизация конструкции реактора.....	30
3.2.2 Замена теплоносителя.....	35
3.2.3 Применение новых каталитических систем.....	37
3 РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ	
3.1 Материальный баланс существующей установки.....	39
3.2 Тепловой баланс существующего реактора.....	42
3.3 Материальный баланс проектируемой установки.....	47
3.4 Тепловой баланс проектируемой установки.....	48
3.5 Конструктивный расчет реактора синтеза метанола.....	50
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	стр.54
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	

ВВЕДЕНИЕ

В 1859г. А. М. Бутлеровым был получен формальдегид при попытке синтеза метиленгликоля путем гидролиза метиленацетата, предварительно синтезированного в результате реакции йодистого метилена с уксуснокислым серебром. Он заметил запах полученного раствора формальдегида, но выделить неустойчивый гликоль, ему, к сожалению, не удалось из-за разложения его с выделением формальдегида и воды. Бутлеровым был получен твердый полимер формальдегида, взаимодействием йодистого метилена на щавелевокислое серебро. Он установил, что соединение является полимером оксиметилена, Также им был получен новый полимер взаимодействием иодистого метилена с окисью серебра, что так же подтверждало структуру полимера.

А. Гофман получил формальдегид в 1868 г. пропусканием смеси паров метанола с воздухом через накалившую платиновую спираль. В основу современных методов положен именно этот прием получения формальдегида.

В настоящий момент практически весь товарный формальдегид выпускается в виде водно-метанольных растворов. Наибольшее распространение получил формалин, состоящий из формальдегида 35-37% и метанола 6-11%.

Также он находит применение при получении синтетических смол, искусственных волокон, каучука, пластмасс (таких, как фенопласты и аминопласты), органических красителей, из него получают пентаэритрит (сырьё для производства взрывчатых веществ и пластификаторов), триметилпропан. Формальдегид используют в металлургии, в нефтяной и нефтехимической промышленности, в кожевенном и меховом производстве,

в сельском хозяйстве и в бумажной промышленности. Основная часть формальдегида идет на изготовление карбамидной смолы.

На производственной площадке ПАО «Тольяттиазот» формальдегид используется для получения карбамидоформальдегидного концентрата (КФК). Сегодня на одном и том же технологическом оборудовании налажен выпуск двух марок КФК. Одна из них предназначена для обработки гранулируемых азотных удобрений, а другая используется для изготовления высококачественной смолы на Шекснинском комбинате древесных плит — предприятию, входящем в корпорацию «Тольяттиазот».

Целью работы является модернизация технологии получения формальдегида производства КФК-85 ПАО «Тольяттиазот».

Поставленные в работе задачи:

1. Изучить физико-химические основы процесса синтеза формальдегида, в т.ч. катализаторы, механизм и кинетику процесса.
2. Проанализировать данные регламента существующей установки получения формальдегида на ПАО «Тольяттиазот». Предложить возможности модернизации.
3. Выбрать способ модернизации и осуществить технологические расчеты, подтверждающие эффективность выбранного способа.

1 ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

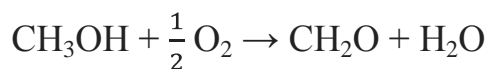
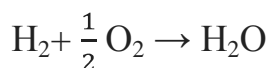
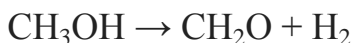
Формальдегид представляет собой бесцветный газ с резким запахом, с температурой кипения $-19,2^{\circ}\text{C}$, температурой плавления -118°C и плотностью (в жидком состоянии при -20°C) $0,815 \text{ т/м}^3$. Образует взрывчатые смеси с воздухом. Он хорошо растворяется в воде, спиртах и полярных растворителях. Легко полимеризуется, образуя твердый полимер линейного строения (параформ) с оксиметиленовыми звеньями. Даже присутствие его в низких концентрациях раздражает кожу, глаза и носоглотку, он обнаруживается по запаху [3].

Производителями формальдегида в России являются ОАО «Метафакс» Губаха, ОАО «Акрон» Новгород, ОАО «Новочеркасский завод синтетических продуктов» Новочеркасск, ОАО «Карболит» Орехово-Зуево, ОАО «Химсинтез» Чапаевск, ООО «Сибирская метанольная химическая компания» Томск, ОАО «Уралхимпласт» Нижний Тагил, ОАО «Азот» Кемерово, ОАО «Тольяттиазот» Тольятти.

Формальдегид в промышленности получают из метанола тремя способами:

- частичным окислением и дегидрированием под действием воздуха в качестве катализатора используют кристаллы серебра, в присутствии водяного пара и при избытке метанола. Температура процесса $650-720^{\circ}\text{C}$;
- окислением избытком воздуха в присутствии катализатора на основе оксидов железа, молибдена и ванадия при $250-400^{\circ}\text{C}$.
- каталитическое окисление дегидрированием метанола на медном катализаторе.

80 % формальдегида получают окислением метанола с использованием серебряного катализатора при температуре $650-720^{\circ}\text{C}$ и атмосферном давлении. Его описывают три параллельные реакции:



Дегидрирование метанола зависит от температуры:

- $t = 400 \text{ }^\circ\text{C}$ конверсия составляет 50 % ,
- $t = 500 \text{ }^\circ\text{C}$ конверсия составляет 90 % ,
- $t = 700 \text{ }^\circ\text{C}$ конверсия составляет 99 % .

Скорость реакции получения формальдегида зависит от концентрации кислорода и от времени нахождения его на поверхности катализатора. На выходе водный раствор состоит из формальдегида - 40-55 мас. %, метанола - 1-2 мас. % и муравьиной кислоты - 0,01 мас. %. Выход по формальдегиду составляет 86-90 %.

Дегидрирование и окисление метанола можно проводить при более низкой температуре. Что позволит избежать образования побочных продуктов. Недостатком такой технологии является неполная конверсия, а получаемый раствор формальдегида перегоняют для отделения остатков метанола. Выход процесса по формальдегиду 87-92 %.

Прямое окисление воздушной смеси обедненной метанолом на железо-молибденовых катализаторах. Катализатор представляет собой гранулы. Он менее чувствительный к примесям метанола и обеспечивает хорошую избирательность по формальдегиду. Процесс происходит при более низких температурах. Конверсия метанола составляет 95-99 %. Конечный продукт получается в виде водного раствора состоящий из формальдегида 55 мас. % и метанола 0,5-1,5 мас. %. В целом, выход формальдегида составляет 88-92 %.

1.1 Физико-химические свойства

Выход формальдегида зависит от состава катализатора, объемная скорость подачи сырья, время контакта метанола с катализатором, концентрации метанола и др.

При увеличении количества MoO_3 в катализаторах $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$ от 0 до 100% при атомном соотношении $\text{Mo:Fe}=1,7$, удельная каталитическая активность проходит через максимум т.е. вблизи состава, отвечающего $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$. Катализаторы, в которых содержится избыток MoO_3 , обладают высокой избирательностью, но они малоактивны, а при избытке Fe_2O_3 проявляется высокая активность, но низкая избирательность.

При увеличении объемной скорости подачи метанола снижается выход формальдегида из-за снижения степени превращения сырья. При увеличении времени контакта возрастает количество побочных реакций. Также необходимо охлаждение продуктов реакции для предотвращения дальнейшего разложения формальдегида.

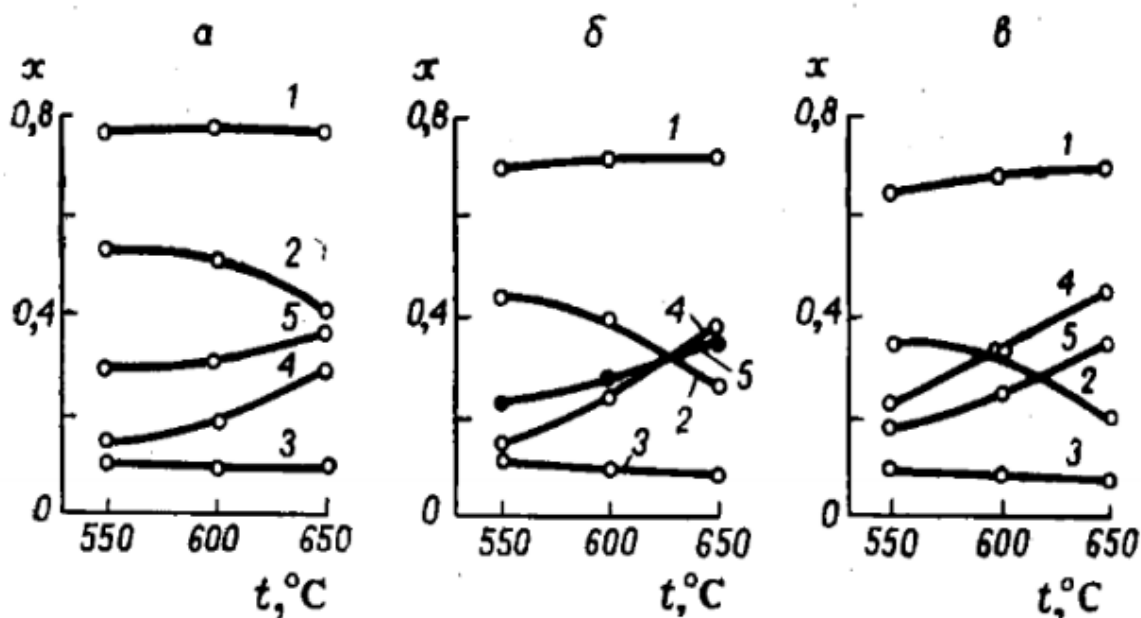


Рисунок 1. Зависимость конверсии метанола от температуры процесса.

а – 0,075; б – 0,038; в – 0,018; 1 – x (общая степень превращения метанола); 2 – $^x\text{CH}_2\text{O}$; 3 – $^x\text{CO}_2$; 4 – ^xCO ; 5 – $^x\text{H}_2$.

Рис. 1 показывает, что при уменьшении степени превращения метанола в формальдегид увеличивается выход оксидов углерода и водорода.

