

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 и неорганических веществ

(направленность (профиль)/специализация)

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

на тему «Оптимизация процесса окисления метанола в производстве
карбамид-формальдегидного концентрата на ПАО «Тольяттиазот»»

Студент

К.А.Матюхина

(И.О.Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

доцент, к.х.н.,

И.В.Цветкова

(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.

Тольятти 2019

АННОТАЦИЯ

Выпускная квалификационная работа 49 с., 3 рисунка, 8 таблиц, использовано 30 источников, 6 л. графического материала.

Ключевые слова: окисление метанола, железо-молибденовый катализатор, формальдегид, карбамид-формальдегидный концентрат.

Объектом исследования является установка окисления метанола на ПАО "Тольяттиазот". Цель работы – оптимизация процесса окисления метанола в производстве карбамид-формальдегидного концентрата.

В теоретической части рассмотрены теоретические основные и побочные реакции окисления метанола, технологические условия, применяемые катализаторы. Проведен поиск технических решений по теме исследования. Проведены расчеты материального и теплового баланса при работе установки на разных катализаторах.

Графическая часть включает технологическую схему, таблицы материального и энергетического баланса, уравнения реакции и сравнительную таблицу активностей катализаторов.

Выпускная квалификационная работа выполнена в текстовом редакторе Microsoft Word 2017 (при помощи Microsoft Excel 2017 в части расчетов).

ABSTRACT

Final qualifying work 49 p., 3 figures, 8 tables, used 30 sources, 6 liters. graphic material.

Key words: methanol oxidation, iron-molybdenum catalyst, formaldehyde, carbamide-formaldehyde concentrate.

The object of the study is the methanol oxidation. Purpose of work - to optimize the methanol oxidation process in the production of urea-formaldehyde concentrate.

In the theoretical part, theoretical basic and side reactions of methanol oxidation, technological conditions, used catalysts are considered. Search for technical solutions on the topic of research. The material and heat balance calculations were performed when the unit was operating on different catalysts.

The graphic part includes a flow chart, tables of material and energy balance, reaction equations and a comparative table of catalyst activities.

The final qualifying work was done in a text editor Microsoft Word 2017 (using Microsoft Excel 2017 in terms of calculations).

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
1 ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	6
1.1 Способы получения формальдегида	6
1.2 Промышленные установки синтеза формальдегида	7
1.2.1 Классификация промышленных процессов	7
1.3 Катализаторы процесса.....	10
1.4 Патентный поиск.....	18
2 ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.....	26
2.1 Химические основы процесса.....	26
2.2 Параметры процесса	30
2.3 Описание технологической схемы	35
3 РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ	37
3.1 . Материальный баланс реактора окисления метанола	37
3.2 Тепловой баланс базовой установки	40
4.3 Материальный баланс предлагаемого катализатора	42
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	46
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	47

ВВЕДЕНИЕ

Синтез формальдегида из метанола на оксидных железо-молибденовых (Fe-Mo) катализаторах — это крупнотоннажный, хорошо освоенный промышленный процесс.

Формальдегид используется в основном для производства смол, используемых в строительных материалах, покрытиях для бумажных и швейных тканей и синтетических волокон. Второе основное использование в качестве исходного химического вещества для производства других химических веществ. Строительные материалы с формальдегидом включают в себя определенные изоляционные материалы, клеи и прессованные изделия из дерева, такие как ДСП, фанера и ДВП. Продукты, содержащие мочевины и формальдегид, используются в качестве азотных удобрений с медленным высвобождением в сельском хозяйстве и садоводстве.

Цель работы:

Оптимизация процесса окисления метанола в производстве карбамид-формальдегидного концентрата на ПАО "Тольяттиазот"

Задачи:

- Изучить теоретические основы по теме ВКР;
- Рассмотреть данные по физико-химическим основам процесса;
- Сравнить активности различных катализаторов;
- Описать технологическую схему;

1 ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Актуальность производства

Процесс синтеза формальдегида из метанола является одной из стадий в получении карбомид-формальдегидного концентрата (КФК). Изобретение относится к области нефтехимии, конкретно к процессам получения формальдегида окислительным дегидрированием метанола. Но это далеко не основное использование формальдегида в промышленности. Он также используется при производстве различных типов смолы. Фенольные, мочевиновые и меламиновые смолы широко используются в качестве клеев и связующих веществ в деревообрабатывающей, целлюлозно-бумажной и синтетической стекловолоконной промышленности, в производстве пластмасс и покрытий, а также в отделке текстиля. Полиацетальные смолы широко используются при производстве пластмасс. Формальдегид также широко используется в качестве промежуточного продукта при производстве промышленных химикатов, таких как 1,4-бутандиол, 4,4'-метиленидифенилдиизоцианат, пентаэритрит и гексаметиленetetрамин. Формальдегид используется непосредственно в водном растворе (известный как формалин) в качестве дезинфицирующего средства и консерванта во многих применениях.

1.1 Способы получения формальдегида

Формальдегид выпускается коммерчески с 1889 года путем каталитического окисления метанола. В прошлом использовались различные конкретные методы, но в настоящее время широко используются только два: процесс с применением серебряного катализатора и процесс с использованием катализатора на основе оксида металла.

Процесс с серебряным катализатором проводят одним из двух способов:

- частичное окисление и дегидрирование воздухом в присутствии кристаллов серебра, пара и избытка метанола при 680-720 °С и при атмосферном давлении (также называемом процессом BASF; метанол конверсия 97-98%);
- частичное окисление и дегидрирование воздухом в присутствии кристаллического серебра или серебряной марли, пара и избытка метанола при 600-650 °С (первичная конверсия метанола, 77-87%); Конверсия завершается отгонкой продукта и рециркуляцией непрореагировавшего метанола. Окись углерода, диоксид углерода, метилформиат и муравьиная кислота являются побочными продуктами. В процессе окисла металла метанол окисляется избытком воздуха в присутствии модифицированного катализатора железо-молибден-ванадиевый оксид при 250-400 °С и атмосферном давлении (конверсия метанола 98-99%). Побочными продуктами являются окись углерода, диметиловый эфир и небольшие количества углекислого газа и муравьиной кислоты.

Процесс с использованием катализатора на основе оксида металла:

- окислением избытком воздуха в присутствии катализатора на основе оксидов железа, молибдена и ванадия при 250—400 °С.

1.2 Промышленные установки синтеза формальдегида

1.2.1 Классификация промышленных процессов

Процесс каталитического окисления метанола может быть осуществлен в реакторах трех типов:

1) Трубчатые реакторы.

Трубчатые реакторы используются в режиме непрерывного потока с поступающими реагентами и удалением продуктов. Они могут быть простейшими из всех конструкций реакторов.

Трубчатые реакторы:

1. Реакторы с уплотненным слоем
2. Реакторы с неподвижным слоем
3. Реакторы с трикотажным слоем
4. Реакторы с пузырьковой колонной
5. Реакторы с кипящим слоем

Однофазный поток в трубчатом реакторе может быть направлен вверх или вниз. Двухфазный поток может быть прямотоком восходящего потока, противотоком (жидкость вниз, газ вверх) или, чаще всего, прямоток вниз. Трубчатые реакторы могут иметь одну стенку и нагреваться с помощью внешней электрической печи, или они могут быть снабжены рубашкой для нагрева или охлаждения циркулирующей теплоносителем. Внешние печи, как правило, представляют собой жесткие нагреватели с разделенными трубами.

Трубчатые реакторы используются в различных отраслях промышленности:

1. Нефть
2. Нефтехимия
3. Полимер
4. Фармацевтика
5. Обработка отходов
6. Специальность химическая

Трубчатые реакторы используются в различных областях:

1. Карбонизация
2. Дегидрогенизация
3. Гидрирование
4. Гидрокрекинг
5. Окислительное разложение
6. Частичное окисление
7. Полимеризация
8. Риформинг

Трубчатые реакторы могут быть пустыми для гомогенных реакций или заполнены катализатором, или другими твердыми частицами для гетерогенных реакций. Упакованные реакторы требуют верхних и нижних опор для удержания частиц на месте. Верхняя упаковка часто включает инертный материал, который служит в качестве секции предварительного нагрева. Предварительный нагрев можно также выполнить с помощью внутреннего спирального канала, чтобы входящие реагенты находились близко к нагретой стене во время входа, как показано справа. Часто желательно, чтобы размер трубчатого реактора был достаточно большим, чтобы соответствовать 8-10 частиц катализатора по диаметру и иметь длину по меньшей мере 40-50 диаметров частиц. Отношение длины к диаметру можно варьировать для изучения влияния длины слоя катализатора путем оснащения реактора «катушками», размещенными в нижней части реактора, для изменения этого отношения.

Трубчатый реактор представлен на рис. 1.

