

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»

Институт химии и энергетики

(наименование института полностью)

Кафедра «Химическая технология и ресурсосбережение»

(наименование)

18.03.01 Химическая технология

(код и наименование направления подготовки, специальности)

Химическая технология органических и неорганических веществ

(направленность (профиль) / специализация)

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА (БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА)

На тему: «Оптимизация процесса получения формальдегида окислением метанола на ООО «Тольяттикаучук»

Студент

А.О. Морозов

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

к.х.н., доцент, И.В. Цветкова

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

Консультант

И.Ю. Усатова

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

Тольятти 2020

Аннотация

Данная дипломная работа посвящена оптимизации процесса получения формальдегида окислением метанола в ООО «Тольяттикаучук».

Выпускная работа состоит из пояснительной записки на 62 страницах, введения, включающего 4 рисунков, 13 таблиц, списка из 30 ссылок, включающего 2 иностранных источника, и графической части на 2 листах формата А1.

Целью работы является дать информацию об оптимизации процесса получения формальдегида из метанола. В работе затрагиваются следующие вопросы: исследование производства формальдегида на примере «Тольяттикаучук», а также анализ и выбор объекта для усовершенствования. В отдельной части работы подробно рассказывается о производстве формальдегида. Рассмотрен химизм процесса окислительной конверсии метанола, подробно рассмотрены механизм, кинетика и термодинамика протекаемых реакций, представлена подробная информация о промышленных методах получения формальдегида, выполнен анализ технологий получения формальдегида, рассмотрены и сопоставлены основные промышленные способы модернизации производства. Также был рассчитан материальный баланс и произведен конструктивный расчет подконтактного холодильного аппарата.

Данные результаты показывают, что выбранные нами изменения помогут увеличить объем формальдегида. В заключение я хотел бы подчеркнуть, что такая оптимизация процесса также поможет снизить затраты на электроэнергию.

ABSTRACT

This graduation work is devoted to the optimization of the process of obtaining formaldehyde by methanol oxidation in LLC Tolyattikauchuk.

The graduation work consists of an explanatory note on 62 pages, introduction, including 4 figures, 13 tables, the list of 30 references including 2 foreign sources, and the graphic part on 2 A1 sheets.

The aim of the work is to give some information about the optimization of the technological process of obtaining formaldehyde by methanol oxidation.

The work touches upon: a research of formaldehyde production through the example of «Tolyattikauchuk», as well as analysis and selection of the object for improvement. The special part of the project gives details about the production of formaldehyde. The chemistry of the process of oxidative conversion of methanol is considered, the mechanism, kinetics and thermodynamics of the reactions are considered, detailed information about industrial methods for obtaining formaldehyde is provided, the analysis of technologies for obtaining formaldehyde is performed, the main industrial methods of production modernization are considered and compared. The material balance is also calculated and the constructive calculation of the chiller was made.

The results show clearly that the chosen changes will help increase the amount of formaldehyde. In conclusion, we would like to emphasize that this optimization of the process will also help reduce energy costs.

Содержание

Введение.....	5
1. Теоретическая часть.....	5
1.1 Промышленные методы получения формальдегида.....	6
1.1.1 Окислительная конверсия метанола.....	6
1.2 Анализ технологий получения формальдегида.....	19
1.3 Физико-химические основы процесса.....	23
1.3.1 Химическое свойство.....	23
1.3.1.2 Полимеризация.....	24
1.3.2 Термодинамика реакций.....	25
1.3.3 Кинетика и механизм процесса.....	26
1.4 Патентный поиск.....	31
2 Технологическая часть.....	35
2.1 Технические характеристики и анализ качества.....	35
2.1.1 Спецификация качества.....	35
2.1.2 Анализ.....	35
2.2 Характеристика сырья и готовой продукции.....	37
2.3 Описание технологического процесса.....	38
2.3.1 Описание технологической схемы.....	39
3 Расчетная часть.....	41
3.1 Материальный баланс реакционного узла.....	41
3.2 Тепловой баланс.....	42
3.2.1 Тепловой эффект реакции.....	42
3.2.2 Физическое тепло реагентов.....	43
3.2.4 Тепловой и энергетический баланс.....	44
3.3 Расчет кожухотрубчатого холодильника.....	44
4 Аналитический контроль производства.....	50
5 Безопасность и экологичность производства.....	52
5.1 Хранение и транспортировка.....	53
Заключение.....	55
Список и используемых источников.....	57

Введение

Производство формальдегида хорошо развивается не только в нашей стране, но и по всему миру. В наши дни формальдегид широко используют в промышленности, но также данный альдегид является токсичным и опасным для здоровья человека.