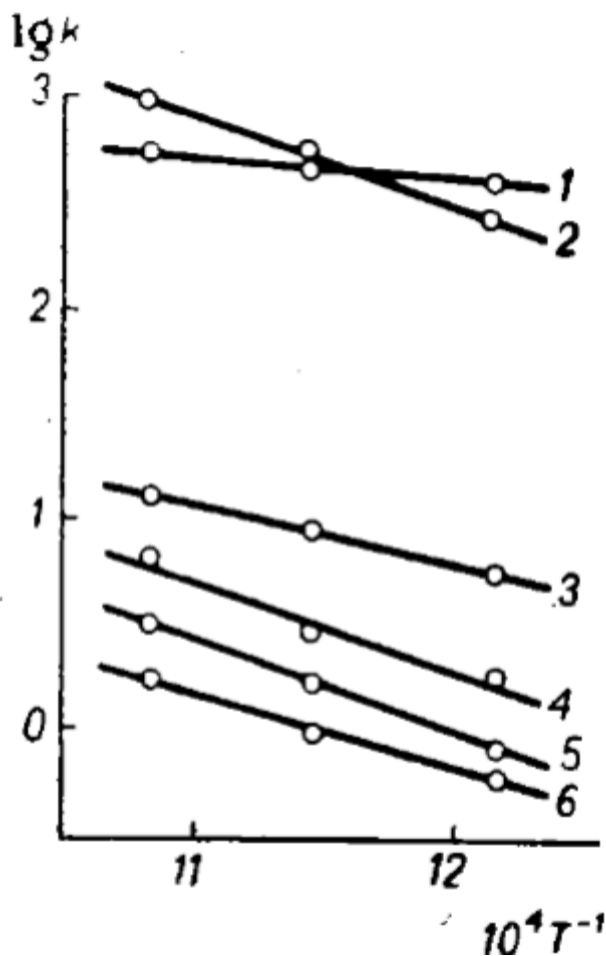


Рисунок 2. Зависимость коэффициентов скоростей реакций от температуры:

1 – окисление метанола до формальдегида; 2 – окисление формальдегида до CO_2 ; 3 – дегидрирование метанола; 4-6 – дегидрирование формальдегида при $\nu_{\text{кат}} = 5 \cdot 10^{-6}$; $2,5 \cdot 10^{-6}$; $1,25 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$ соответственно

Скорость каталитической реакции синтеза формальдегида из метанола во много раз превышает скорость дегидрирования этих же веществ.

Поведение системы при различных значениях концентрации спирта и неизменных значениях остальных входных параметров иллюстрирует рис. 3

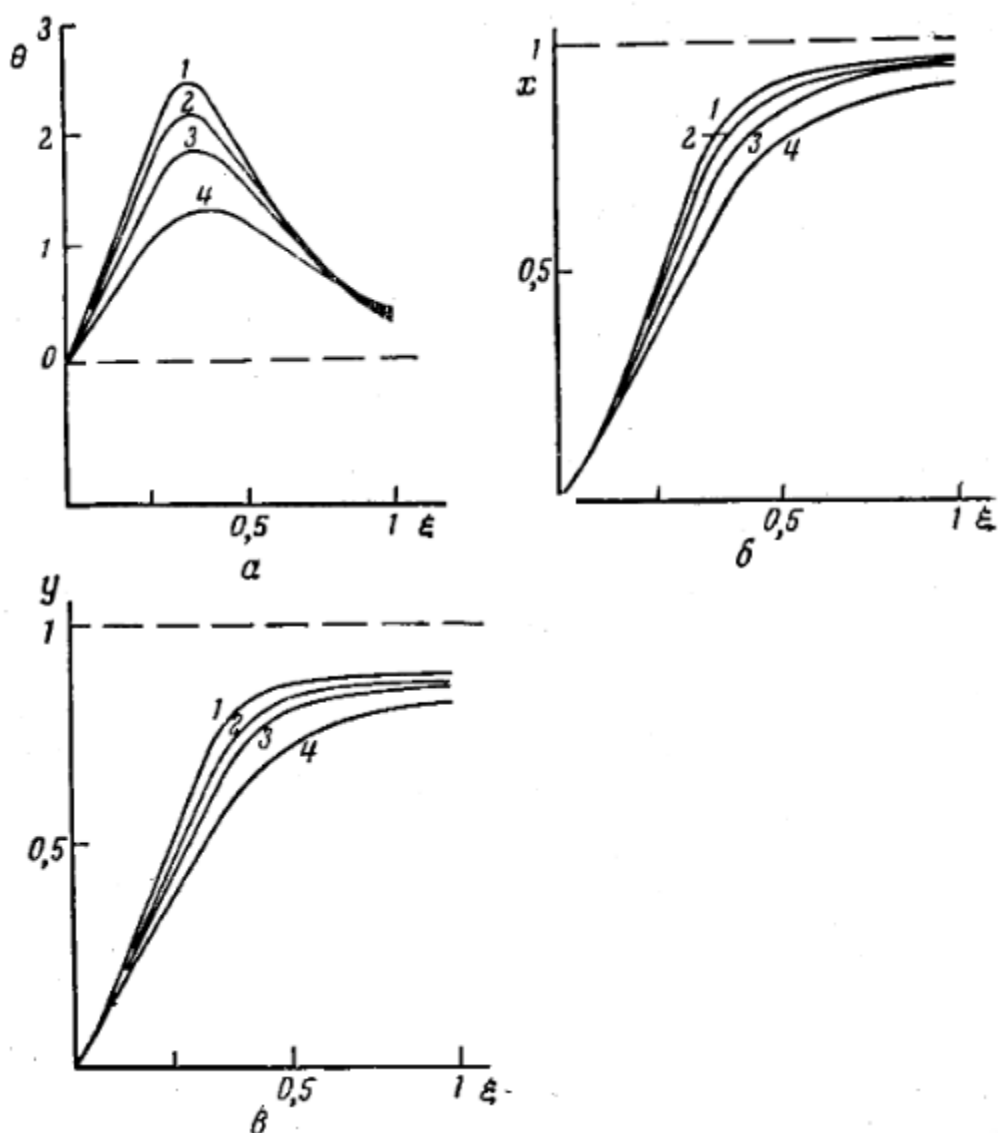


Рисунок 3. Зависимость температуры в зоне контакта: 0 (а), общей степени превращения метанола x (б) и выхода формальдегида y (в) от изменения концентрации спирта на выходе в аппарат

$$1 - \frac{\Delta c_0}{c_0} = 0,045; 2 - \frac{\Delta c_0}{c_0} = 0; 3 - \frac{\Delta c_0}{c_0} = -0,078; 4 - \frac{\Delta c_0}{c_0} = -0,230$$

Для определения областей максимальной чувствительности построены графики параметрической чувствительности рис.4.

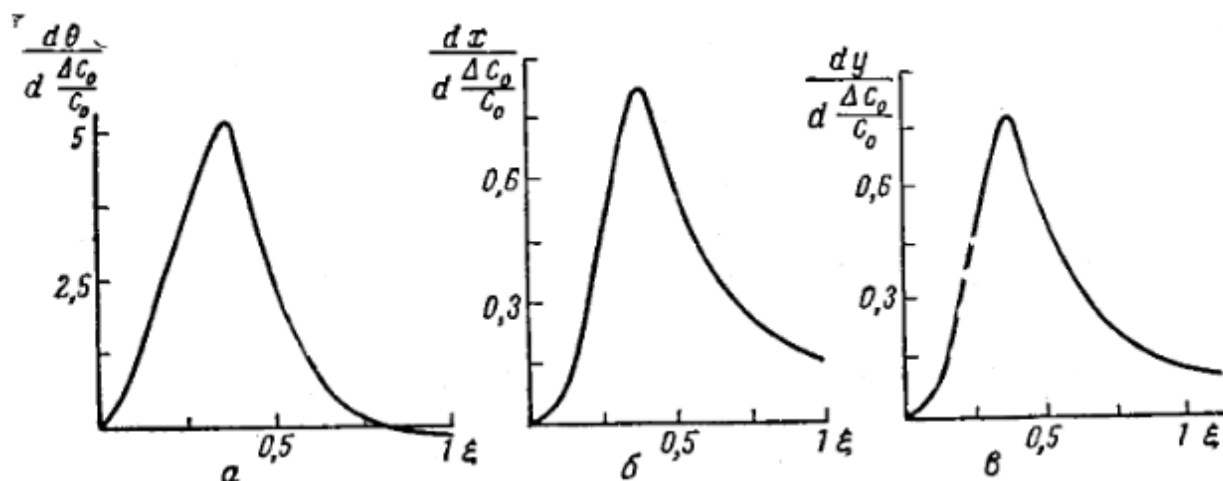


Рисунок 4. Параметрическая чувствительность контактного аппарата к изменению концентрации спирта на входе $\frac{\Delta c_0}{c_0}$:

а – по температуре в зоне контакта; б – по общей степени превращения;
в – по выходу формальдегида.

Параметрическая чувствительность принимает максимальное значение при максимальных температурах. При варьировании других входных параметров параметрическая чувствительность имеет аналогичные значения [5].

1.1.1 Катализаторы процесса

Реакция окисления проводят в присутствии различного типа катализаторов.

Реакция получения формальдегида путем избирательного окисления метанола на меди простота и рассматривается как модельная реакция для большого количества реакций окисления высших спиртов в альдегиды, которые осуществляются в промышленности в присутствии таких катализаторов. Но из-за того что чистая медь неактивна в реакции окисления метанола, необходима предварительная активация катализатора [6].

Недостатками данного катализатора являются:

- необходимость активации катализатора;

- важное значение имеет соотношения парциальных давлений метанол/кислород для конверсия метанола, а также последовательность подачи реагентов;

- охлаждение реакционной среды для того чтобы заморозить активное состояние медной поверхности приводит к его изменению в оксид меди (I);

- в результате реакции на катализаторе появляется монослой субоксидного кислорода, вызывающий уменьшение интенсивности реакции. Для разрушения данного слоя, необходимо повышение температуры выше 550°C .

Тетраоксид сурьмы, как катализатор имеет небольшую активность. Температурный интервал его активность $360 - 500^{\circ}$, что значительно ниже, чем MoO_3 , и чем V_2O_5 . Но высокие показатели в селективности не перекрывает маленькую активность. К недостаткам Sb_2O_4 также относятся:

- температурный интервал процесса относительно высокий $360-500^{\circ}\text{C}$;
- изотопный обмен кислородом происходит при относительно низкой скорости [7].

Марганецсодержащие катализаторы. Его достоинство состоит в том, что вместе с формальдегидом можно получать CO , который можно использовать для образования метилформиата. Но у данного катализатора есть и ряд недостатков:

- высокая температура процесса $550-650^{\circ}\text{C}$;
- малая конверсия;
- снижение выхода формальдегида при повышении температуры;
- снижение активности катализатора при низких температурах;
- с течением времени снижение селективности катализатора.

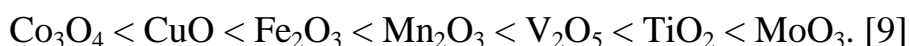
Серебряный катализатор. При его использовании необходимо соблюдать соотношение метанол/воздух (1:1). Полученную смесь пропускают над серебряным катализатором, в адиабатический реактор помещают серебряную сетку или кристаллики серебра размером от 0,05 до 0,3 см. На поверхности серебра находится адсорбированный слой кислорода, объясняющий его каталитические свойства. Недостатками катализатора являются:

- высокая температура на выходе из реактора около 600 °С;
- необходимо быстро охлаждать формальдегид после реактора, чтобы избежать распада на $\text{CO} + \text{H}_2$;
- серебряный катализатор претерпевает существенные физические изменения из-за своей чувствительности к примесям;
- для уменьшения отложения кокса необходимо добавлять в процесс водяной пар;
- из-за высокого заполнения кислородом поверхности катализатора уменьшается его селективность, в результате метоксильные группировки преобразуются в формиатные структуры, распадающиеся на $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ или $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$.