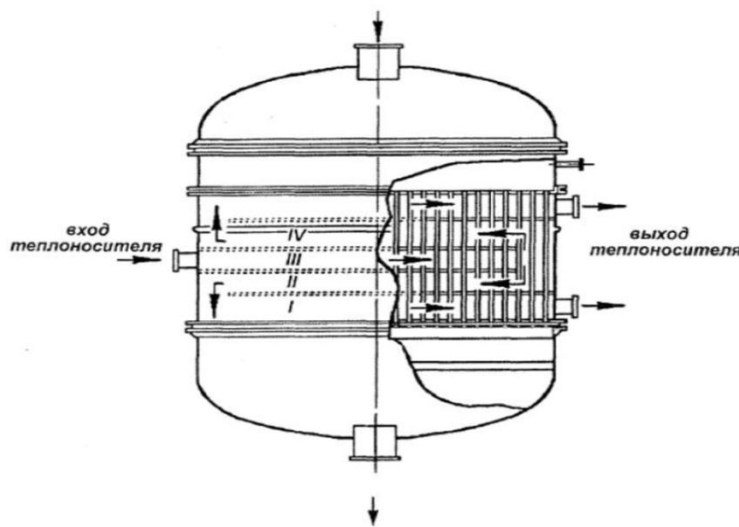


Рисунок 1 – трубчатый реактор

2) Комбинированные реакторы. Как показал теоретический анализ работы комбинированных реакторов, в котором совмещаются функции котла-утилизатора и контактного аппарата для подавляющего большинства практических случаев лимитирующим фактором, определяющим загрузку

катализатора, является обеспечение заданного теплоотвода из зоны реакции. Это особенно проявляется, если реактор работает в условиях циклической системы, когда принципиально не требуется достижения высоких степеней окисления JS (например, больше 0,8) за 1 проход газе, и высота слоя катализатора с позиций обеспечения заданного ОС невелика. В то же время условия размещения теплообменной поверхности диктуют необходимость предусматривать значительно больший реакционный объем. Для таких реакторов важное значение имеет правильная компоновка трубок теплообменник элементов, при которой должен обеспечиваться максимальный съем тепла о единицы объема кипящего слоя [1].

3) Многослойные (многополочные, многосекционные) реакторы. Реактор работает, как правило, без циркуляции катализатора. [2].

1.3 Катализаторы процесса

Окисление органических соединений может проводиться в присутствии различных катализаторов [3]. Что обеспечивает меньшее количество побочных реакций.

Основные катализаторы представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Основные катализаторы в окислении метанола

Катализатор	Преимущество	Недостаток
Медный	Низкая температура реакции	Предварительная активация, из-за неактивности чистой меди
Тетраоксид сурьмы	100%-ую селективность реакции	Высокая температура процесса
Марганецсодержащий	Получение дополнительного количества окиси	Малая конверсия метанола

	углерода (II)	
--	---------------	--

Продолжение таблицы 1

Серебряный	Высокая селективность реакции	Высокая температура продуктов на выходе из реактора
Железо-молибденовый	Низкая температура реакции	

Катализаторы на основе оксида молибдена были получены различными способами и характеризуется адсорбцией азота, дифракцией рентгеновских лучей, программированием температуры десорбция, наряду с другими методами спектроскопии и микроскопии. Метанола окисление на катализаторах измеряли с использованием запрограммированной температуры реакции в SATLAB импульсный проточный микрореактор [4].

Катализатор на основе MoO_3 показывает высокую активность и селективность при окислении метанола до формальдегида при низкой температуре по сравнению с образцом MoO_3 с меньшим содержанием Mo, из-за высокой площади поверхности и экспозиция кислотных участков Льюиса. Тем не менее, допинг калия нейтрализует кислоты Льюиса и модифицирует поверхностную работу MoO_3 ; следовательно, снижение восстанавливаемости Mo6 +, селективность формальдегида при более высокой температуре и подавление вторичного окисления CO в CO_2 .

Окисление метанола на железных молибдатных катализаторах указывает на аморфные частицы MoO_x поверх стехиометрического соотношения (1,5) материала в качестве активной фазы, с избытком кристаллический MoO_3 с соотношением Mo:Fe 2,2: 1, служащий резервуаром для пополнения летучего вида MoO_x для поддержания каталитической активности, а также селективности формальдегида [5].

Наноалмаз (ND) термически нестабилен и полностью горит при 600 °C.

Нанесенные катализаторы выявили как мономерные, так и полимерные виды MoO_x при малых покрытиях, но кристаллический полимерный MoO_3

при большом покрытии. Окисление метанола на MoO_3/ND производит формальдегид из кислотных и окислительно-восстановительных центров. Синергетический эффект, наблюдаемый на 90% катализаторе MoO_3/ND , происходит благодаря металлическому носителю взаимодействие, предотвращающий полную сводимость Mo^{6+} .

Селективность формальдегида увеличивается с увеличением загрузки MoO_3 на обоих поддерживаемых MoO_3 катализаторы. Пленки MoO_3 и $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ были успешно синтезированы на одиночном $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0001) кристалл с помощью нового метода мокрого химического осаждения. Эти фильмы показали разные размеры частиц при разном покрытии монослоя, причем Mo и Fe находятся в состоянии высокого окисления [6].

Поверхность катализатора является наиболее важной ареной для молекулярного и атомного взаимодействия между реагентами с образованием продуктов. Типичным примером каталитического цикла является селективное окисление метанола (CH_3OH) до формальдегида (CH_2O) на носителе гетерогенные оксиды металлов. В этом процессе газовая фаза. CH_3OH адсорбируется на поверхности, образуя слабосвязанный молекулярный CH_3OH (физическая сорбция) или химически связанные метокси и гидроксильные частицы (хемосорбция).

Физически сорбированный метанол способен десорбироваться как неповрежденный метанол при низкой температуре, в то время как отщепление β - водорода от адсорбированных метоксигрупп приводит к образованию CH_2O . Кроме того, рекомбинация поверхностного гидроксила с водородом или гидроксильные разновидности приводят к образованию воды, которая десорбируется с поверхности, оставляя за кислородной вакансией V_O и восстановленным металлическим центром M^{n+} ; где $x = 1$ и $n =$ любое положительное целое число. В газовой фазе молекулярный кислород диссоциирует и связывается на поверхность катализатора путем последовательного принятия электронов, которые затем диффундирует в

объемный оксид металла. Восстановленный металлический центр повторно окисляется диффузным кислородом решетки до завершения цикла [7].

Селективное окисление метанола катализаторами на основе оксида Мо широко объясняется либо увеличением площади поверхности активной фазы, либо усилением каталитических характеристики катализатора.

Структурная чувствительность поверхности обусловлена наличием окислительно-восстановительных (базальных граней) и кислотные (апикальное лицо) сайты, что делает формальдегид и диметиловый эфир соответственно. Во время реакции окисления метанола, выявление селективности 99,5% формальдегида при конверсии 94%. Также обнаружена высокая селективность по отношению к эффекту пролива фазы α - Sb_2O_4 , которая обеспечивает восстановленные сайты Мо кислородом для поддержания высокой степени окисления + 6. Кроме того, исследование XPS показало, что монооксид MoO_3 легко восстанавливается по сравнению с механически смешанный катализатор MoO_3 и α - Sb_2O_4 .

Также существует полная независимость между каталитической активностью реакции метанола и природа поверхностных видов MoO_x (тетраэдрических или октаэдрических) на подложке MoO_3 на различных опорах при однослойном покрытии, но выявили влияние полимерные и изолированные поверхностные виды Мо при высоком покрытии из-за увеличения поверхностной плотности Мо. В случае SiO_2 , поддерживаемого MoO_3 , отдельные виды Мо проявляют высокую активность по сравнению с полимерными видами Мо [8]. Тем не менее, они наблюдается сильная корреляция между удельной активностью катализаторов с электроотрицательность катиона металла подложки, которая увеличивается в следующем порядке: $\text{ZrO}_2 > \text{MnO} > \text{TiO}_2 > \text{Nb}_2\text{O}_5 > \text{Cr}_2\text{O}_3 > \text{Al}_2\text{O}_3 \sim \text{NiO} > \text{SiO}_2$. Этот эффект влияет на электронную плотность катиона металлического носителя, как такового правление скоростью адсорбции, реакции и десорбции реагентов и продуктов. В отдельном исследовании катализатора $\text{MoO}_3 / \text{Ta}_2\text{O}_5$ выявлено наличие как окислительно-восстановительных, так и

кислых участков, ответственных за образование формальдегида и ДМЭ соответственно. Они свидетельствуют о наличии полимерных искаженные частицы MoO_6 более 1% катализатора $\text{MoO}_3 / \text{Ta}_2\text{O}_5$.

Влияние влаги на окисление CH_3OH было изучено с использованием $\text{V}_2\text{O}_5 / \text{TiO}_2$ в качестве катализатора при различных композициях сырья при 250°C и мольном отношении O_3 к подложке 2,1. Конверсии соединений метанола были высокими, и основными продуктами были CO_2 , CO и небольшими количествами продуктов частичного окисления. Увеличение относительной влажности газового потока с нуля до 18000 ч/млн уменьшило конверсию метанола. Высокие уровни влажности оказывают ингибирующее влияние на реакции из-за конкурентной адсорбции метанола и воды на одних и тех же участках [9].

Формальдегид является промышленным химическим веществом большого объема, который используется для производства многочисленных продуктов. Поликристаллический серебряный катализатор широко используется для окисления метанола в формальдегид. Несмотря на 90-летнюю технологию, все еще существует много проблем, касающихся производительности серебряного катализатора. В настоящее время нет единого мнения относительно основной химической причины такого поведения. Поэтому этот тезис пытается разрешить эту дискуссию путем выяснения взаимосвязи между структурой серебра, химией кислорода, механизмом окисления метанола и влиянием каталитических ядов [10].