Формальдегид является основным сырьем для производства химикатов, таких как меламин, карбаминоформальдегид и фенольные смолы. Также формальдегид используют в производстве амидоформальдегидных смол, которые в свою очередь используют в производстве таких материалов как: ДВП, древесные стружечные плиты, карбамидные пластики (например. Стеклоткани), пластмассы, а также других композиционных материалов, клеев, лаков, материалов для шлифования и т. д. Формальдегид применяют в производстве 2-метилбута-1,3-диена, триметилпропана, пентаэритрита, полиацетальных смол, этиола, уротропина, дифенилметанизоцианата (MDI) и несколько других химических веществ [1].

Сегодня существует два основных способа получения формальдегида в промышленных масштабах: окисление-дегидрирование с использованием серебряного катализатора, включающее либо полную, либо неполную конверсию метанола; и прямое окисление метанола в формальдегид с использованием металлооксидных катализаторов (процесс Формокса) [1].

В 2013 году в Российской Федерации было произведено 636,601 тыс. тонн формальдегида.

Цель работы заключается в оптимизации процесса получения формальдегида окислением метанола.

Задачи данной работы:

- 1) Изучить технологию процесса получения формальдегида из метанола.
- 2) Провести патентный поиск по применяемым катализаторам процесса.
- 3) Провести расчет материального и теплового баланса.
- 4) Провести расчет подконтактного холодильника.

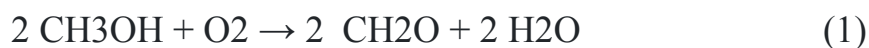
1. Теоретическая часть

1.1 Промышленные методы получения формальдегида

1.1.1 Окислительная конверсия метанола.

1.1.1.1 Получение формальдегида на металлооксидных катализаторах.

Этот процесс, выполненный при температуре реактора от 250 до 500 градусов Цельсия, эффективно окисляет метанол, превращая его на 98 процентов или более [2].



Поэтому у требуется меньше метанола для достижения лучших результатов по сравнению с теми, которые используются в процессе серебряного катализатора. Это выгодно, потому что сырье является основной входной стоимостью в производстве формальдегида. В этом процессе производства формальдегида исходная смесь содержит низкие количества метанола по сравнению с паром и воздухом, сохраняя его ниже взрывоопасного диапазона. Поскольку подавляющее большинство из них превращается в формальдегид, полученный раствор остается относительно чистым, с минимальными количествами окиси углерода, диметилового эфира, двуокиси углерода и побочных продуктов муравьиной кислоты [2].

Испаренный метанол, воздух (а иногда и хвостовые газы предыдущих циклов) пропускают через железооксидный катализатор внутри реактора. Передаточная жидкость захватывает тепло, выделяющееся при превращении кислорода и метанола в формальдегид. Тепло преобразуется в пар, который может быть использован для других целей завода, таких как нагрев смолы, если она производится в том же месте. Газы, в том числе формальдегид, перемещаются в абсорбционную камеру, где он конденсируется в водный

раствор в воде, которая подается в камеру. После того как анионообмен снижает содержание муравьиной кислоты в растворе, полученный продукт может содержать до 55% формальдегида по массе, в зависимости от количества воды, вводимой в абсорбционную камеру [2].

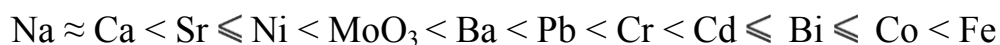
Используя оксид металла, спиртовая конверсия меняется:



Обратной последовательностью является селективность формальдегида:



Для молибдатов металлов показатели меняются в рядах



Катализаторы, что содержат в избытке количество оксида молибдена обладают большой активностью (мольная доля 10% и более). Наблюдаются следующие последовательности:

по активности



по селективности

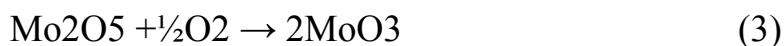


В настоящее время применяют катализаторы, что хранят смесь оксидов Fe (III) и Mo (VI) MoO_3 с атомным соотношением Mo к Fe от 1, 7 до 2, 5.