Каталитическая активность оксидов металлов, а именно конверсия метанола возрастает в ряду:



а селективность по формальдегиду изменяется в обратной последовательности:



В промышленности в качестве катализатора используют смесь оксидов железа (III) и молибдена (VI). MoO_3 имеет высокую селективность, но низкую активность, в то время как Fe_2O_3 имеет низкую избирательность по формальдегиду. Добавление оксида железа к оксиду молибдена приводит

повышению активности, пропорционально содержанию Fe, до Mo:Fe атомного отношения 1.7. При дальнейшем добавлении железа наблюдается прогрессивное уменьшение активности. Молибдат железа $[\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3]$ является активным компонентом катализатора [10].

Железо-молибденовый катализатор (ЖМК) получают путем смешивания солей трехвалентного железа соляной, азотной или серной кислот с аммонийными солями молибденовой кислоты. Катализатор в своем составе имеет MoO_3 - 82% и Fe_2O_3 - 18%. Избыток MoO_3 препятствует образованию молибдата железа с недостатком молибдена, который обладает небольшой избирательностью при окислении метанола в формальдегид [11].

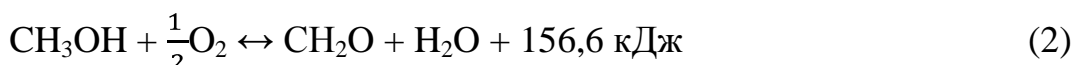
В реакции окисления метанола на ЖМК участвует прочносвязанный кислород. На катализаторе наблюдаются поверхностные метоксильные и формиатные группы, которые образуются на поверхностных вакансиях, а на «кислых» центрах как промежуточный продукт образуется диметиловый эфир. Активные участки с атомами молибдена на поверхности представляют собой октаэдры, а такая координация возможна только в Fe-дефектном молибдате железа. Максимальная активность катализатора достигается при атомном отношении Mo:Fe большим, чем стехиометрическое значение. При такой координации два предельных атома кислорода дважды связаны с атомами молибдена позволяет молекулам метанола быть связанными в двух точках у поверхности. Ролью железа в ЖМК является перенос O_2 и H_2O между поверхностью и газовой фазой, а также облегчать реокисление сниженного Mo. Присутствие трехвалентных ионов железа увеличивает концентрацию участков адсорбции метанола, состоящего из вакансии аниона (кислотный участок) и O^{2-} - (основной участок) [12].

1.1.2 Механизм и кинетика процесса

Дегидрирование метанола в присутствии катализатора осуществляется реакцией:



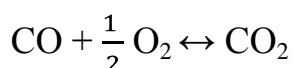
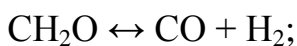
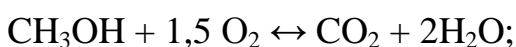
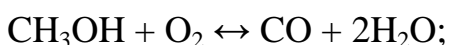
Реакция протекает с поглощением тепла, поэтому в промышленности чаще всего получение формальдегида представляется реакцией окисления метанола кислородом воздуха:



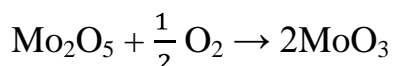
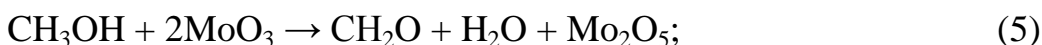
Выделившееся тепло расходуется на реакцию 1, а полученный водород в результате 1 реакции взаимодействует с кислородом в смеси:



Из-за экзотермичности 2 и 3 реакций потребность в кислороде меньше (80% от требуемого теоретически) это делают для регулировки температуры процесса, а также для большего выхода целевого продукта. Также процесс сопровождается большим количеством побочных реакций:



Основная же реакция парциального окисления метанола на оксидном ЖМК протекает по следующему механизму:



Скорость второй и четвертой реакции определяются соответственно выражениями:

$$\frac{dx}{d\tau} = k_1(1 - x)$$

$$\frac{dz}{d\tau} = k_2 \frac{y}{1 + ac_0x}$$

Где k_1 и k_2 – константы скорости реакции; x – общая степень превращения; y – количество образовавшегося формальдегида, доли единицы; z – количество образовавшейся СО, доли единицы; τ – время контакта; a – коэффициент; c_0 – начальная концентрация метанола [5].

1.2 Характеристика сырья и готовой продукции

Сырьем процесса являются Метанол

Физико-химические показатели метанола по ГОСТ 2222-95 представлены в таблице 1 [13].

Таблица 1. Характеристика CH_3COOH

Наименование показателя	Норма для марки	
	А ОКП 24 2111 0130	Б ОКП 24 2111 0140
1	2	3
Внешний вид	Бесцветная прозрачная жидкость без нерастворимых примесей	
Плотность при 20°C, г/см	0,791–0,792	
Смешиваемость с водой	Смешивается с водой без следов помутнения и опалесценции	
Температурные пределы		
предел кипения °С	64,0–65,5	
99% продукта перегоняется в пределах, °С не более	0,8	1
Состав		
Массовая доля воды, %, не более	0,05	0,08

Продолжение табл. 1.

1	2	3
Массовая доля свободных кислот в пересчете на муравьиную кислоту, %, не более	0,0015	
Массовая доля альдегидов и кетонов в пересчете на ацетон, % не более	0,003	0,008
Массовая доля летучих соединений железа, в пересчете на железо, %, не более	0,00001	0,0005
Массовая доля аммиака и аминсоединений в пересчете на аммиак, % не более	0,00001	-
Массовая доля хлора, %, не более	0,0001	0,001
Массовая доля серы, %, не более	0,0001	0,001
Массовая доля нелетучего остатка после испарения, %, не более	0,001	0,002
Массовая доля этилового спирта, %, не более	0,01	-

Продуктом процесса является формальдегид

Физико-химические показатели технического формалина по ГОСТ 1625-2016 [14] представлены в таблице 2:

Таблица 2. Характеристика формалина

Наименование показателя	Норма для марки		
	ФМ		ФБМ
	Высший сорт	Первый сорт	
Внешний вид	Бесцветная прозрачная жидкость. Допускается наличие небольшой мути или белого осадка, исчезающего при нагревании не выше 40 °С		
Массовая доля формальдегида, %	36,9-37,5	36,9-37,5	36,9-37,5
Массовая доля метанола, %	4,0-8,0	4,0-8,0	не более 1,0
Массовая доля кислот в пересчете на муравьиную кислоту, %, не более	0,02	0,04	0,02
Массовая доля железа, %, не более	0,0001	0,0005	0,0001
Массовая доля остатка	0,008	0,008	0,008

после прокаливания, %, не более			
---------------------------------	--	--	--

2 ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

2.1 Описание технологической схемы процесса

2.1.1 Система подачи метанола

Метанол со склада метанола через МЦК подается по трубопроводу 500.М.150 в емкости поз.Е/1,2. Из емкостей поз.Е-1/1,2 метанол расходуется на все пять технологических ниток производства КФС и КФК.

Емкости поз.Е-1/1,2 обеспечены системой азотного дыхания. Давление азота на входе в емкости поддерживается в пределах 150-200 КПа (150-200 кгс/м²). С целью повышения надежности работы системы азотного дыхания емкости оборудованы совмещенными ме-ханическими дыхательными клапанами (СМДК).

Метанол на установку КФК-85 подается насосами 1. Из емкостей Е-1/1,2 метанол через фильтры 300/1,2 поступает на всас герметичных электронасосов БЭН-317 1, этими насосами метанол с давлением 70 м вод.ст. через фильтры тонкой очистки подается на форсунки испарителей 3/1 и 3/2, а также узлов впрыска. Таким образом, любым из работающих насосов 1 метанол может подаваться одновременно на две работающих системы производства формальдегида.

Для поддержания стабильного давления в общем трубопроводе выдачи метанола, а также для проведения пусковых операций имеется разгрузочная линия 502.М.20 с коллекторов нагнетания насосов Н-300 в емкости поз.Е-1/1,2.

Распыленный форсунками метанол попадает в поток циркулирующего технологического газа.

2.1.2 Описание схемы циркуляции технологического газа

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

Избыток технологического газа выбрасывается в атмосферу через систему реактора дожигателя¹⁷, очищающего технологический газ (содержащий в основном 94 % об. азота) от следов формальдегида и метанола.

Основной поток технологического газа проходит через циркуляционный контур. В зависимости от текущей концентрации кислорода для повышения содержания кислорода в циркуляционный контур дозируется воздух из окружающей атмосферы.

Воздух из атмосферы всасывается через фильтр поз. S-2102 (поз. S-2202) и далее поступает на всас воздуходувки 2/1(2/2).

С нагнетания воздуходувки атмосферный воздух поступает в статический смеситель поз. Z-2006, где смешивается с циркулирующим технологическим газом, поступающим из колонны 9/2, с образованием газовойдушной смеси (ГВС).

После обогащения технологического газа кислородом, ГВС поступает на всас I ступени сжатия – газодувки 2/1(2/2). С нагнетания 1 ступени газодувки ГВС поступает на всас II ступени сжатия газодувки – 2/3(2/4).

Избыточные водяные пары, содержащиеся в поступающем из абсорбера 9/1(9/2) циркуляционном газе, при конденсации сепарируются в смесителе поз. Z-2006. Из него конденсат перетекает в сборник поз. V-2012,

который периодически опорожняется от скопившегося конденсата насосом поз. Р-2012.

Насосом Р-2012 конденсат перекачивается в колонну абсорбции 9/1.

После газодувки 2/3(2/4), ГВС поступает в предварительный испаритель метанола 3/1(3/2).

Технологический газ при сжатии в 2/3(2/4)нагревается до температуры 60-90 °С и затем поступает на участок предварительного выпаривания метанола.

Тепло для выпаривания метанола на предварительном участке отбирается от раствора, циркулирующего в массообменной насадке PS2 абсорбера 9/1.

Далее испарение метанола происходит в основном испарителе 3/3(3/4) за счет тепла реакционных газов, поступающих в межтрубное пространство испарителя из реактора 4/1(4/2).

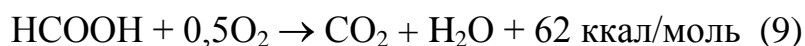
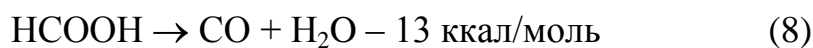
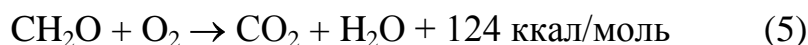
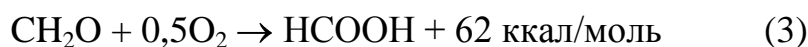
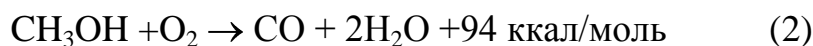
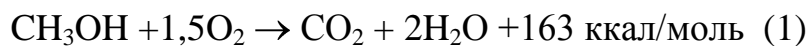
Поток технологического газа из аппарата поз. Н-3104 (поз. Н-3204) через участок впрыскивания поз.Н-3105/3205 направляется в верхнюю часть реактора конверсии 4/1(4/2).

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

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



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



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

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

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

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

передается испаряющемуся в межтрубном пространстве высокотемпературному теплоносителю.

Для защиты реактора от возгорания, в трубное пространство предусмотрена автоматическая подача азота через отсекатели поз. AUV-95902 (поз. AUV-95904) при иницировании системы ПАЗ.