Различные коммерчески доступные серебряные катализаторы были изучены с целью определения критических каталитических факторов. Было установлено, что чистота всех промышленных серебряных катализаторов составляет минимум 99,99%, и, следовательно, чистота не имеет большого значения [11]. Напротив, значительные различия были зафиксированы для объемных плотностей упаковки для оцененных серебряных катализаторов. Действительно, было показано, что плотности насыпной упаковки варьируются от значений ок. От 1 г / мл до более 4 г / мл, а площадь

поверхности варьировалась от пригл. 50 см² / г до 1000 см² / г. Другим основным отличием в составе свежих серебряных катализаторов была степень окисления серебра.

Спектроскопия использовалась, чтобы идентифицировать природу разновидностей кислорода, присутствующих на серебряном катализаторе. Были сделаны следующие назначения: 230-240 см⁻¹ (молекулярный и / или сильно связанный атомарный кислород), 320-360 см⁻¹ (встроенный атомарный кислород ν (Ag-O), режим растяжения для Ag-O-Ag), 370 -390 см⁻¹ (ν (-OH) режим для видов ООН), 570-600 см⁻¹ (либрационный режим для подземных вод), 630-675 см⁻¹ (растворенный атомарный кислород), 765-785 см⁻¹ (встроенный атомарный кислород (Ag-O-Ag)), (ν (Ag-0)) и 855-865 см⁻¹ (ν (-OO) видов ООН), 950-965 см⁻¹ (электрофильный кислород ν (Ag = 0), 1125-1135 см⁻¹ (режим изгиба ООН). Углеродсодержащие частицы были обнаружены с полосами, идентифицированными в 690-710 и 1036-1045 см.

Характер взаимодействия кислорода с поликристаллическим серебряным катализатором зависел от температуры. Три различных температурных диапазона были определены как имеющие отношение: (1) 473К-573К; десорбция слабосвязанных частиц, таких как карбонат, и разделение растворенных нитратов на поверхности катализатора, (2) 573-773; выделение растворенной воды на поверхность катализатора и последующая взрывная десорбция при 773 К [12]. Удаление нитратных частиц и инициирование восстановления поверхности, вызванного кислородом, на террасу и ступенчатую структуру и (3) 773-873К; Широкое распространение новых внедренных видов атомарного кислорода (около 775 см⁻¹), которые были найдены стабильными до > 873 К [13].

Когда поликристаллический серебряный катализатор взаимодействовал со смесями метанол / кислород в промышленных условиях (673-873К), основным открытием было потребление встроенного кислорода Ag-O-Ag при ~ 775 см⁻¹ с реагентом метанолом для получения формальдегида.

Микрофотографии СЭМ выявили широко распространенное образование крошечных отверстий в результате взрывного выделения воды, которое, как полагают, образовалось в результате реакции продукта водорода из процесса реакции дегидрирования метанола (который происходил в местах залегания кислорода) и растворенных частиц кислорода в недрах. область серебра. Предполагается, что реакция метанола с внедренным кислородом (Ag-O-Ag) является селективной по отношению к образованию формальдегида. Напротив, адсорбированные виды атомарного кислорода считались неселективными по поведению.

Интересно, что при каждом анализе промышленного катализатора, который был проанализирован, было обнаружено, что на поверхности катализатора присутствовали яды. Поэтому представляется, что важность отравления катализатора при реакции окисления метанола ранее могла быть существенно недооценена. Железо было идентифицировано как наиболее распространенный яд в формальдегидных растениях [14]. Источником загрязнения железом обычно является метанольное сырье, технологическая вода или ржавчина, которые осаждаются на пласте в результате деградации компонентов растений. Действительно, в нескольких слоях катализатора было обнаружено, что железо одновременно присутствует с никелем и хромом, которые являются типичными компонентами стали. Было установлено, что железо является ответственным VI за усиленное сгорание метанола и уменьшенный срок службы катализатора из-за его способности действовать в качестве промотора спекания для слоя серебра [15].

Кальций и магний также были относительно распространенными ядами, присутствующими на слоях катализатора, причем очевидным источником этих элементов является неэффективно очищенная технологическая вода (поскольку эти элементы являются общими для «жесткой воды»). Кальций и магний, по-видимому, не вызывают каких-либо нежелательных побочных реакций, но они действительно отравляют серебро посредством физического блокирования активных центров на поверхности

катализатора. Таким образом, эти последние яды в основном влияли на степень конверсии метанола.

Кремний и алюминий были обычными ядами, причем двумя возможными источниками были пыль и загрязненная вода. Алюминий оказался способствующим формированию форм [16].

1.4 Патентный поиск

Патентный поиск проведен за последние 25 лет и представлен в таблице 2.

Таблица 2- Патентный поиск

Предмет поиска (объект исследования)	Страна выдачи, вид и номер охранного документа.	Заявитель (патент обладатель)	Название изобретения. Цель и сущность изобретения
Способ получения формальдегида	РФ	Абрамов Н.В.; Головачев А.М.; Заяц А.И.; Старшинов Б.Н.; Федосеева З.Я.; Пастор В.Е. 2072979 10.02.1997	Изобретение относится к области химической технологии органического синтеза, конкретно, к способу получения формальдегида окислительным дегидрированием метанола с использованием возвратного метанола. Полученный продукт используют в качестве сырья в различных синтезах, в частности, в производстве изопрена. Окислительное дегидрирование метанола осуществляют в присутствии гетерогенных катализаторов: серебряных или оксидных контактов. Наибольшее распространение получили серебросодержащие катализаторы, обеспечивающие конверсию метанола на уровне 80-85% при селективности превращения в формальдегид около 90 мол. Эти показатели достигаются диапазоне 250-300 г/см ² ·ч

Продолжение таблицы 2

Катализатор для окисления метанола до формальдегида	Италия	КОНКА Эстерино, РУБИНИ Карло, МАРКИ Марчелло 2005-12-21 20.03.2010	Настоящее изобретение относится к катализатору для окисления метанола до формальдегида, к способу получения катализатора и к его использованию в способах получения формальдегида. Описан катализатор для окисления метанола до формальдегида, содержащий каталитические смеси $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{MoO}_3$, в которых атомное отношение Mo/Fe находится в пределах от 1,5 до 5, и соединение церия, молибдена и кислорода в количестве от 0,1 до 10 масс. % по отношению к чистому церию.
Способ каталитическог о окисления метанола	РФ	Кузнецов В.В., Шикина Н.В., Исмагилов З.Р. и другие.	Изобретение относится к способу глубокого каталитического окисления метанола низких концентраций и может быть использовано в целях защиты окружающей среды в различных отраслях народного хозяйства. Способ заключается в пропускании газовой или пароводяной смеси через каталитический реактор с псевдоожиженным слоем катализатора, предварительно нагретого до рабочей температуры 400°C -500°C. Для окисления метанола используют алюмооксидные катализаторы с нанесенными оксидными системами магния и хрома; меди и хрома; меди, магния и хрома; оксида железа.

Продолжение таблицы 2

Способ получения формальдегида	РФ	Макаренко М.Г., Даут В.А., Майер В.В., Золотар ский И.А., Марты ненко Е.П.	Изобретение относится к области химических технологий и может быть использовано при производстве формальдегида на предприятиях химической, нефтехимической и др. отраслей промышленности. Предложенный способ получения формальдегида заключается в том, что исходный реакционный газ, состава, об. %: 6-12 метанол, 4,5-7 кислород, остальное - инертный газ, последовательно пропускают через несколько слоев катализатора, выполненного на основе оксидов металлов. Температуру реакционного газа на входе в каждый слой поддерживают на уровне 200-280°C. В частично прореагировавший реакционный газ добавляют кислород в объемном соотношении реакционный газ:кислород, равном 1:(0,005-0,03) таким образом, чтобы концентрация кислорода в реакционном газ составляла 2-6,5 об. %. 1 з.п. ф-лы.
--------------------------------------	----	--	--

Продолжение таблицы 2

способ получения катализатора окисления метанола до формальдегида	ИТ	КОНКА Эстерино (ИТ), РУБИН И Карло (ИТ), МАРКИ Марчелло (ИТ)	Изобретение относится к способу получения катализатора окисления метанола до формальдегида и его применению в способах получения формальдегида. Описан способ получения катализатора окисления метанола до формальдегида, содержащего смеси $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{MoO}_3$, в которых атомное соотношение Mo/Fe составляет от 1,5 до 5, включающий взаимодействие порошка железа и триоксида молибдена в соотношении Mo/Fe от 1,5 до 5 в водной суспензии при температуре от 20 до 100°C и одновременным, окислением смеси окислителем в количестве, равном или большем, чем количество, требуемое для окисления иона двухвалентного железа до иона трехвалентного железа и окисления молибдена до валентного состояния 6. Описаны полученный катализатор и способ получения формальдегида окислением метанола с его использованием.
--	----	---	---

Продолжение таблицы 2

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КАТАЛИЗАТО РА ДЛЯ ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНОЛА В ФОРМАЛЬДЕГ ИД	РФ	Мустафин Шохирева Т.Х. Юрьева Т.М. Демешкина М.П. Скоморохова Н.Г. Шкуратова Л.Н.	Изобретение относится к СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНОЛА В ФОРМАЛЬДЕГИД на основе оксидов железа, молибдена и хрома, отличающийся тем, что смешивают металлическое железо, молибдат аммония и оксид хрома в уксусной кислоте в количествах, обеспечивающих атомное отношение Fe/Cr + Fe 0,5 0,95 и Mo/Fe + Cr 2,5 3,0, при нагревании до 60 90°C и перемешивании до образования пасты с последующей термической обработкой при 500-550°C с получением катализатора состава Fe _{1-x} Cr _x /Mo 1/2,5 - 3, 0, где x 0,05 0,5. .
--	----	--	--

На основе патентного поиска приведена таблица 3 сравнительных характеристик катализаторов.