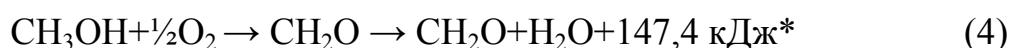
Прошедшие разработки относятся исследования катализатора, а именно $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$. Рассматривая наружный верхний слой (Низкоэнергетического ионного рассеяния (LEIS)), показывает, что молибдаты, что хранят катализаторы, обладают поверхностный монослой вида MoO_x , на их плоскости CH_3OH и CH_3O представлены способом ИК- спектроскопии. Усовершенствование каталитических характеристик происходит ионами $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ катализаторов в присутствии лишней доли MoO_3 , вследствие поверхности монослоя MoO_x . Объединяя промежуду собой старение и состав, предполагается источник аморфной структуры на поверхности. В дополнение к характеристике, химическая активность представляется главным инструментом в обеспечении доказательств выделения MO. Из расчета на Fe_2O_3 приходит крайне неизбирательным катализатором для окисления спирта, извлечения формиата, как промежуточного вещества, основному к формированию CO_2 , за счет целого сгорания. Но, при низких нагрузках MO (всего 0, 25 имеющихся монослоев), оксид железа различается значительной избирательностью ради идентификации CO и H_2CO в реакции. Модифицирование селективности воспроизводит доминирование MO на поверхности. Это доказано по анализу TPD (температурная запрограммированная десорбция). TPD спирта в системе MoO_3 и $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ очень похожи, хоть и есть ничтожная разница в касательстве изготовления формальдегида благодаря различиям энергии данных двух материалов. Выводом этого представляется заключение последнего слоя данных материалов, поверхность, что обеспечена MO. MO был подключен в

комплекс, дабы находиться доминирующим в плоскости железных катализаторов в основании молибдатов, имеющих в функциональной и селективной формах, молибдена (VI). При всем при этом степень окисления представляется главным значением для подходящей производительности катализатора. Доказательство вытекает из экспериментов, проведенных для нахождения деятельности иных основных окислителей MO, как MO (VI). В процессе реакции активный молибден (VI) живет в виде восстановленного MO (IV), что возможно также просто использовать в газовой фазе, когда кислород опять окисляется до молибдена (VI). Определение точной конформации активного центра, но, остается незаконченной [4].

«На оксидных катализаторах окисление спирта протекает по окислительно – восстановительному механизму:



или



Этим, в основе превращения спирта на окисном контакте, как и на серебре, лежит реакция окислительного дегидрирования спирта. Реально, одной второстепенной реакцией этого процесса приходит последующее окисление образовавшегося формальдегида» [5].

«Лимитирующая стадия приходит взаимодействие спирта с поверхностным кислородом, фактически главной химический акт. Образующаяся вода проявляет тормозящее воздействие на обе реакции. Кроме этого, спирт задерживает окисление формальдегида до оксида углерода и воды. Хотя оксидные катализаторы существенно меньше чувствительны к примесям, чем серебряный и его аналоги. Из сопоставления

уравнений для констант скоростей k_1 и k_2 видно, что энергии активации главной реакции более, чем в пятикратно превосходит подходящий коэффициент побочной реакции и, следовательно, выход формальдегида вынужден подняться при возрастании температуры. Но было доказано, что при температуре больше $400\text{ }^\circ\text{C}$ катализатор утрачивает активность из-за уноса относительно летучих продуктов оксидов молибдена, состав данных летучих соединений может выражен формулами $\text{MoO}_2(\text{OCH}_3)_2$, $\text{MoO}_2(\text{OH})\text{OCH}_3$, $\text{MoO}_2(\text{OH})$ и т. д. В том же духе при дальнейшем увеличении температуры процесса существенны утечки формальдегида благодаря его термического распада. Оттого температура поддерживается в уровне $390\text{ }^\circ\text{C}$. Стабильность катализатора можно повысить через использование разных добавок. Как полагается из сопоставления приведенных данных, использование оксидного катализатора позволяет получать формалин с содержанием метанола не больше $0,6\%$ и, что очень важно, с крайне невысоким содержанием муравьиной кислоты (менее $0,02\%$)» [5].