После реактора, формальдегидсодержащий газ поступает в межтрубное пространство испарителя метанола 3/3(3/4), где охлаждается, отдавая тепло на испарение впрыснутого метанола в трубное пространство испарителя.

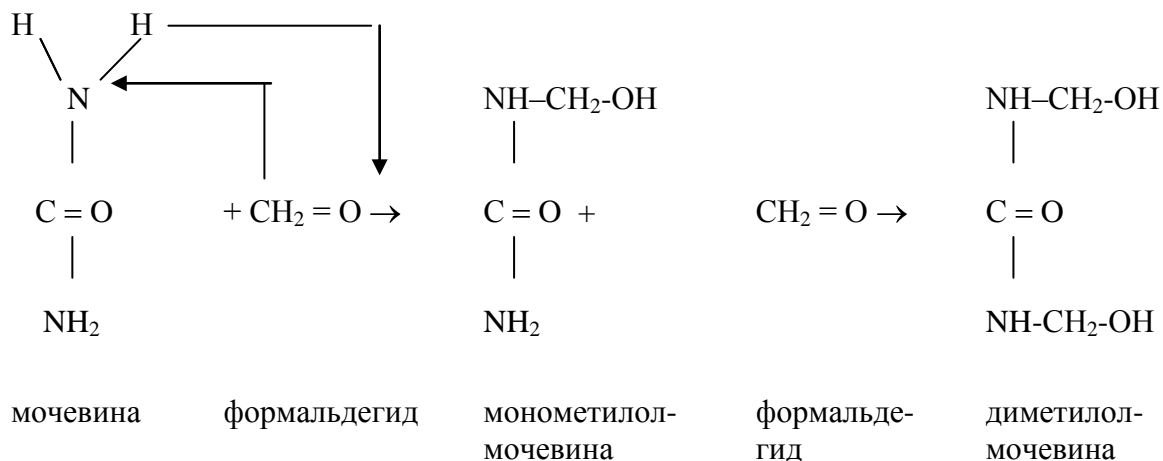
Формальдегидсодержащий газ поступает в нижнюю часть абсорбционной колонны 9/1, в которой в результате массообменного процесса формальдегид поглощается водным раствором карбамида с образованием конечного продукта КФК-85.

Технологический газ в аппарате 9/1 последовательно проходит через массообменные насадки PS-1, PS-2, на которых осуществляется постоянная циркуляция раствора насосами 10/1 (10/2) соответственно.

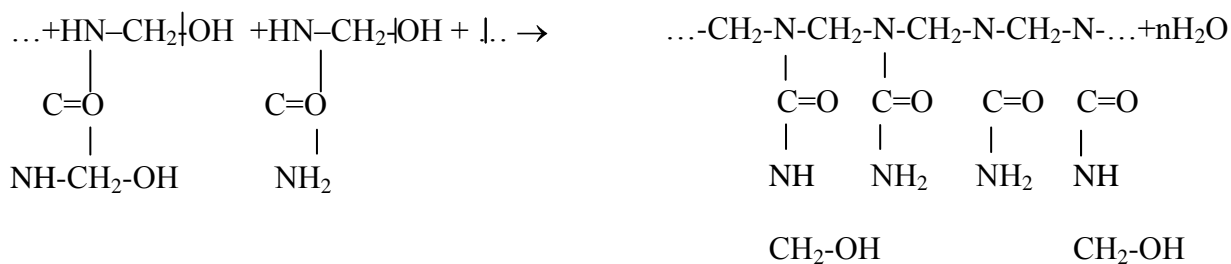
Получение КФК в системе абсорбционной колонны 9/1 можно представить как сумму трех последовательных физико-химических процессов:

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

Ниже представлена упрощенная схема реакции образования КФК через многомерную поликонденсацию мочевины и формальдегида и их производных - метилолмочевины:



Затем аминогруппы $-\text{NH}-$ и метилольные группы $-\text{CH}_2-\text{OH}$ моно- или диметилол-мочевины взаимодействуют друг с другом, образуя при этом побочный продукт – воду:



При дальнейшей поликонденсации с выделением воды за счет групп $-\text{N}-$ и $-\text{CH}_2-\text{OH}$ разных цепей, образуется пространственный полимер с сетчатой структурой.

Далее по высоте колонны 9/1, после массообменных насадок PS1 и PS2 расположен пакет из 9-и колпачковых тарелок и 2 сепарирующих насадок.

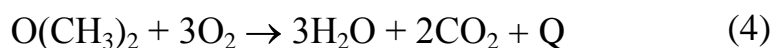
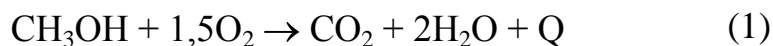
После поглощения основной массы формальдегида из технологического газа, газовый поток направляется в абсорбционную колонну 9/2, предназначенную для конденсации избыточной влаги в технологическом газе и для поглощения остаточного содержания формальдегида из технологического газа.

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

Для подогрева до температуры зажигания катализатора технологический газ поступает в предварительный нагреватель 16, где нагревается до 225 °С за счет тепла отходящих после реактора R-5506 и парогенератора Н-5508 газов.

После технологический газ, направленный на систему очистки газовых выбросов, поступает на катализаторную полку 1, содержащую катализатор платиновой группы.

На активных центрах катализатора происходит окисление вредных примесей, содержащихся в отбросных газах до двуокиси углерода и воды с выделением тепла:



Технологическая система дожигателя поз. R-5506 обеспечивает степень очистки по окиси углерода - не менее 98 %.

Очищенный от формальдегида и метанола и разогревшийся от экзотермической реакции до ~ 500 °С технологический газ направляется в теплообменник рекуператор поз. Н-5508.

После абсорбционной колонны 9/2, часть технологического газа направляется на смеситель поз. Z-2006, где смешивается со свежим воздухом и повторно направляется в процесс. [1-регламент]

2.1.3 Система циркуляции КФК и подачи сырья в процесс

Конечный продукт – КФК-85 образуется в кубовой части колонны поз. С-5002. Для насыщения раствора формальдегидом предусматривается циркуляция раствора, на нижней насадке поз. PS-1, насосом поз. P-5006.

Т.к. готовый продукт обладает достаточно высокой вязкостью, то для бесперебойной откачки КФК на склад предусмотрен насос поз. P-5003, отбирающий продукт с нагнетания насоса поз. P-5006.

Пропорционально части отгружаемого продукта из куба колонны поз. С-5002 идет пополнение водяным конденсатом с малым содержанием формальдегида из куба колонны поз. С-5004, что снижает количество формальдегидосодержащих стоков.

На второй насадке поз. PS-2 колонны поз. С-5002 циркуляция обеспечивается насосом поз. P-5008. Жидкость после насадки поступает в пластинчатый теплообменник поз. Н-5010, где снимается избыточное тепло с циркулирующего контура.

На тарельчатую часть колонны поз. С-5002 (верхняя зона) подаётся раствор карбамида.

Подача раствора карбамида осуществляется на 6 или 7 клапанную тарелку колонны поз. С-5002. Тарелки 8 и 9 «сухие» и выполняют функцию каплеотбойника.

50 % раствор карбамида подаётся с узла приготовления (корп.528/3) одним из насосов поз.Н-406/1-3, проходит очистку в сетчатых фильтрах.

Для поддержания рН циркулирующих и поступающих на насадки колонны поз. С-5002 растворов, предусмотрена подача раствора щелочи на каждую насадку колонны поз. С-5002

Для приготовления раствора щёлочи используется емкость поз. V-8201с установленной мешалкой поз. А-8203. В емкость поз. V-8201 подается концентрированный раствор щелочи с узла раствора щелочи корпуса 528/3.

Щелочь разбавляется в емкости поз. V-8201 обессоленной водой до концентрации 20 % . После чего направляется в процесс дозировочными насосами поз. Р-8204, поз. Р-8205, поз. Р-8206, работающими соответственно на тарельчатую часть колонны поз. С-5002 (в трубопровод подачи карбамида) и насадки поз. PS-2 и поз. PS-1 (в линии циркуляции после насосов поз.Р-5008 и Р-5006).

Для вывода избыточной воды из циркуляционного газа и поглощения остаточного содержания формальдегида предусмотрена конденсационная колонна поз. С-5004.

В нижней части колонны расположена насадка поз. PS-3, на которой циркулирует слабый раствор формалина. Циркуляцию раствора обеспечивает насос поз. Р-5007

Раствор формалина с нагнетания насоса поз. Р-5007 поступает в пластинчатый теплообменник поз. Н-5009, где охлаждается оборотной водой до 40 °С.

В верхней части колонны поз. С-5004 располагается тарельчатая часть с колпачковыми тарелками, на которых происходит конденсация насыщенного водяного пара из техноло-гического газа. Для охлаждения технологического газа и обеспечения его конденсации предусмотрены змеевики, расположенные на каждой тарелке. В змеевики подаётся оборотная вода.

Для орошения тарельчатой части колонны поз. С-5004 используют обессоленную воду подаваемую на 9 колпачковую тарелку. Подача обессоленной воды осуществляется насосом поз. Р-8302.

Для орошения тарельчатой части также используют отсепарированный перед всасом циркуляционных газодувок процессный конденсат, накапливаемый в емкости поз. V-2012.

2.1.4 Узел циркуляции жидкого теплоносителя НТФ

Жидкий теплоноситель (НТФ) используется для передачи тепла, образующегося в ходе экзотермической реакции в реакторе поз. R-3106/3206, и передачи его котловой воде в кон-денсаторе поз. Н-4102/4202 с получением водяного пара. При работающем агрегате температура НТФ близка к точке его кипения (257°C при атмосферном давлении). Использование кипящей жидкости является предпочтительным из-за более простого контроля температуры. Кроме того, жидкость имеет наиболее высокий коэффициент теплоотдачи. Другим преимуществом использования НТФ является возможность изменения поступающего в систему тепла в широком диапазоне без изменения температуры системы охлаждения.

Система состоит из резервуара поз. V-4004, электронагревателя поз. Н-4008, насоса поз. Р-4006, реакторов поз. R-3106/3206 (межтрубное пространство) и двух сепараторов/конденсаторов поз. Н-4102/4202.

Для хранения, загрузки и опорожнения из системы высокотемпературного теплоносителя установки производства КФК-85 используется емкость поз. V-4004 вместимостью 60м³.

Высокотемпературный теплоноситель представляет собой смесь дифенила и дифенилоксида. Для поддержания рабочей температуры теплоносителя в емкости (при температуре менее плюс 12 °С теплоноситель кристаллизуется) предусмотрен паровой змеевик.

Паровым змеевиком теплоноситель может подогреваться до ~ 100 оС. Температура НТФ при хранении должна быть не ниже 20 оС.

Для ограничения испарений из емкости поз. V-4004, предусмотрен конденсатор выпара на выходе из ёмкости. Чтобы предотвратить загустевание НТФ в конденсаторе, охлаждающая вода должна иметь температуру не ниже + 12 оС.

Для заполнения системы высокотемпературным теплоносителем и принудительной его циркуляции, на момент пуска, применяется насос поз. P-4006.