Таблица 3 – Сравнительные характеристики катализаторов

Наименование	Катализатор старый	Катализатор улучшенный
Химический состав	MoO ₃ – 82% Fe ₂ O ₃ – 18%	MoO ₃ – 80% Fe ₂ O ₃ – 17,5% CaO – 2,5%
Срок службы	1.5 года	~1.5 года
Выход	1755 кг/ч	1840кг/ч
Производительность по формальдегиду	13,2 мкмоль/г кат*с	13,8 мкмоль/г кат*с

Производительность по формальдегиду.

Через выход формальдегида находим производительность

$$1755\text{кг/ч}: 3600\text{с} = 0,4875 \text{ кг/с}$$

$$0,4875 \text{ кг/с}: 30 = 0,016 \text{ мкмоль/г *с}$$

$$0,016 * 825 = 13, 2 \text{ мкмоль/г кат*с}$$

Вывод: как следует из патентного поиска улучшенный катализатор имеет большую производительность

1.4 Выбор и обоснование технологической схемы

В данном курсовом проекте рассмотрен процесс синтеза формальдегида из метанола на оксидных железо-молибденовых как более современный и дешевый.

Наиболее близким к предлагаемому является способ получения формальдегида окислением метанола кислородом воздуха на катализаторе "серебро на пемзе" (Т.В.Башкатав, Я.Л.Жигалин. "Технология синтетических каучуков", М., "Химия", 1980, стр.75-77). Метанол, разбавленный водой до 60-70%-ной концентрации, испаряется в токе воздуха при 68-80°С,

перегревается до температуры 100-120°C и направляется на окисление в контактный аппарат. Паровоздушная смесь поступает сначала в конусную часть аппарата для выравнивания скоростей газа по сечению аппарата, а затем проходит слой катализатора, расположенного на инертной насадке, которая уложена на сетке. Окисление метанола проводится при температуре 600-750°C. Полученный в результате окисления контактный газ поступает в холодильник, установленный непосредственно под сеткой с катализатором. Контактный газ охлаждается до 100-130°C. Поглощение формальдегида из контактного газа производится в двух последовательно работающих абсорберах, в которых газ и вода движутся противотоком. Из абсорбера формалин, содержащий около 37% формальдегида и 10% метанола, подается на обезметаноливание методом ректификации.

Недостатком описанного способа получения формальдегида является недостаточно равномерное распределение паровоздушной смеси по сечению реактора и поверхности слоя катализатора и, как следствие, невысокие конверсия метанола и селективность процесса окислительного дегидрирования метанола.

Задачей изобретения является повышение конверсии и селективности процесса получения формальдегида на серебросодержащем катализаторе.

Поставленная задача решается способом получения формальдегида путем окислительного дегидрирования метанола кислородом воздуха при высокой температуре на серебросодержащем катализаторе в реакторе со стационарным слоем катализатора, содержащем распределитель газового потока, с последующей абсорбцией полученных реакционных газов с образованием метанольного формалина и дальнейшей ректификацией, при этом в качестве распределителя газового потока используют инертную насадку из элементов геометрической формы, засыпанную на решетку, установленную перед слоем катализатора, причем толщина слоя насадки составляет 50-500 мм.

2 ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

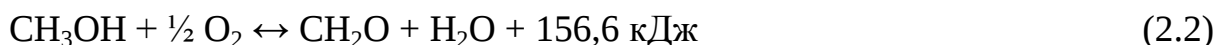
2.1 Химические основы процесса

Процесс получения формальдегида из метанола в промышленности осуществляется на железо-молибденовом катализаторе при температуре до 350°C.

Каталитическое дегидрирование метанола осуществляется по реакции [17, 18]:



Но для проведения этой реакции, требуется дополнительная теплота, что является явным недостатком. Вследствие этого в промышленности для получения формальдегида используют реакцию окисления метанола кислородом воздуха



Реакция 2 протекает с выделением тепла, которое расходуется на осуществление реакции 1. Водород который выделился в 1 реакции взаимодействует с кислород, который присутствует в смеси.



Чтобы обеспечить более точную регулировку температуры процесса и более высокого выхода формальдегида, в процесс вводят 80% кислорода от требуемого. Окисление метанола сопровождается большим количеством побочных реакций.



Параметры, влияющие на выход формальдегида:

1. Подбор и изготовление контактной массы

2. Структура катализатора

3. Объемная скорость подачи сырья

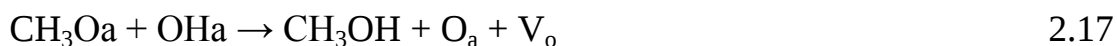
Увеличение объемной скорости подачи метанола влечет за собой снижение выхода формальдегида за счет уменьшения степени превращения сырья.

4. Время контакта метанола с катализатором

Увеличение времени контакта в реакторе увеличивает глубину протекания процесса и влечет за собой рост числа побочных реакций.

Чтобы избежать дальнейшего разложения формальдегида, продукты нужно сразу охлаждать [19].

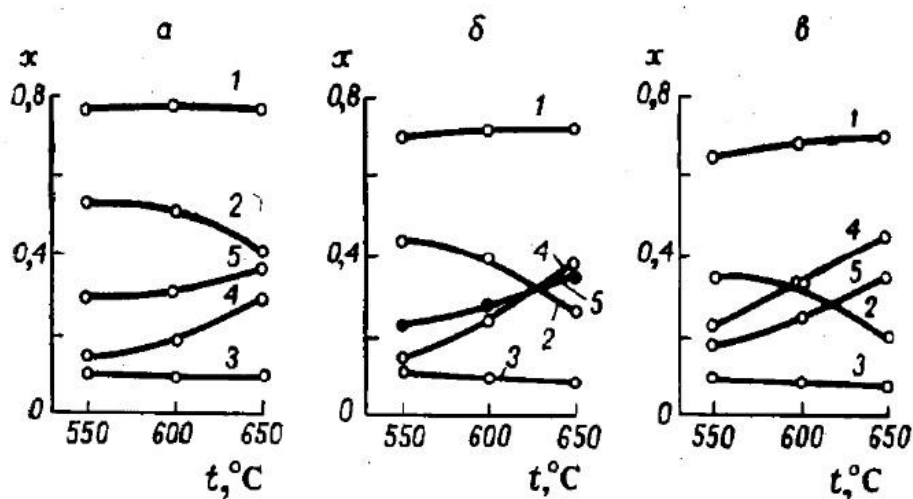
Механизм селективного окисления метанола в формальдегид предлагаемый механизм реакции:



Где g, a, Ха, X * и Vo представляют собой частицы газовой фазы, участки поверхности, адсорбированные молекулы, радикалы и кислородные вакансии соответственно. Молекулярная газовая фаза метанола адсорбируется на поверхности, как в уравнении 2.10; этот вид может десорбировать как интактный метанол с поверхности при низкой температуре в уравнении 2.11. Диссоциативная адсорбция метанола на поверхности катализатора в результате отведения α - водорода из метанола кислородом решетки в уравнении 2.12 приводит к образованию поверхностных гидроксильных и метоксигрупп; дальнейшее выделение β -

водорода из метоксигруппы поверхности, как в уравнении 2.13, производит формальдегид и поверхность гидроксильные групп. Этот шаг часто считается шагом, определяющим скорость, так как десорбция формальдегида с поверхности зависит от температуры[20].

Рекомбинация поверхностных гидроксильных частиц приводит к десорбции воды, оставляя позади адсорбированный атом кислорода и вакансии (V_o), как в уравнении 2.14, которая восстанавливается диссоциативная адсорбция газовой фазы молекулярного кислорода, как в уравнении 12.15. Routray и соавторы предложили правдоподобный механизм, включающий реактивную поверхность O^* радикальные частицы в образовании формальдегида при низкой температуре в уравнении 2.16, в то время как поверхностные метокси и гидроксильные соединения могут рекомбинировать, образуя метанол, адсорбированный атом O и вакансии (V_o), как в уравнении 2.17. Однако, такие продукты, как диметиловый эфир $(CH_3)_2O$, метилформиат $(HCOOCH_3)$, диметокси метан $(CH_3OCH_2OCH_3)$ и монооксид углерода (CO) были получены во время реакции [21].



а – 0,075; б – 0,038; в – 0,018; 1 – x (общая степень превращения метанола); 2 – xCH_2O ; 3 – xCO_2 ; 4 – xCO ; 5 – xH_2 .

Рисунок 2 - Зависимость конверсии метанола от температуры процесса

Зависимость конверсии метанола от температуры процесса при различном времени контакта меньше 0,15 сек.

Из рис. 2 видно, что, чем меньше степень превращения метанола в формальдегид, тем больше выход оксидов углерода и водорода.

Скорость каталитической реакции синтеза формальдегида из метанола во много раз превышает скорость дегидрирования этих же веществ [22]. Рис. 3 показывает зависимость логарифмов коэффициентов скоростей реакций от температуры. 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 $\nu_{\text{кат}} = 5 \cdot 10^{-6}$; $2,5 \cdot 10^{-6}$; $1,25 \cdot 10^{-6}$ м 3 соответственно [10].