Со стороны нагнетания насоса поз. P-4006 установлен электроподогреватель поз. H-4008, обеспечивающий нагрев высокотемпературного теплоносителя до температуры «зажигания» катализатора конверсии метанола в формальдегид (275 оС).

В рабочем состоянии теплоноситель заполняет межтрубное пространство реакторов поз. R-3106 (поз. R-3206), где при выделении тепла экзотермической реакции конверсии кипит с образованием паров. При кипении теплоносителя работает принцип термосильфона – за счёт нагрева образуется парожидкостная смесь высокотемпературного теплоносителя, а не нагретый до температуры кипения жидкий высокотемпературный теплоноситель, имеющий большую плотность, вытесняет вверх образующуюся при кипении парожидкостную смесь.

Для нового катализатора температура теплоносителя составляет 257 °С, в конце службы катализатора она составляет приблизительно 300 °С.

Основное разделение жидкости и парообразного НТФ происходит под верхней трубной доской в реакторе R-3106/3206. Испаряющийся НТФ выходит из реактора по двум параллельным линиям в конденсатор НТФ поз.Н-4102/4202.В конденсаторе пар конденсируется в пучке труб конденсационной секции за счет охлаждения котловой водой, подаваемой в межтрубное пространство.

Конденсированный НТФ собирается в сепараторе.

В системе НТФ поддерживается избыточное давление благодаря подаче в систему азота.

Охлаждение паров НТФ производится котловой водой, подаваемой в межтрубное пространство конденсатора поз.Н-4102/4202.

Для продувки межтрубного пространства аппаратов поз. Н-4102 (поз. Н-4202) предусмотрен сброс части конденсата в канализацию через охладитель поз. Н-9205 (поз. Н-9207). Охлаждение продувок осуществляется оборотной водой, подаваемой в змеевик охладителя.

3.2 Возможности модернизации существующей технологии

Оптимизация технологии синтеза формальдегида возможна по нескольким направлениям:

- 1) Замена конструкции аппарата;
- 2) Замена высокотемпературного органического теплоносителя на более эффективный;
- 3) Применение нового катализатора.

Рассмотрим данные пункты подробнее.

3.2.1 Модернизация конструкции реактора

В процессе окисления метанола в формальдегид в присутствии катализатора могут быть использованы следующие конструкции реакторов [16]:

- 1) Аппараты трубчатого типа

Данные реакторы внутри оснащены некоторым количеством труб, загруженных катализатором, внутри которых протекает процесс окисления. Отвод избыточного тепла реакции осуществляется за счет циркуляции в межтрубном пространстве высокотемпературного органического теплоносителя.

Данный вид реакторов наиболее чаще встречается в технологических схемах получения формальдегида. Общий вид трубчатого реактора представлен на рис. 5. [17]

2) Аппараты комбинированной конструкции

Особенностью таких реакторов является наличие помимо трубчатой реакционной зоны отдельного слоя катализатора, предназначенного для доокисления непрореагировавшего метанола.

В таких аппаратах катализатор располагается неподвижно на полках. Отвод тепла из зоны реакции не предусмотрен. Предполагается охлаждение продуктов окисления меду слоями.

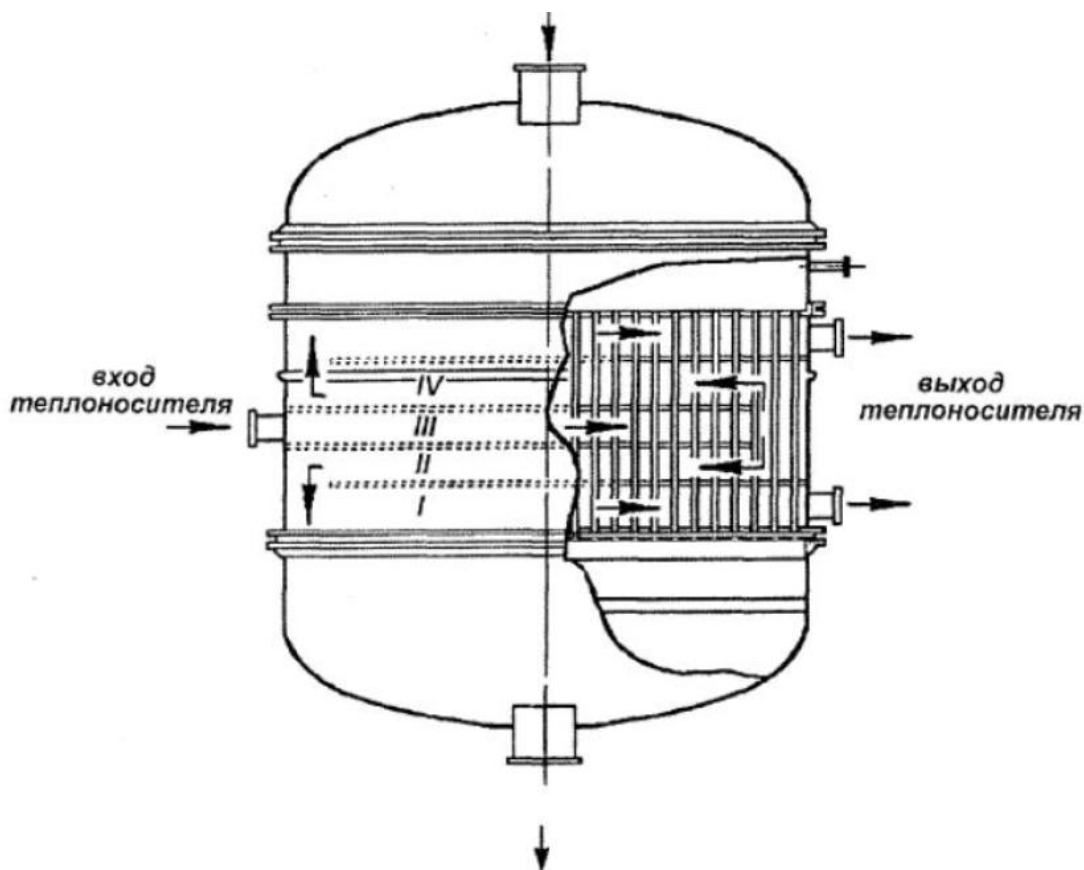


Рисунок 5 – Трубчатый реактора каталитического окисления метанола

3) Многополочные реакторы

Описание такого типа реактора (рис. 6) приводится в патенте РФ 2150995 [1].

Реактор имеет вертикальный трубчатый корпус 2, на концах которого расположены патрубки 3 и 4 соответственно для подвода предварительно нагретых газообразных реагентов и выхода из реактора продуктов реакции. Поступающие в реактор 1 реагенты проходят через него в виде потока газа, содержащего метанол и избыточное количество кислорода. Внутри корпуса 2 находится несколько расположенных на определенном расстоянии друг над другом имеющих форму кольца каталитических слоев 5а-5е и теплообменник 6, расположенный в центре реактора 1 и вытянутый вдоль его продольной оси. Каталитические слои 5а-5е заполнены гранулированным катализатором на основе Fe-Mo, например, железным молибдатом с возможными добавками

таких элементов, как Mn, Cr, Ti или Co. Каждый каталитический слой 5a-5e имеет противоположные газопроницаемые боковые стенки 7 и 8, снизу и сверху ограниченные газонепроницаемыми соответственно нижней 9 и верхней 10 кольцевыми перегородками.

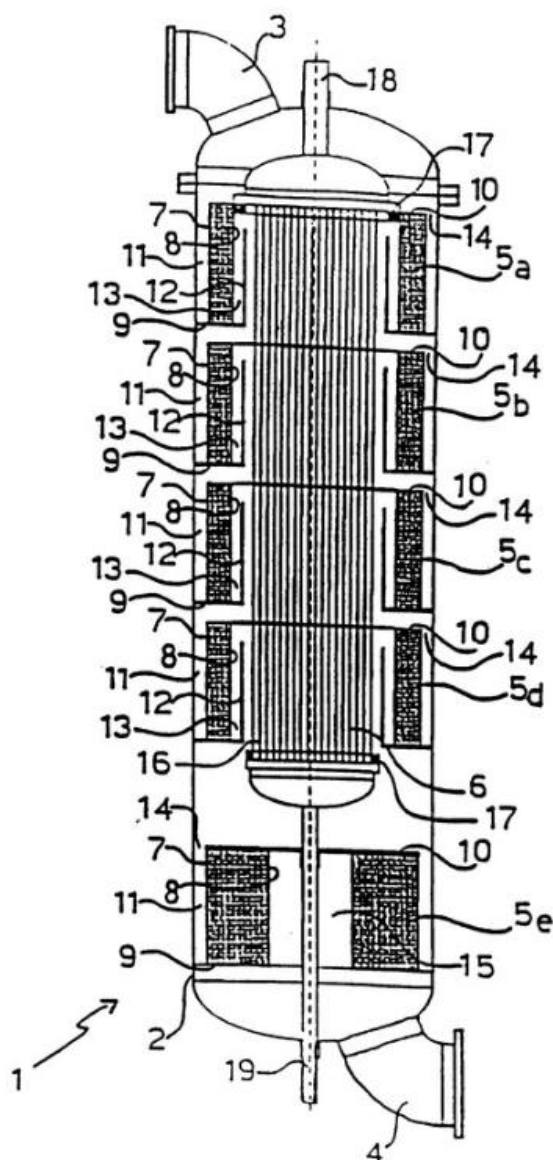


Рисунок 6 - Продольный разрез реактора для гетерогенного экзотермического синтеза формальдегида