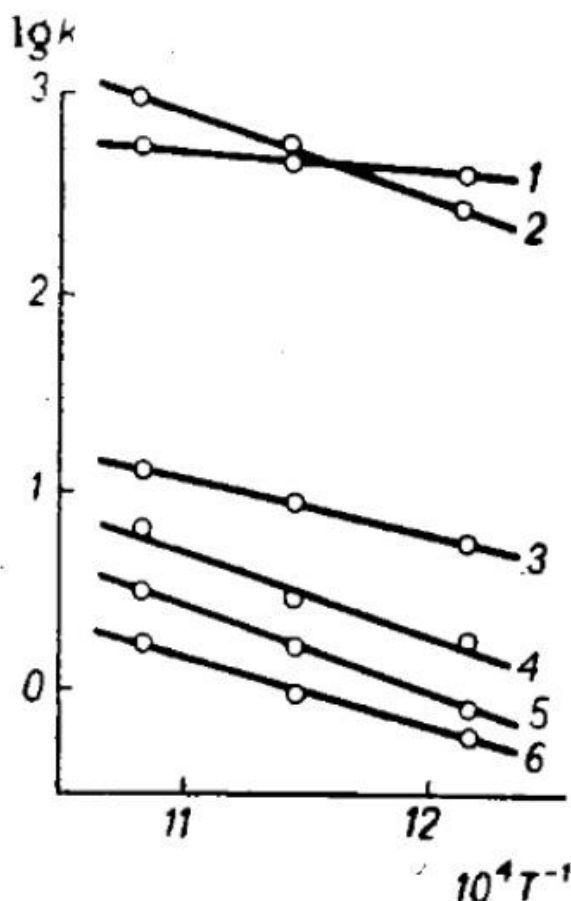
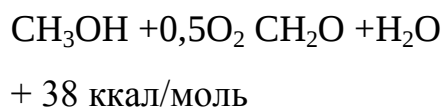


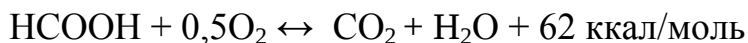
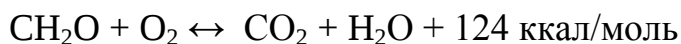
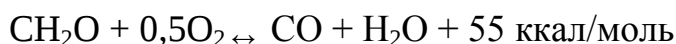
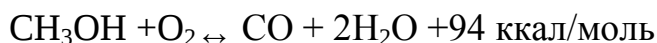
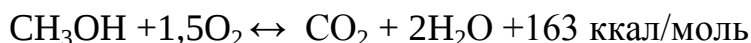
Рисунок 3 – зависимость коэффициентов скоростей реакций от температуры

2.2 Параметры процесса

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:



BASF процесс.

Процесс BASF является наиболее широко применяемым промышленным процессом синтеза HCHO и включает в себя прохождение CH_3OH над серебряным катализатором. Принципиальная схема процесса BASF показывает, что свежий смесь CH_3OH и воды поступает в испаритель вместе с технологическим воздухом и смешивается с отходящим газом рециркулируется из абсорбционной колонны. Часть необходимого тепла в испаритель подается с помощью первая ступень абсорбционной колонны. Реактор, используемый в этом процессе, содержит тонкий слой серебра, зерна помещены между серебряной марлей. Кулер расположен сразу после реактора, чтобы предотвратить дальнейшие возможные реакции.

Для того чтобы контролировать температуру реактора, содержание воды в свежем сырье и CH_3OH [23].

Коэффициент O_2 можно отрегулировать. Соотношение контролирует температуру процесса и определяет доминирующая реакция, посредством которой образуется HCHO .

Роль каждой реакции в этом процессе можно определить, контролируя температуру реактора, количество воды, поступающей с CH_3OH в качестве свежего сырья, и соотношение CH_3OH к O_2 .

В зависимости от соотношения CH_3OH и O_2 , при высоких температурах CH_3OH может быть непосредственно дегидрирован [24].

Конверсия CH_3OH и селективность по HCHO увеличиваются при добавлении воды по сравнению с тем же случаем без добавления воды. Оптимальное соотношение должно использоваться. Соотношение воды и CH_3OH 2:3 или 0,67 [25].

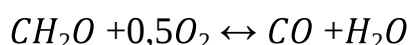
Как упоминалось ранее, как частичное окисление, так и прямое дегидрирование CH_3OH имеют место, когда серебряные катализаторы используются. Однако селективность HCHO может быть ограничена.

FORMOXX процесс.

Многие исследователи обсуждали влияние использования других катализаторов. Самые важные катализаторы обсуждались железо / молибден или оксид ванадия в процессе Формокса.

Атомное отношение Mo / Fe в этом процессе обычно составляет от 1,5 до 3. Небольшие количества других материалов такие как V_2O_5 , Cr_2O_3 , CuO , P_2O_5 и CoO также присутствуют в катализаторе. При атмосферном давлении, CH_3OH практически полностью превращается в интервале температур 543,15-673,15 К. Однако, если температура превышает 743,15 К, окисление HCHO в CO становится значительным [26].

Принципиальная схема процесса FORMOX:



Поток проходит через паровой испаритель и поступает в реактор. Аналогично процессу BASF, охладитель расположен сразу после реактора. Продукты охлаждают до 383,15K перед поступлением в абсорбционную колонна. Одним из ключевых контроллеров концентрации HCHO в этом процессе является 358/5000 количество воды, добавленной в верхней части абсорбционной колонны. Поток продукта проходит через анион обмен с целью минимизации образования HCOOH . Конечный поток продукта содержит до 55 масс. % HCHO и 0,5-1,5 масс. % CH_3OH . Конверсия CH_3OH составляет от 98 до 99% в случае высокой селективности и деаэрация [27].

Из-за более низкой температуры и более высокой стабильности катализаторов при прямом окислении CH_3OH до HCHO этот метод привлекает больше внимания по сравнению с каталитическим процессом на основе серебра.

Ранее молибден железа является подходящим катализатором для окисления CH_3OH до HCHO . Он был коммерчески использован в качестве одного из основных катализаторов в процессе производства HCHO в 1950 году. В промышленных процессах комбинация $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ и MoO_3 использовалась в качестве катализатора. Эта комбинация может иметь более длительный срок службы и более высокую селективность по сравнению с чистым $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ катализатором. Влияние различных атомных соотношений Mo к Fe в катализаторах $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ на активность катализатора и селективность по отношению к HCHO оказывает большое влияние на выход желаемых продуктов [28].

Другие методы получения формальдегида.

Есть много других методов, с помощью которых можно получить HCHO . Во многих из этих методов либо CH_3OH , либо углеводородные газы используются в качестве источника производства HCHO .

Многие исследователи исследовали другие методы производства HCHO из CH_3OH , используя различные условия эксплуатации. К примеру, пропуская O_2 через перемешиваемую смесь жидкости CH_3OH и комплекс

тригидрата нитрата двухвалентной меди при 298,15 К, можно получить выход НСНО 80% в расчете на количество из O₂.

Позднее Ньютон и Додж (1933) получили следующее равновесие.

Соотношение реакции:

$$\log_{10} Kp = (4600 / T - 8.48)$$

Где Т (К) - температура равновесия, а Кр - константа равновесия для этой реакции.

Однако во время этого процесса могут возникнуть три нежелательные побочные реакции. Они могут контролироваться путем контроля условий эксплуатации. Эти реакции являются пиролизическим разложением НСНО и окисление до НСООН, СО, СО₂ и воды.

Известно, что повышенное давление в процессе дегидрирования СН₃ОН предотвращает образование НСООН в потоке продуктов. Прохождение СН₃ОН и воздуха над тонкоизмельченным серебряным катализатором при 202,65-1013,25 кПа и от 973,15 до 1073,15К смесь газовых продуктов содержала НСНО, следы воды и непрореагировавший СН₃ОН, но без НСООН [29].

Существует комбинация Ag, Cu и Si в качестве нового катализатора дегидрирования СН₃ОН

Согласно его патенту, из 98,8% Ag, 1% Cu и 0,2% Si был получен активный катализатор, благодаря чему стало возможным 70% превращение СН₃ОН и 82% выход НСНО. Используя комбинацию 97,8% Ag, 2% Cu и 0,2% Si были достигнуты еще лучшие результаты, 71,5% конверсия СН₃ОН в конце седьмого цикла в процессе было достигнуто с использованием последнего катализатора, в то время как он подвергался воздействию чистого парп СН₃ОН в интервале температур 873,15-973,15 К.

Также выход формальдегида значительно выше в суспензионной фазе (4,6 ммоль.Л-1.gcat -1) по сравнению с газовой фазой (8,2 × 10⁻³ ммоль.Л-1.gcat -1). Термодинамический анализ показал, что реакция в газовой фазе ограничена равновесием, тогда как кинетически ограничена в жидкой фаза.

Было обнаружено, что в суспензионном реакторе повышение температуры увеличивает скорость реакции, но выход формальдегида достигает пика при 353 К, выше которого выход уменьшается. Это с учетом того что константа равновесия реакции уменьшается с ростом температуры. Увеличение давления и скорости перемешивания увеличивало выход формальдегида.

Механизм реакции был исследован на основе метода мечения дейтерия. Было показано, что газы-реагенты растворяются в растворителе и адсорбируются на поверхности катализатора. Адсорбированный газы реагируют на поверхности катализатора с образованием формальдегида, который десорбируется и немедленно гидратируется в водные условия с образованием метиленгликоля.