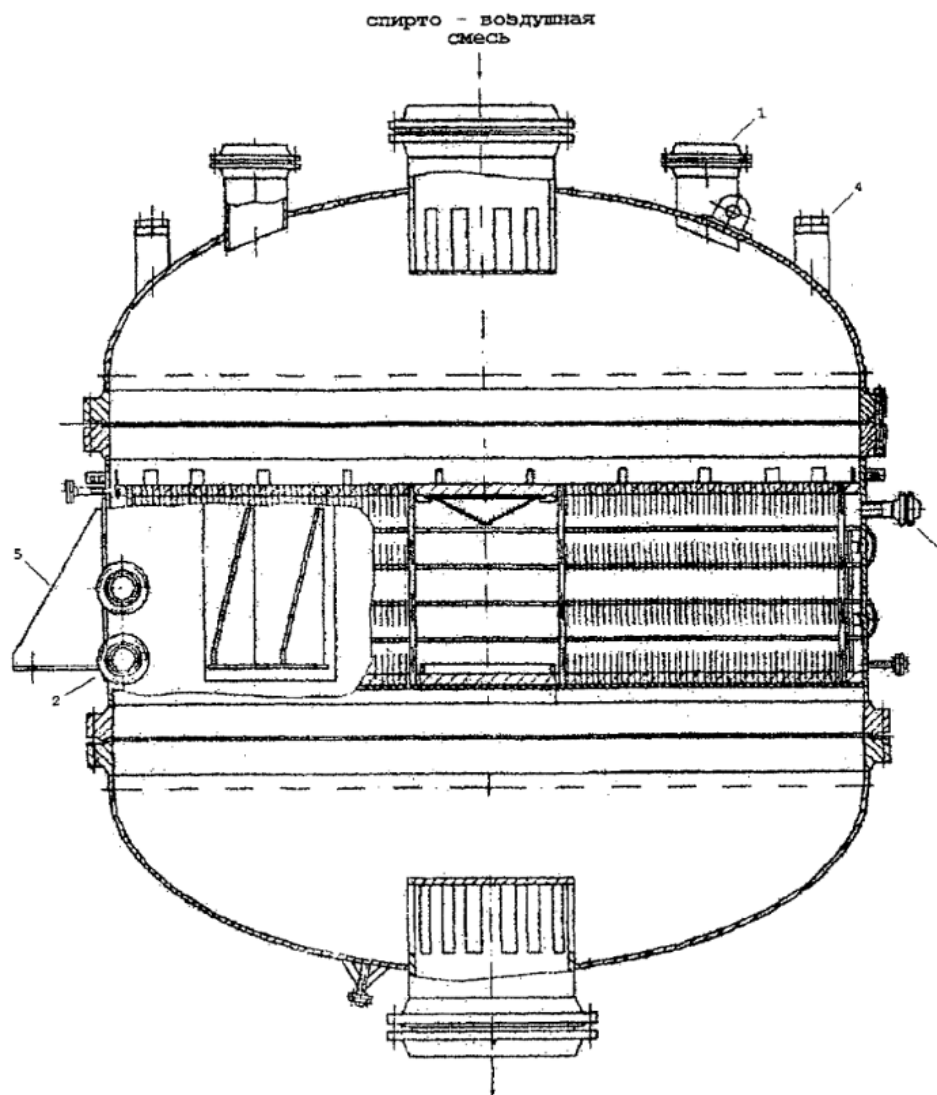
Газообразные реагенты, содержащие метанол и избыточное количество кислорода, проходят через по крайней мере один из каталитических слоев 5a-5e по существу в радиальном направлении. При этом поток газа равномерно проходит через всю находящуюся в каталитических слоях каталитическую

массу, обеспечивая равномерное распределение температуры катализатора и, как следствие этого, высокую селективность превращения метанола в формальдегид и оптимальное использование каталитической массы с соответствующим увеличением производительности реактора синтеза.

Нижняя перегородка 9 примыкает одним своим краем к внутренней поверхности стенки корпуса 2 и образует вместе с ней кольцевую полость 11, из которой газ попадает в слои 5а-5е катализатора. Часть слоев 5а-5д катализатора, например, слой 5b, имеют выполненную заодно с нижней перегородкой 9 кольцевую перегородку 12, которая расположена между слоем 5b катализатора и теплообменником 6. Такая кольцевая перегородка образует кольцевую полость 13, в которую попадает прошедший через слой 5b катализатора газ и которая сообщается с теплообменником 6 и через отверстие 14 сообщается с кольцевой полостью 11, из которой газ поступает в следующий слой 5с катализатора. Газообразные продукты реакции, прошедшие через слой 5е катализатора, собираются в камере 15 и выводятся из реактора 1 через сообщающийся с этой камерой патрубок 4.

Несмотря на сложность конструкции и большую металлоемкость, реактора с трубчатой конструкцией являются более эффективными в производстве формальдегида за счет обеспечения лучшего теплообмена и предотвращения зон перегрева в реакционной массе. За счет этого также снижается количество побочных реакций процесса каталитического окисления метанола.

На производственной площадке ПАО «ТольяттиАзот» применяется реактор трубчатого типа, представленный на рис. 7. [18]



1 – мембрана; 2, 3 – штуцера ввода и вывода теплоносителя; 4 – смотровое окно; 5 – опора

Рисунок 7 – Реактор синтеза формальдегида по технологии «ПАО «ТольяттиАзот»

Трубки внутри реактора имеют следующие размеры: диаметр -25×2 мм и высота 1,1 м. При этом около 75% от всей длины трубок заполнено каталитической системой Fe-Mo, остальной объем – керамической насадкой. Диаметр самого аппарата равен 4 м.

3.2.2 Замена теплоносителя

Наиболее старым методом отвода тепла из зоны реакции является применения в качестве теплоносителя расплава солей, перемешиваемого специальной мешалкой. Однако применение такого способа охлаждения неэффективно и приводит в результате к снижению производственных мощностей установки. Причиной этого является неспособность используемого перемешивающего устройства обеспечивать изотермическое протекание процесса во всех реакционных трубках. В результате температура в некоторых трубках достигает критического значения, протекает процесс спекания катализатора. Выход из строя таких реакционных труб влечет за собой повышение нагрузки на остальные. [19]

Существует опыт использования на установке получения формальдегида ПАО «ТольяттиАзот» в качестве теплоносителя, циркулирующего в межтрубном пространстве, ароматизированного масла АМТ-300. Данное масло характеризуется высоким содержанием компонентов, содержащих одно или несколько ароматических колец. Максимальная рабочая температура описываемого теплоносителя составляет 310°C. Физико-химические характеристики масла представлены в табл. 3.

На сегодняшний день в технологии синтеза формальдегида, реализованной на ПАО «Тольяттиазот», используется высокотемпературный органический теплоноситель марки «Даутерм А», представляющий собой дифенильную смесь (дифенил 26,5% и дифенилоксид 73,5%). Интервал рабочих температур: от 15-257 °С в жидкой фазе, от 257 до 400°C в паровой.

Таблица 3 – Физико-химические характеристики АМТ-300 ТУ 0253-008-23693454-2008

Наименование показателей	Норма
1. Плотность при 20°С, кг/см, в пределах	0,940-0,990
2. Кинематическая вязкость при 100°С, мм ² /с, не более	7,3
3. Коэффициент рефракции П50д, не ниже	1,4800
4. Температура вспышки, определяемая в открытом тигле, °С, не ниже	170
5. Минимальная температура самовоспламенения, °С, не ниже	280
6. Температура застывания, °С, не выше	-10
7. Кислотное число, мг КОН/г, не более	0,3
8. Массовая доля механических примесей, %, не более	0,01
9. Содержание воды	Следы

Преимуществами теплоносителя Даутерм А являются:

1) сжатие в объеме при температуре ниже 12°С, т.е. в случае остановки процесса исключается порча трубопроводов;

2) отсутствие отложений на внутренних стенках оборудования в процессе эксплуатации теплоносителя;

3) не токсичен;

4) возможность применения как в жидкой, так и в паровой фазе. В случае применения в синтезе формальдегида теплоноситель подается в виде жидкости, по мере движения вдоль реакционных труб теплоноситель закипает и переходит в паровую фазу.

Основные характеристики высокотемпературного теплоносителя представлены в табл. 4.

Таблица 4 – Физические свойства теплоносителя Dowtherm A

Показатель	Норма
Температура замерзания	12°C
Температура кипения при атмосферном давлении	257,1°C
Температура вспышки	113°C
Температура воспламенения	118°C
Температура самовоспламенения	615°C
Плотность при 25°C	869,8 кг/м ³
Средняя молекулярная масса	166
Критические точки	
Критическая температура	497°C
Критическое давление	31,34 бар
Критический объем	3,17 л/кг

3.2.3 Применение новых каталитических систем

Одним из распространенных катализаторов процесса синтеза окислительного дегидрирования метанола является каталитическая система «серебро на пемзе». Процесс с использованием данного катализатора характеризуется высокой производительностью, простотой конструкции реактора, низкими показателями энергоемкости и металлоемкости. Недостатки описываемого катализатора представлены ниже:

1. Высокий расходный коэффициент сырья из-за большого количества побочных продуктов;
2. Около 10% получаемого раствора формалина составляет метанол;
3. Повышенное содержание муравьиной кислоты в обезметанолённом формалине. [20]

Однако, на сегодняшний день имеются разработки серебряного катализатора, частично лишённого данных недостатков [21]. Данный катализатор представляет собой совмещенный катализатор «серебро на пемзе» и «чистое серебро» в соотношении 5:1 об. долей. Химико-

технологически показатели процесса с использованием такого катализатора немного ниже производственных показателей, однако, температура опытного процесса в 2 раза ниже – это позволит не только сократить энергетические затраты, но и увеличить срок службы катализатора и затраты на его регенерацию. Также при меньших температурах процесса в атмосферу выделяются намного меньше вредных веществ, то есть процесс окислительного дегидрирования метанола становится экологичным, менее опасным для человека и окружающей среды.

На производстве ПАО «ТольяттиАзот» в процессе синтеза формальдегида используется железомолибденовый катализатор. Преимуществом применяемого состава является низкий расходный коэффициент по сырью, а также низкое содержание метанола (менее 1%) и муравьиной кислоты (менее 0,02%) в формалине. К недостаткам следует отнести недостаточно высокую устойчивость катализатора к воздействию реакционной среды, выражающуюся в удалении соединений молибдена с поверхности катализатора и, как следствие, разложению активного компонента.

Согласно последним патентным данным существует вариант оптимизации работы реакционного узла синтеза формальдегида за счет использования железомолибденового катализатора, способ получения которого заключается во взаимодействии железосодержащего компонента с триоксидом молибдена с последующим формованием гранул, сушкой и прокаливанием, взаимодействие компонентов осуществляют при добавлении 0,6÷2,5 мас.% оксида кальция. [21].

Результатом использования катализатора, приготовленного по описанной методике, станет увеличение срока службы катализатора за счет уменьшения потерь молибдена со поверхности катализатора практически в 2 раза. А также увеличение производительности по формальдегиду на 5% при неизменной конверсии.

3 РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

3.1 Материальный баланс существующей установки

Схема материальных потоков реактора синтеза формальдегида представлена на рис. 8.

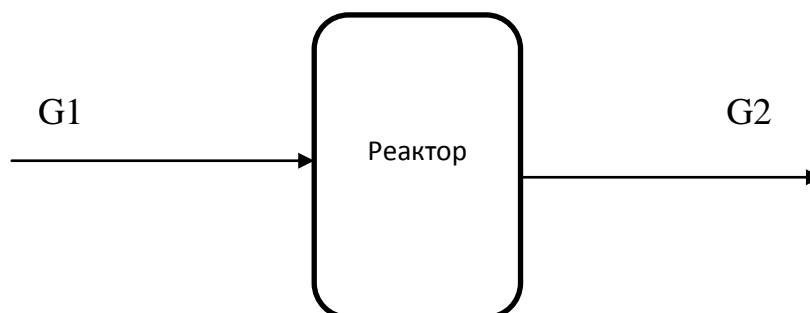


Рисунок 8 – Схема материальных потоков:

G1 – Спирто-воздушная смесь (СВС); G2 – продукт окислительного дегидрирования метанола

Исходные данные к расчету:

1. Состав продукта представлен в табл. 5.
2. Производительность реактора по формальдегиду составляет 150 тыс. т/г;
3. Число часов работы в год – 8000.