Влияние растворителей с высокой растворимостью СО и Н₂ показывает что увеличение растворимости газов важно для достижения более высокой производительности. Было обнаружено, что помимо растворимости газов выход формальдегида также зависит от реакционной способности растворителей с десорбированным формальдегидом. Последний шаг важен для равновесие реакции гидрирования СО.

Более высокие давления были в пользу реакции, но рабочее давление в этом исследовании было ограничено до 100 бар максимально доступным давлением газового баллона. Наиболее подходящим растворителем был метанол, так как он имеет более высокую растворимость СО и Н₂ по сравнению с водой и аналогично вода, она также реагирует с формальдегидом, чтобы сдвинуть равновесие. Наибольшая доходность была достигнута при использовании чистого метанола в качестве растворителя при 363 К и 100 бар, что привело к выходу формальдегида 15,58 ммоль..

2.3 Описание технологической схемы

Метанол впрыскивается в трубопровод газовойоздушной смеси после теплообменника через рабочие форсунки. Количество подключаемых форсунок зависит от обеспечения задаваемого расхода метанола.

На трубопроводе спирто-воздушной смеси после теплообменника-рекуператора установлены две пусковые форсунки, через которые производится подача метанола при пуске технологической нитки.

Для приготовления газовойоздушной смеси (ГВС) подается рецикловый газ из газодувки с температурой не более 110 °С и давлением не больше 0,075 МПа.

Далее рецикловый газ смешивается с воздухом от воздуходувки с температурой 46 – 110 °С и давлением не более 86 кПа.

Температура воздуха на всасе воздуходувки поддерживается в пределах 5-40 °С. Поддерживается соотношение (2,5-2,9) кг воздуха / 1 кг метанола.

Объемная концентрация кислорода в газовойоздушной смеси поддерживается в пределах 9-11%.

Образовавшаяся при смешении рециклового газа и воздуха газовойоздушная смесь (ГВС) поступает в нижнюю часть трубного пространства теплообменника, где подогревается до 120-187 °С водяным паром с давлением не более 1,4 МПа (14,0 кгс/см²) и температурой 197,4 °С, поступающим от котла-утилизатора.

Из верхней части теплообменника ГВС с температурой 120-187 °С поступает на узел впрыска метанола – вертикальный газоход между теплообменником с форсунками. Температура ГВС на выходе из теплообменника непрерывно контролируется и регистрируется (интервал 120-187 °С). и температура образующейся спирто-воздушной смеси (СВС) снижается до 75 °С.

С этой температурой СВС поступает в теплообменник-рекуператор, в межтрубное пространство, где подогревается теплом реакционных газов, поступающих из реактора по трубному пространству, до температуры 120-187 °С.

Часть ГВС может подаваться сразу после теплообменника, минуя узел впрыска метанола и теплообменник по трубопроводу.

Верхняя часть реакционных трубок, заполненная инертными керамическими кольцами, нагревается за счет тепла уходящего масла, где на катализаторе происходит конверсия метанола до формальдегида с выделением тепла реакции, которое от газовой фазы через стенку трубки передается охлаждающему маслу, циркулирующему по межтрубному пространству. Остальная часть кольцами железо-молибденового катализатора.

В верхней части трубок сырьевой газ нагревается теплом уходящего масла и усредняет состав, далее на гранулах

Температура в слое катализатора поддерживается не более 380 °С. Температура формальдегид содержащих газов 240 – 320 °С на выходе из реактора измеряется датчиком. Минимальная – 240 °С и максимальная – 320 °С.

Далее реакционные газы проходят трубное пространство теплообменника, где нагревают сырьевую газовую смесь, и, охлаждаясь до 120 – 225 °С, поступают на хемосорбцию формальдегида раствором карбамида в колонну для получения КФК.

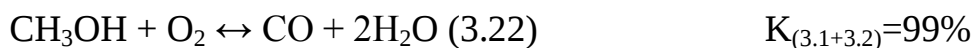
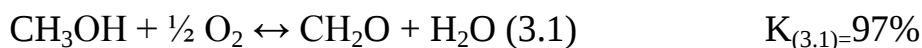
3 РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

3.1 . Материальный баланс реактора окисления метанола

Исходные данные:

Производительность: 2000 кг/ч

1. Степень окисления метилового спирта в формальдегид:



2. Углеродосодержащие побочные продукты образуются в соотношении: $\text{НСООН}:\text{СО}_2:\text{СО} = 0.6 : 0.1 : 2.0$ ($\Sigma = 2.7$);

3. В спирто-воздушной смеси (СВС), поступающей на окисление, на 1,5 м³ воздуха приходится 1 кг метанола;

4. Производительность по метанолу составляет 62,5 кмоль/ч.

Количество спирта, окисленного до формальдегида:

$$G \text{ CH}_3\text{OH} 1 = 0,97 \cdot 2000 = 1940 \text{ кг/ч,}$$

$$g \text{ CH}_3\text{OH} 1 = 1940/32 = 60,625 \text{ кмоль/ч.}$$

Количество спирта, пошедшее на образование побочных продуктов:

$$G \text{ CH}_3\text{OH} 2 = 2000 - 1940 - (1-0,99) \cdot 2000 = 40 \text{ кг/ч,}$$

$$g \text{ CH}_3\text{OH} 2 = 40 / 32 = 1,25 \text{ кмоль/ч.}$$

Количество неокисленного спирта:

$$G \text{ CH}_3\text{OH} 3 = 2000 \cdot (1-0,99) = 20 \text{ кг/ч,}$$

$$g \text{ CH}_3\text{OH} 3 = 20 / 32 = 0,625 \text{ кмоль/ч.}$$

Количество полученного формальдегида:

$$g \text{ НСОН} = g \text{ CH}_3\text{OH} 1 = 60,625 \text{ кмоль/ч;}$$

$$G \text{ НСОН} = 60,625 \cdot 30 = 1818,75 \text{ кг/ч.}$$

По условию на 62,5 кмоль/ч приходится 133,9 кмоль воздуха. Исходя из этого рассчитываем количество кислорода и азота, поступающих в контактный аппарат:

$$G \text{ O}_2 = 0,21 \cdot 3000 \cdot 32/22,4 = 900 \text{ кг/ч;}$$

$$g \text{ O}_2 = 900 / 32 = 28,125 \text{ кмоль/ч;}$$

$$G \text{ N}_2 = 0,79 \cdot 3000 \cdot 28/22,4 = 2962,5 \text{ кг/ч;}$$

$$g N_2 = 2962,5 / 28 = 105,8 \text{ кмоль/ч.}$$

Всего углерода в составе метанола поступила в аппарат в количестве 62,5 кмоль/ч. Из них израсходовано на образование формальдегида 60,625 кмоль/ч. В составе неокисленного спирта остается 0,625 кмоль/ч. Следовательно, на образование побочных продуктов расходуется $62,5 - 60,625 = 1,25$ кмоль/ч углерода. Основываясь на этом и исходя из условий, рассчитаем количество побочных продуктов:

$$G \text{ HCOOH} = 1,25 \cdot 0,6 \cdot 46 / 2,7 = 12,777 \text{ кг/ч;}$$

$$g \text{ HCOOH} = 12,777 / 46 = 0,277 \text{ кмоль/ч;}$$

$$G \text{ CO}_2 = 1,25 \cdot 0,1 \cdot 44 / 2,7 = 2,03 \text{ кг/ч;}$$

$$g \text{ CO}_2 = 2,03 / 44 = 0,046 \text{ кмоль/ч;}$$

$$G \text{ CO} = 1,25 \cdot 0,1 \cdot 28 / 2,7 = 1,29 \text{ кг/ч;}$$

$$g \text{ CO} = 1,29 / 28 = 0,046 \text{ кмоль/ч.}$$

В контактный аппарат поступает атомарного кислорода $2 \cdot 28,125 = 56,25$ кмоль/ч вместе с воздухом и 62,5 кмоль/ч в составе метанола. Суммарное количество кислорода, пришедшее в реактор 118,75 кмоль/ч. На образование формальдегида расходуется 60,625 кмоль/ч кислорода. На образование побочных продуктов расходуется

$$2 \cdot 0,277 \text{ (на HCOOH)} + 2 \cdot 0,046 \text{ (на CO}_2\text{)} + 0,046 \text{ (на CO)} = 0,692 \text{ кмоль/ч.}$$

В составе неокисленного спирта осталось кислорода 0,625 кмоль/ч. Следовательно, на образование воды по реакции $H_2 + 0,5O_2 = H_2O$ расходуется $(118,75 - 60,625 - 0,692 - 0,625) / 2 = 28$ кмоль/ч молекулярного кислорода.

Количество воды, образовавшейся в результате реакции окисления:

$$g \text{ H}_2\text{O} = 28 \cdot 2 = 56 \text{ кмоль/ч;}$$

$$G \text{ H}_2\text{O} = 56 \cdot 18 = 1008 \text{ кг/ч.}$$

Водород в контактный аппарат поступает только в составе метилового спирта в количестве $4 \cdot 62,5 = 250$ кмоль/ч. На образование формальдегида расходуется 121,25 кмоль/ч водорода. На образование муравьиной кислоты – 0,554 кмоль/ч, воды – 113,6 кмоль/ч. В неокисленном спирте содержится 2,5

кмоль/ч. Остальные $(250 - 121,25 - 0,554 - 113,6 - 2,5)/2 = 6,048$ кмоль/ч молекулярного водорода содержаться в составе контактных газов в свободном состоянии.

$$G_{H_2} = 6,048 \cdot 2 = 12,096 \text{ кг/ч.}$$

Потоки продуктов и реагентов представлены на рис 4.



Рисунок 4 – потоки продуктов и реагентов

В таблице 6 представлен материальный баланс окисления метанола

Таблица 6 – материальный баланс

Компонент	Приход			Расход		
	кг/ч	%	Кмоль/ч	кг/ч	%	Кмоль/ч
Метанол	2000	34,1	62,5			
Кислород	900	15,4	28,125			
Азот	2962,5	50,5	105,8	2962,5	105,8	105,8
Формальдегид				1818,75	60,625	60,625
Пары спирта				20	0,34	0,625

Продолжение таблицы 6

Муравьиная кислота				12,777	0,22	0,277
Водяные пары				1008	17,18	56
Углекислый газ				2,03	0,035	0,046
Окись углерода				1,29	0,022	1,24
Водород				12,096	0,23	6,048
Потери				25,057	0,173	20,994
Всего:	5862,5	100		5862,5	100	

3.2 Тепловой баланс базовой установки

Исходные данные:



По уравнению найдем количество тепла, выделяемое в результате основной реакции:

$$Q_p = g \text{ HCON} \cdot 156,5, \quad (3.3)$$

где $g \text{ HCON}$ – количество образовавшегося формальдегида, моль.

$$Q_p = 60,625 \cdot 1000 \cdot 156,5 = 9\,487\,812 \text{ кДж/ч.}$$

Чтобы определить физическое тепло веществ, поступающих в реактор при $T=393 \text{ К}$, рассчитываем теплоемкости отдельных компонентов по формулам:

$$C_{op} = a + bT + c/T^2 \quad (3.4)$$

или

$$C_{op} = a + bT + cT^2 + dT^3 \quad (3.5)$$

$$C_{CH_3OH} = 15,28 + 105,2 \cdot 10^{-3} \cdot 393 + (-31,04 \cdot 10^{-6}) \cdot 393^2 = 51,829 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К};$$

$$C_{O_2} = 31,46 + 3,39 \cdot 10^{-3} \cdot 393 + (-3,77 \cdot 10^{-5}) \cdot 393^2 = 26,96 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К};$$

$$C_{N_2} = 27,87 + 4,27 \cdot 10^{-3} \cdot 393 + 0 \cdot 393^2 = 29,55 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}.$$

Физическое тепло веществ, поступающих в реактор:

$$Q = c \cdot g \cdot T \quad (3.6)$$

$$Q_{CH_3OH} = 51,829 \cdot 62,5 \cdot 393 = 1\,273\,049 \text{ кДж/ч};$$

$$Q_{O_2} = 26,96 \cdot 28,125 \cdot 393 = 297\,992 \text{ кДж/ч};$$

$$Q_{N_2} = 29,55 \cdot 105,8 \cdot 393 = 1\,228\,671 \text{ кДж/ч}.$$

Статьями прихода тепла экзотермической реакции является тепло экзотермической реакции и физическое тепло реагентов:

$$Q_{pr} = Q_r + Q_{CH_3OH} + Q_{O_2} + Q_{N_2} \quad (3.7)$$

$$Q_{pr} = 9\,487\,812 + 1\,273\,049 + 297\,992 + 1\,228\,671 = 12\,287\,524 \text{ кДж/ч}.$$

Продукты реакции уходят с температурой 603 К. Теплоемкости веществ, покидающих реактор с данной температурой:

$$C_{CH_2O} = 18,82 + 58,38 \cdot 10^{-3} \cdot 603 + (-15,61 \cdot 10^{-6}) \cdot 603^2 = 48,35 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К};$$

$$C_{CH_3OH} = 15,28 + 105,2 \cdot 10^{-3} \cdot 603 + (-31,04 \cdot 10^{-6}) \cdot 603^2 = 67,43 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К};$$

$$C_{HCOOH} = 19,4 + 112,8 \cdot 10^{-3} \cdot 603 + (-47,5 \cdot 10^{-6}) \cdot 603^2 = 70,15 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К};$$

$$C_{H_2O} = 30 + 10,71 \cdot 10^{-3} \cdot 603 + (-0,33 \cdot 10^{-5}) \cdot 603^2 = 35,26 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К};$$

$$C_{CO_2} = 44,14 + 9,04 \cdot 10^{-3} \cdot 603 + (-8,53 \cdot 10^{-6}) \cdot 603^2 = 18,57 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К};$$

$$C_{CO} = 28,41 + 4,1 \cdot 10^{-3} \cdot 603 + (-0,46 \cdot 10^{-6}) \cdot 603^2 = 29,21 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К};$$

$$C_{H_2} = 27,28 + 3,26 \cdot 10^{-3} \cdot 603 + 0,502 \cdot 10^{-6} \cdot 603^2 = 31,07 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К};$$

$$C_{N_2} = 27,87 + 4,27 \cdot 10^{-3} \cdot 603 + 0 \cdot 603^2 = 30,44 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}.$$

Физическое тепло продуктов реакции:

$$Q_{CH_2O} = 48,35 \cdot 60,625 \cdot 603 = 1\,767\,524 \text{ кДж/ч};$$

$$Q_{CH_3OH} = 67,43 \cdot 0,625 \cdot 603 = 24\,412 \text{ кДж/ч};$$

$$Q \text{ HCOOH} = 70,15 \cdot 0,277 \cdot 603 = 11\,717 \text{ кДж/ч};$$

$$Q \text{ H}_2\text{O} = 35,26 \cdot 56,8 \cdot 603 = 1\,207\,669 \text{ кДж/ч};$$

$$Q \text{ CO}_2 = 18,57 \cdot 0,044 \cdot 603 = 493 \text{ кДж/ч};$$

$$Q \text{ CO} = 29,21 \cdot 0,046 \cdot 603 = 810 \text{ кДж/ч};$$

$$Q \text{ H}_2 = 31,07 \cdot 6,578 \cdot 603 = 123\,240 \text{ кДж/ч};$$

$$Q \text{ N}_2 = 30,44 \cdot 105,8 \cdot 603 = 1\,859\,577 \text{ кДж/ч}.$$

Суммарное физическое тепло продуктов реакции:

$$Q_{\text{расх}} = \Sigma Q_{\text{прод}} \text{ (4.6)}$$

$$Q_{\text{расх}} = 1\,767\,524 + 24\,412 + 11\,717 + 1\,207\,669 + 49 + 810 + 123\,240 + 1\,859\,577 = 4\,995\,442 \text{ кДж/ч}.$$

Потери тепла в реакторе примем равными 5% от общего:

$$Q_{\text{потерь}} = 0,05 \cdot 12\,287\,524 = 614\,376 \text{ кДж/ч}.$$

Тепло, которое необходимо уводить из реактора для поддержания $T_{\text{вых}} = 603 \text{ K}$:

$$Q_{\text{отв}} = Q_{\text{пр}} - Q_{\text{расх}} - Q_{\text{потерь}}$$

$$Q_{\text{отв}} = 12\,287\,524 - 4\,995\,442 - 614\,376 = 6\,677\,706 \text{ кДж/ч}.$$

В таблице 7 представлен тепловой баланс окисления метанола

Таблица 7 – тепловой баланс окисления метанола

Приход	кВт	%	Расход	кВт	%
Q1	2799712	22,78	Q _{yx}	11673147	95,00
Q _p	9 487 812	77,22	Q _{потерь}	614 376	5,00
Итого	12 287 524	100	Итого	12 287 524	100

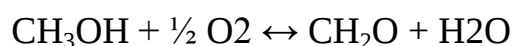
4.3 Материальный баланс предлагаемого катализатора

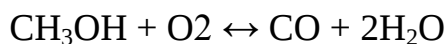
Предложено провести замену катализатора на более активный, не меняя загрузки и конструкций реактора.

Исходные данные:

Производительность: 2000 кг/ч

1. Степень окисления метилового спирта в формальдегид:





Выход формальдегида = 1891,5 кг/ч.

По условию на 59,8 кмоль/ч приходится 128,2 кмоль воздуха. Исходя из этого рассчитываем количество кислорода и азота, поступающих в контактный аппарат:

$$G \text{ O}_2 = 0,21 \cdot 2872,5 \cdot 32 / 22,4 = 861,75 \text{ кг/ч};$$

$$g \text{ O}_2 = 861,75 / 32 = 26,93 \text{ кмоль/ч};$$

$$G \text{ N}_2 = 0,79 \cdot 2872,5 \cdot 28 / 22,4 = 2836,59 \text{ кг/ч};$$

$$g \text{ N}_2 = 2836,59 / 28 = 101,31 \text{ кмоль/ч}.$$

Всего углерода в составе метанола поступила в аппарат в количестве 59,84 кмоль/ч. Из них израсходовано на образование формальдегида 58,05 кмоль/ч. В составе неокисленного спирта остается 0,598 кмоль/ч. Значит, на образование побочных продуктов расходуется $59,84 - 58,05 - 0,598 = 1,197$ кмоль/ч углерода. Основываясь на этом и исходя из условий, рассчитаем количество побочных продуктов:

$$G \text{ HCOOH} = 1,197 \cdot 0,6 \cdot 46 / 2,7 = 12,236 \text{ кг/ч};$$

$$g \text{ HCOOH} = 12,236 / 46 = 0,266 \text{ кмоль/ч};$$

$$G \text{ CO}_2 = 1,197 \cdot 0,1 \cdot 44 / 2,7 = 1,95 \text{ кг/ч};$$

$$g \text{ CO}_2 = 1,95 / 44 = 0,044 \text{ кмоль/ч};$$

$$G \text{ CO} = 1,197 \cdot 0,1 \cdot 28 / 2,7 = 1,24 \text{ кг/ч};$$

$$g \text{ CO} = 1,24 / 28 = 0,044 \text{ кмоль/ч}.$$

В контактный аппарат поступает атомарного кислорода $2 \cdot 26,93 = 53,86$ кмоль/ч вместе с воздухом и 59,84 кмоль/ч в составе метанола. Суммарное количество кислорода, пришедшее в реактор 113,7 кмоль/ч. На образование формальдегида расходуется 58,05 кмоль/ч кислорода. На образование побочных продуктов расходуется $2 \cdot 0,266$ (на HCOOH) + $2 \cdot 0,044$ (на CO₂) + 0,044 (на CO) = 0,664 кмоль/ч. В составе неокисленного спирта осталось кислорода 0,598 кмоль/ч. Следовательно, на образование воды по реакции $\text{H}_2 + 0,5\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}$ расходуется $(113,7 - 58,05 - 0,664 - 2,39) / 2 = 26,29$ кмоль/ч молекулярного кислорода.