Таблица 5 – Состав потока G2

Компонент	% мол.
Формальдегид	26,329
Метанол	0,271
Муравьиная кислота	0,121
Вода	24,306
Диоксид углерода	0,020
Монооксид углерода	0,020
Водород	2,983
Азот	45,950

Часовая производительность реактора по формальдегиду:

$$G_{\text{ф-д}} = \frac{\Pi \cdot 1000}{24 \cdot n},$$

где Π – производительность реактора, т/г;

n – число рабочих дней.

$$G_{\text{ф-д}} = \frac{150000 \cdot 1000}{24 \cdot 8000} = 781,25 \text{ кг/ч}$$

$$g_{\text{ф-д}} = \frac{781,25}{30} = 26,04 \text{ кмоль/ч}$$

Для определения массовых долей компонентов в потоке G2 используем следующие формулы:

- мольный расход, кмоль/ч

$$g_i = \frac{\varphi \cdot g_{\text{см}}}{100} \%,$$

где φ – мольное содержание компонента в смеси, % мол.;

$g_{\text{см}}$ – суммарное количество всех компонентов смеси, кмоль/ч.

- массовый расход, кг/ч

$$G_i = g_i \cdot M_i,$$

где M_i – молярная масса i -го компонента, кг/кмоль.

- массовое содержание, % мас.

$$W_i = \frac{G_i}{G_{\text{см}}},$$

где $G_{\text{см}}$ – массовый расход смеси, кг/ч.

Результаты расчета массовых долей компонентов потока G2 представлены в табл. 6.

Таблица 6 – Расчет массовых долей компонентов G2

Компонент	% мол.	кмоль/ч	кг/кмоль	кг/ч	% мас.
Формальдегид	26,329	26,040	30	781,250	31,152
Метанол	0,271	0,268	32	8,577	0,342
Муравьиная кислота	0,121	0,120	46	5,505	0,220
Вода	24,306	24,039	18	432,706	17,254
Диоксид углерода	0,020	0,020	44	0,870	0,035
Монооксид углерода	0,020	0,020	28	0,554	0,022
Водород	2,983	2,950	2	5,901	0,235
Азот	45,950	45,446	28	1272,478	50,740
Итого:	100,000	98,902		2507,840	100,000

Количество азота в процессе остается неизменным, т.е.:

$$G_{N_2}^1 = G_{N_2}^2 = 1272,478 \text{ кг/ч}$$

$$g_{N_2}^1 = g_{N_2}^2 = 45,446 \text{ кг/ч}$$

Количество кислорода в спиртовоздушной смеси находится из мольного соотношения кислород : азот в воздухе, равного 21 : 79.

Тогда количество кислорода, подаваемого в зону реакции:

$$q_{O_2}^1 = \frac{g_{N_2}^1 \cdot 21}{79}$$

$$g_{O_2}^1 = \frac{45,446 \cdot 21}{79} = 12,08 \text{ кмоль/ч}$$

$$G_{O_2}^1 = 12,08 \cdot 32 = 386,56 \text{ кг/ч}$$

Следовательно, количество метанола на входе в реактор:

$$G_{M-l}^1 = G_2 - G_{O_2}^1 - G_{N_2}^1$$

$$G_{M-l}^1 = 2507,840 - 386,56 - 1272,478 = 848,802 \text{ кг/ч}$$

$$g_{M-l}^1 = \frac{848,802}{32} = 26,525$$

Материальный баланс процесса представлен в табл. 7.

Таблица 7 – Материальный баланс реактора получения формальдегида

Компонент	кг/ч	кмоль/ч	% мас.
Статья прихода			
Метанол	848,802	26,525	33,846
Кислород	386,56	12,08	15,414
Азот	1272,478	45,446	50,740
ИТОГО:	2507,840	84,051	100,000
Статья расхода			
Формальдегид	781,250	26,040	31,152
Метанол	8,577	0,268	0,342
Муравьиная кислота	5,505	0,120	0,220
Вода	432,706	24,039	17,254
Диоксид углерода	0,870	0,020	0,035
Монооксид углерода	0,554	0,020	0,022
Водород	5,901	2,950	0,235
Азот	1272,478	45,446	50,740
ИТОГО:	2507,840	98,902	100,000

3.2 Тепловой баланс существующего реактора

Общее уравнение теплового баланса для описываемого процесса выглядит следующим образом:

$$Q_p + Q_{\text{СВС}} = Q_{\text{прод}} + Q_{\frac{T}{H}} + Q_{\text{потерь}}$$

где Q_p – тепло экзотермической реакции, кДж/ч;

$Q_{\text{СВС}}$ – физическое тепло от спирто-воздушной смеси, кДж/ч;

$Q_{\text{прод}}$ – физическое тепло, покидающее реактор вместе с продуктами процесса, кДж/ч;

$Q_{\frac{T}{H}}$ – тепло, уводимое из зоны реакции теплоносителем, кДж/ч;

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

Исходные данные к расчету:

1. Тепловой эффект реакции окислительного дегидрирования метанола $q=156,6$ кДж/моль;
2. Температура сырья на входе в реактор $t_1=130^\circ\text{C}$;
3. Температура сырья на выходе составляет $t_2=330^\circ\text{C}$.

Тепло экзотермической реакции:

$$Q_p = g_{\text{ф-д}} \cdot q$$

$$Q_p = 26,040 \cdot 156,6 \cdot 1000 = 4077864 \text{ кДж/ч}$$

Физическое тепло компонентов смеси находится по формуле:

$$Q_i = g_i \cdot C_i \cdot t,$$

где g_i – мольный расход i -го компонента, кмоль/ч;

C_i – молярная теплоемкость компонента, кДж/моль·град;

t – температура потока, $^\circ\text{C}$.

Теплоемкости веществ при данной температуре рассчитываются по формулам:

$$C_p = a + bT + c/T^2$$

или

$$C_p = a + bT + cT^2 + dT^3$$

где a, b, c, d – коэффициенты.

Данные по теплоемкостям участвующих в процессе компонентов сведены в табл. 8.

Таблица 8 – Теплоемкости компонентов реакционной массы

Компонент	Коэффициенты			C _p , кДж/моль·град	
	a	b·10 ³	c·10 ⁶ /c·10 ^{-5*}	T=403K	T=603K
Формальдегид	18,82	58,38	-15,61		48,35
Метанол	15,28	105,20	-31,04	52,63	67,43
Муравьиная кислота	19,40	112,80	-47,50		70,15
Вода	30,00	10,71	0,33		36,58
Диоксид углерода	44,14	9,04	-8,53		46,49
Монооксид углерода	28,41	4,10	-0,46		30,72
Водород	27,28	3,26	0,50		29,43
Кислород	31,46	3,39	-3,77	32,21	
Азот	27,87	4,27		29,59	30,44

* c·10⁶ – для органических веществ; c·10⁻⁵ – для неорганических веществ;

** рассмотрены данные для этана, пропана и пентана.

Расчет физического тепла от материальных потоков G1 и G2 сведен в табл. 9.

Таблица 9 – Расчет физического тепла компонентов

Компонент	g_i , кмоль/ч	C_p , кДж/моль·град	Q_i , кДж/ч
Приход			
Метанол	26,525	52,63	562592,33
Кислород	12,08	32,21	156806,01
Азот	45,446	29,59	541933,10
ИТОГО:	84,051		1261331,44
Расход			
Формальдегид	26,040	48,35	759197,502
Метанол	0,268	67,43	10896,95772
Муравьиная кислота	0,120	70,15	5076,054
Вода	24,039	36,58	530246,0119
Диоксид углерода	0,020	46,49	560,6694
Монооксид углерода	0,020	30,72	370,4832
Водород	2,950	29,43	52351,5555
Азот	45,446	30,44	834175,8727
ИТОГО:	98,902		2192875,11

Приход тепла:

$$Q_{\text{прих}} = Q_p + Q_{\text{СВС}}$$

$$Q_{\text{прих}} = 4077864 + 1261331,44 = 5339195,44 \text{ кДж/ч}$$

Потери тепла примем 3% от прихода:

$$Q_{\text{потерь}} = Q_{\text{прих}} \cdot 0,03$$

$$Q_{\text{потерь}} = 5339195,44 \cdot 0,03 = 160175,86 \text{ кДж/ч}$$

Количества тепла, уводимого из зоны реакции теплоносителем с целью поддержания оптимального температурного режима:

$$Q_{\text{Н}} = Q_{\text{прих}} - Q_{\text{прод}} - Q_{\text{потерь}}$$

$$Q_{\text{Н}} = 5339195,44 - 2192875,11 - 160175,86 = 2986144,47 \text{ кДж/ч}$$

Тепловой баланс реактора представлен в табл. 10.

Таблица 10 – Тепловой баланс реактора

Приход	кДж/ч	%	Расход	кДж/ч	%
Тепло от сырья	1261331,44	23,62	Тепло с продуктами	2192875,11	41,07
Тепло экзотермической реакции	4077864,00	76,38	Тепло теплоносителем	2986144,47	55,93
			Потери тепла	160175,86	3,00
ИТОГО:	5339195,44	100,0	ИТОГО:	5339195,44	100,00

Количество даутерма, необходимого для съема тепла реакции:

$$G_{\text{даутерм}} = \frac{Q_{\text{Н}}}{c_{\text{д-м}}(t_2 - t_1)}$$

где $c_{\text{д-м}}$ – удельная теплоемкость даутерма, кДж/кг·град;

$t_2 - t_1$ – разница конечно и начальной температур теплоносителя, °С.

$$G_{\text{даутерм}} = \frac{2986144,47}{2,373(300 - 260)} = 31459,59 \text{ кг/ч}$$

3.3 Материальный баланс проектируемой установки

Предполагаемое увеличение производительности реактора при осуществлении предлагаемого способа модернизации составляет 5%. Выполним пересчет материального баланса, используя формулу:

$$G'_i = G_i \cdot 1,05,$$

где G'_i - массовый расход компонента в модернизированной установке, кг/ч;

G_i - массовый расход компонента в существующей установке, кг/ч.

Результаты перерасчета приведены в табл. 11.

Таблица 11 – Материальный баланс модернизируемой установки

Компонент	кг/ч	кмоль/ч	% мас.
Статья прихода			
Метанол	891,242	27,851	33,846
Кислород	405,888	12,684	15,414
Азот	1336,102	47,718	50,740
ИТОГО:	2633,232	88,254	100,000
Статья расхода			
Формальдегид	820,313	27,342	31,152
Метанол	9,006	0,281	0,342
Муравьиная кислота	5,780	0,126	0,220
Вода	454,341	25,241	17,254
Диоксид углерода	0,914	0,021	0,035
Монооксид углерода	0,582	0,021	0,022
Водород	6,196	3,098	0,235

Азот	1336,102	47,718	50,740
ИТОГО:	2633,232	103,847	100,000

Таким образом годовая производительность реактора по формальдегиду составит:

$$P_{\text{ф-д}} = 150000 \cdot 1,05 = 157500 \text{ т/год}$$

3.4 Тепловой баланс проектируемой установки

Тепло экзотермической реакции:

$$Q_p = 27,342 \cdot 156,6 \cdot 1000 = 4281757,2 \text{ кДж/ч}$$

Расчет физического тепла компонентов представлен в табл. 12.