Количество воды, образовавшейся в результате реакции окисления:

$$g \text{ H}_2\text{O} = 26,29 \cdot 2 = 52,59 \text{ кмоль/ч};$$

$$G \text{ H}_2\text{O} = 52,59 \cdot 18 = 946,62 \text{ кг/ч}.$$

Водород в контактный аппарат поступает только в составе метилового спирта в количестве $4 \cdot 59,84 = 239,36$ кмоль/ч. На образование формальдегида расходуется 116,1 кмоль/ч водорода. На образование муравьиной кислоты – 0,532 кмоль/ч, воды – 107,18 кмоль/ч. В неокисленном спирте содержится 2,392 кмоль/ч. Остальные $(239,36 - 116,1 - 0,532 - 107,18 - 2,392)/2 = 6,578$ кмоль/ч молекулярного водорода содержаться в составе контактных газов в свободном состоянии.

$$G \text{ H}_2 = 6,578 \cdot 2 = 13,156 \text{ кг/ч}.$$

В таблице 8 представлен материальный баланс предлагаемого катализатора

Таблица 8 - баланс предлагаемого катализатора

Компонент	Приход			Расход		
	кг/ч	% масс	Кмоль/ч	кг/ч	%	Кмоль/ч
Метанол	2000	34,1	62,5			
Кислород	861,75	15,4	26,93			
Азот	2962,5	50,5	105,8	2962,5	50,5	105,8
Формальдегид				1891,5	32	63,05
Пары спирта				19,15	0,34	0,59
Муравьиная кислота				12,236	0,22	0,266

Продолжение таблицы 8

Водяные пары				946,62	16,86	52,59
Углекислый газ				1,95	0,035	0,044
Оксид углерода				1,24	0,022	0,044
Водород				13,156	0,23	5,78
Потери				14,148	1,19	3,3
Всего:	5862,5	100		5862,5	100	

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Актуальностью данной работы является необходимость оптимизировать процесс окисления метанола до формальдегида, с целью увеличения выхода готового продукта.

В представленной работе были описаны известные и наиболее распространенные катализаторы данного процесса и условия процесса.

Проведен патентный поиск, который выявил новые более эффективные катализаторы процесса.

В работе исследован процесс каталитического дегидрирования метанола: химизм, механизм процесса; катализаторы; теплоносители; оборудование для осуществления синтеза формальдегида.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бутов Г.М. Расчеты химических реакторов: Учебное пособие. / Г.М. Бутов, Г. Р. Гаджиев, К.Р. Саад. - Волгоград: ВолгГТУ, 2007.- 54 с.
2. Волжинский, А. И. Химические реакторы в примерах и задачах учебное пособие / А. И. Волжинский, Н. Н. Смирнов - Л.: Химия, -1986. -224с.
3. Научные основы производства катализаторов / под ред. Р. А. Буянова. – Новосибирск: Наука (Сибирское отделение), 1982. – 214 с.
4. 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.
5. Абаджиева, Н. Окисление метанола в формальдегид на Sb₂O₄ / Н. 62 Абаджиева, Д. Г. Клиссурски // Кинетика и катализ. – 1987. – Т. 3. – № 3. – с. 735-736.
6. Lei Zhang Pancake-like Fe₂(MoO₄)₃ microstructures: microwave-assisted hydrothermal synthesis, magnetic and photocatalytic properties / Lei Zhang, Xiao-Feng Cao, Ma Ying-Lee [et. al.] // New J. Chem. – 2010. – V 34. – p. 2027-2033.
7. Beale, Andrew M. An iron molybdate catalyst for methanol to formaldehyde conversion prepared by a hydrothermal method and its characterization / Andrew M. Beale, Simon D. M. Jacques, Elena Sacaliuc-Parvalescu, Matthew G. O'Brien, Paul Barnes, Bert M. Weckhuysen // Applied Catalysis A: General. – 2009. – V 363. – p. 143-152.
8. Крайтон, Б. Анализ промышленных процессов получения формальдегида из метанола / Б. Крайтон // Химия и бизнес. – 2006. – Т.78. – № 6. – с. 42-45.
9. Афанасьев С.В., Махлай С.В. Карбамидоформальдегидный концентрат: Технология. Переработка. Монография. – Самара: изд-во СНЦ РАН, 2012. 298 с.
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. Дзисько, В. А. Основы методов приготовления катализаторов / В. А. Дзисько. – Новосибирск.: Наука, 1983. – 263 с.
12. 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.
13. Научные основы приготовления катализаторов. Творческое наследие и дальнейшее развитие работ профессора И.П. Кирилова: монография / под ред. А. П. Ильина. – Иваново: ФГБОУ ВО Иван. гос. хим.-технол. ун-т, 2008. – 156 с.
14. Криворучко, О. П. Развитие теории кристаллизации малорастворимых гидроксидов и ее применение в научных основах приготовления катализаторов / О. П. Криворучко, Р. А. Буянов // Материалы Всесоюзной школы по катализаторам: ч. 3. – Новосибирск. – 1981. – с. 122.
15. Marshal, D. J. Hydrothermal synthesis of iron molybdates / D. J. Marshall // Bell Telephone Laboratorie. – 1966. – p. 294-295.
16. Кулебакин, В. Г. Активация вскрытия минерального сырья / В. Г. Кулебакин. – Новосибирск: Наука, 1999. – 264 с.
17. Основы технологии нефтехимического синтеза. А.И. Динцес. Л.А. Потоловский Основы технологии нефтехимического синтеза [Текст] / под ред. проф. А.И. Динцеса и проф. Л.А. Потоловского. - М.: Гостоптехиздат, 1960. - 852 с.
18. Катализ в кипящем слое. Под ред. проф. Мухленова И.П. Изд-во «Химия», Л., 1971, 312 с
19. Технология катализаторов / под ред. И. П. Мухленова. – Л.: Химия, 1989. – 272 с.
20. Taylor SH, Heneghan CS & Hutchings GJ (1998) Uranium oxide catalysts for VOCs. Industrial Catalysis News 3: 4-9.

21. Григорьева, Т. Ф. Механохимический синтез в металлических системах / Т. Ф. Григорьева. – Новосибирск: Параллель, 2003. – 311 с.
22. Galkin, A. A. Unusual approaches to the preparation of heterogeneous catalysts and supports using water in subcritical and supercritical states / A. A. Galkin // Kinetics and Catalysis. – 2001. – Vol. 42. – №. 2. – p. 154.
23. Болдырев, В. В. Фундаментальные основы механохимической активации / В. В. Болдырев. – Новосибирск: Изв. СО РАН, 2009. – 343 с.
24. В.В. Коробочкин, Е.П. Ковалевский // Материалы IV Российской конференции с участием стран СНГ «Научные основы приготовления катализаторов». – Стерлитамак. – 2000. – с. 144.
25. Романова, Р. Г. Использование электрохимических технологий для синтеза и модифицирования носителей и катализаторов / Р. Г. Романова, А. А. Ламберов, И. Х. Гибадуллин, И. Г. Шмелев, В. Ф. Сопин // Материалы IV Российской конференции с участием стран СНГ. Научные основы приготовления катализаторов. – Стерлитамак. – 2000. – с. 164.
26. Волжинский, А. И. Химические реакторы в примерах и задачах учебное пособие / А. И. Волжинский, Н. Н. Смирнов - Л.: Химия, -1986. -224с.
27. Уокер Дж. Ф. Формальдегид / Дж. Ф. Уокер. – Госхимздат, 1957. –606 с.
28. Варгафтик, В. Д. Справочник по теплофизическим свойствам жидкостей и газов / В. Д. Варгафтик. – М.: Наука, 1972. –720 с.
29. Бутов Г.М. Расчеты химических реакторов: Учебное пособие. / Г.М. Бутов, Г. Р. Гаджиев, К.Р. Саад. - Волгоград: ВолгГТУ, 2007.- 54 с.
30. Экологические свойства автомобильных эксплуатационных материалов/ГрушевскийА.И., КашураА.С., БлянкинштейнИ.М. и др. - Краснояр.: СФУ, 2015. - 220 с.