Таблица 12 – Расчет физического тепла компонентов

Компонент	g_i , кмоль/ч	C_p , кДж/моль·град	Q_i , кДж/ч
Приход			
Метанол	27,851	52,63	590716,65
Кислород	12,684	32,21	164646,31
Азот	47,718	29,59	569026,17
ИТОГО:	88,254		1324389,13
Расход			
Формальдегид	27,342	48,35	797157,38
Метанол	0,281	67,43	11425,54
Муравьиная кислота	0,126	70,15	5329,86
Вода	25,241	36,58	556759,42
Диоксид углерода	0,021	46,49	588,70
Монооксид углерода	0,021	30,72	389,01

Водород	3,098	29,43	54978,01
Азот	47,718	30,44	875879,16
ИТОГО:	103,847		2302507,07

Приход тепла:

$$Q_{\text{прих}} = 4281757,2 + 1324389,13 = 5606146,33 \text{ кДж/ч}$$

Потери тепла:

$$Q_{\text{потерь}} = 5606146,33 \cdot 0,03 = 168184,39 \text{ кДж/ч}$$

Количество тепла, уносимого теплоносителем:

$$Q_{\text{н}} = 5606146,33 - 2302507,07 - 168184,39 = 3135454,87 \text{ кДж/ч}$$

Тепловой баланс реактора представлен в табл. 10.

Таблица 10 – Тепловой баланс реактора

Приход	кДж/ч	%	Расход	кДж/ч	%
Тепло от сырья	1324389,13	23,62	Тепло с продуктами	2302507,07	41,07
Тепло экзотермической реакции	4281757,2	76,38	Тепло теплоносителем	3135454,87	55,93
			Потери тепла	168184,39	3,00
ИТОГО:	5606146,33	100,0	ИТОГО:	5606146,33	100,00

Количество даутерма, необходимого для съема тепла реакции:

$$G_{\text{даутерм}} = \frac{3135454,87}{2,373(300 - 260)} = 33032,60 \text{ кг/ч}$$

3.5 Тепловой баланс проектируемой установки

Тепло экзотермической реакции:

$$Q_p = 27,342 \cdot 156.6 \cdot 1000 = 4281757,2 \text{ кДж/ч}$$

Расчет физического тепла компонентов представлен в табл. 12.

Таблица 12 – Расчет физического тепла компонентов

Компонент	g_i , кмоль/ч	C_p , кДж/моль·град	Q_i , кДж/ч
Приход			
Метанол	27,851	52,63	590716,65
Кислород	12,684	32,21	164646,31
Азот	47,718	29,59	569026,17
ИТОГО:	88,254		1324389,13
Расход			
Формальдегид	27,342	48,35	797157,38
Метанол	0,281	67,43	11425,54
Муравьиная кислота	0,126	70,15	5329,86
Вода	25,241	36,58	556759,42
Диоксид углерода	0,021	46,49	588,70
Монооксид углерода	0,021	30,72	389,01
Водород	3,098	29,43	54978,01
Азот	47,718	30,44	875879,16
ИТОГО:	103,847		2302507,07

Приход тепла:

$$Q_{\text{прих}} = 4281757,2 + 1324389,13 = 5606146,33 \text{ кДж/ч}$$

Потери тепла:

$$Q_{\text{потерь}} = 5606146,33 \cdot 0,03 = 168184,39 \text{ кДж/ч}$$

Количество тепла, уносимого теплоносителем:

$$Q_{\frac{T}{H}} = 5606146,33 - 2302507,07 - 168184,39 = 3135454,87 \text{ кДж/ч}$$

Тепловой баланс реактора представлен в табл. 10.

Таблица 10 – Тепловой баланс реактора

Приход	кДж/ч	%	Расход	кДж/ч	%
Тепло от сырья	1324389,13	23,62	Тепло с продуктами	2302507,07	41,07
Тепло экзотермической реакции	4281757,2	76,38	Тепло теплоносителем	3135454,87	55,93
			Потери тепла	168184,39	3,00
ИТОГО:	5606146,33	100,0	ИТОГО:	5606146,33	100,00

Количество даутерма, необходимого для съема тепла реакции:

$$G_{\text{даутерм}} = \frac{3135454,87}{2,373(300 - 260)} = 33032,60 \text{ кг/ч}$$

3.6 Конструктивный расчет реактора синтеза метанола

Основной аппарат рассчитывается согласно методике, описанной в источнике [22].

Объем катализатора в реакционных трубах:

$$V_k = \frac{V_1}{W},$$

где V_1 – объемный расход исходной смеси, м³/ч;

w – объемная скорость подачи сырья, ч⁻¹.

Объемная скорость сырья согласно данным регламента действующей установки составляет 700 ч⁻¹.

Объем исходной смеси:

$$V_1 = G_1 / \rho_1$$

где ρ_1 – плотность газовой смеси.

Расчет плотности потока сведен в табл. 11.

Компонент	Мольная доля, v	Плотность, ρ	$\rho \times v$
Метанол	0,32	1,43	0,46
Кислород	0,14	1,16	0,16
Азот	0,54	0,576	0,31
Итого:			0,93

$$V_1 = \frac{2633,232}{0,93} = 2831,43 \text{ м}^3/\text{ч}$$

Объем катализатора:

$$V_k = \frac{2831,43}{700} = 4,05 \text{ м}^3$$

Число труб в реакторе:

$$N = V_k / (0,758 \cdot l \cdot d^2)$$

где $d=0,023$ – внутренний диаметр реакционной трубки, м;

$l=1.1$ – длина трубки, м.

$$N = \frac{4,05}{0,758 \cdot 1,1 \cdot 0,023^2} = 9182$$

Число труб, расположенных по диаметру реактора:

$$n = \frac{(4N - 1)}{3}$$

$$n = \frac{(4 \cdot 9182 - 1)}{3} = 111 \text{ шт.}$$

Диаметра аппарата:

$$D = n + 1 b,$$

где $b=0.032$ – межосевое расстояние труб, м.

$$D = 111 + 1 \cdot 0,032 = 3,58 \text{ м}$$

Действующий аппарат характеризуется диаметром, равным 4 м. Следовательно, замены аппарата не требуется. Необходима лишь реконструкция устройства трубных решеток.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результатами проделанной работы являются:

1. Рассмотрен процесс окислительного дегидрирования метанола. Изучены физико-химические основы процесс синтеза формальдегида, в т.ч. катализаторы, механизм и кинетика процесса;

2. Приведено описание технологической схемы окислительного дегидрирования метанола в формальдегид производства КФК-85 ПАО «Тольяттиазот».

3. Предложены возможности модернизации существующей технологии.

4. В качестве модернизации действующей технологии в работе предложена замена катализатора дегидрирования на новый железо-молибденовый катализатор с $0,6 \div 2,5$ мас.% оксида кальция в качестве промотра. Особенность предлагаемой каталитической системы является длительное время сохранения активности, почти в два раза превышающее время работы существующего катализатора. Также катализатор позволяет повысить производительность реактора на 5% при сохраняющихся показателях конверсии;

5. Рассчитаны материальные и тепловые балансы для действующей и модернизируемой установок. Вычислено количество теплоносителя, необходимого для отвода тепла экзотермической реакции.

Предлагаемое в работе решение позволяет повысить производительность аппарата окислительного дегидрирования метанола на 5%. Следовательно, предлагаемое в работе решение эффективно.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Розанов В. Н. Формальдегид // Химическая энциклопедия: в 5 т / Зефирова Н. С. (гл. ред.). — М.: Большая Российская энциклопедия, 1998. — Т. 5: Триптофан—Ятрохимия. — С. 115–116. — 783 с.
2. Hydroprocessing catalysts utilization and regeneration and regeneration Schemes: Revue de l'Institut Français du Pétrole. France, 1989. — p. 337-355.
3. Формальдегид/ [Электронный ресурс]: <https://ru.wikipedia.org/wiki/>
4. Чернышев, А. К. Метанол: свойства, производство, применение: Т. 2 / А. К. Чернышев, В. А. Даут, А. К. Сурба, А. В. Сиротин, В. Я. Куницкий, В. Н. Махлай, М. В. Тарарышкин, К. А. Чернышев. — М.: Инфохим, 2011. — 410 с.
5. Слинко М.Г. Моделирование и оптимизация каталитических процессов/ Издательство «Наука»- Москва 1965 г.
6. Просвирин, И. П. Изучение медного катализатора окисления метанола в формальдегид / И. П. Просвирин, Е. П. Тихомиров, А. М. Сорокин [и др] // Кинетика и катализ. — 2003. — Т. 44. — №5. — с. 724-730.
7. Абаджиева, Н. Окисление метанола в формальдегид на Sb_2O_4 / Н. Абаджиева, Д. Г. Клиссурски // Кинетика и катализ. — 1987. — Т. 3. — № 3. — с. 735-736.
8. Мирзабекова, С. Р. О кинетике и механизме окислительного дегидрирования метанола в формальдегид диоксидом углерода на катализаторе Cr–Mo–Mn/SiO₂ / С. Р. Мирзабекова, А. Х. Мамедов, В. С. Алиев // Кинетика и катализ. — 1993. — Т. 34. — №6. — с. 1043-1048.
9. Коловертнов, Г. Д. Изучение окисного железомолибденового катализатора окисления метанола в формальдегид / Г. Д. Коловертнов, Г. К. Боресков, В. А. Дзисько, Б. И. Попов, Д. В.

- Тарасова, Г. Г. Белугина // Кинетика и катализ. – 1965. – Т. 6. – № 6. – с. 1052-1056.
10. Дзисько, В. А. Физико-химические основы синтеза оксидных катализаторов / В. А. Дзисько, А. П. Карнаухов, Д. В. Тарасова. – Новосибирск: Наука, 1978. – 384 с.
 11. Регламент установки КФК ОАО «Тольяттиазот». 13.05.2013
 12. Tae Hwan Kim Selective oxidation of methanol to formaldehyde using modified iron-molybdate catalysts / Tae Hwan Kim, B. Ramachandra, Jung Sik Choi, M. B. Saidutta, Ko Yeon Choo, Sun-Dal Song, Young-Woo Rhee // Catalysis Letters. – 2004. – Vol. 98. – №. 2-3. – p. 161-165.
 13. ГОСТ 2222-95
 14. ГОСТ 1625-2016 Формалин технический. Технические условия
 15. Афанасьев С.В., Рощенко О.С. Промышленные аппараты для получения карбамидоформальдегидного концентрата/ Химическая техника № 12, 2015.
 16. Афанасьев С.В., Махлай С.В. Карбамидоформальдегидный концентрат: Технология. Переработка. Монография. – Самара: изд-во СНЦ РАН, 2012. 298 с
 17. Патент RU 40012. Реактор. Махлай В.Н., Макаров А.В., Семенова В.А./ ОАО «Тольяттиазот». Оpubл. 2004.
 18. Груаман Л. Технологии формалина. Проблема выбора. Химия и бизнес. Международный химический журнал № 7-8 (189)
 19. Р.А. Мамадиев, К.А. Павлова, Т.А. Сайфутдинов. Анализ способа получения формальдегида на железомолибденовых катализаторах и пути его интенсификации. Вестник технологического университета. 2015. Т.18. № 24.
 20. И.Н. Шумкова, Т.С. Линькова, Д.Н. Земский. Получение формальдегида на новой каталитической системе. Вестник ВГУИТ Т. 80, № 2, 2018.

21. Патент РФ № 2611419. Способ получения катализатора окисления метанола до формальдегида. Ильин А.П., Румянцев Р. Н., Бабичев И.В. 2017.