1.1.1.2 Процесс – формокс

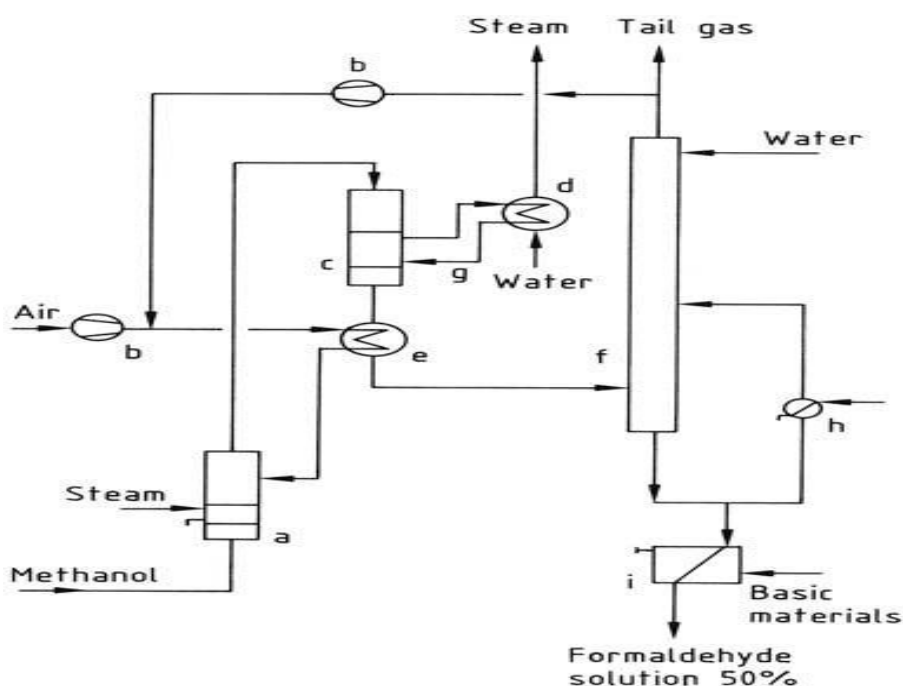
В процессе Формокса оксид металла (например, оксид железа, молибдена или ванадия) используется в качестве катализатора для превращения метанола в формальдегид. Многие такие процессы были запатентованы с 1921 года. Обычно оксидная смесь имеет атомное соотношение $\text{Mo}:\text{Fe}$ 1,5-2,0, также присутствуют небольшие количества V_2O_5 , CuO , Cr_2O_3 , CoO и P_2O_5 . Особые условия предписываются как для самого процесса, так и для активации гекатализатора.

В диапазоне температур $270 - 400\text{ }^\circ\text{C}$ конверсия при атмосферном давлении практически завершена. Однако конверсия зависит от температуры, поскольку при температуре $>470\text{ }^\circ\text{C}$ побочные реакции значительно возрастают.

Окисление метанола ингибируется водяным паром. Кинетическое исследование описывает скорость реакции с формальдегидом по степенному

закону кинетической скорости выражения формы. Эта скорость не зависит от парциального давления формальдегида. Измеренная энергия активации составляет 98 6 кДж / моль [6].

Как показано на рис. 1, подача метанола подается в испаритель с паровым нагревом.



а) испаритель; Б) воздуходувка; в) реактор; г) котел; д) теплообменник; е) колонна поглощения формальдегида; ж) система циркуляции теплоносителя; з) охладитель; и) Анионообменная установка

Рисунок 1 – Блок-схема производства формальдегида методом Формокс-процесс

Вдуваемый воздух и рециркулированный отходящий газ из абсорбционной колонны смешиваются и при необходимости предварительно нагреваются с помощью потока продукта в теплообменнике перед подачей в испаритель. Газообразная подача проходит через заполненные катализатором трубы в теплообменном реакторе. Типичный реактор для этого процесса-

ракушка с радиометром ок. 2,5 м, который содержит трубы длиной всего 1,0-1,5 м. Высококипящее теплоносительное масло циркулирует вне трубок и отводит тепло реакции от катализатора в трубках. В этом процессе используется избыточный воздух, а температура регулируется изотермически до значения са. 340 С; пар одновременно генерируется в котле. Воздушно-метанольная подача должна быть горючей смесью, но если содержание кислорода снижается до ок. 10 мол.% при частичной замене воздуха хвостовым газом из абсорбционной башни содержание метанола в сырье может быть увеличено без образования взрывоопасной смеси [6]. После выхода из реактора газы охлаждаются до 110 ° С в теплообменном аппарате и пропускаются в нижнюю часть колонны абсорбера. Концентрация формальдегида регулируется путем регулирования количества технологической воды, добавляемой в верхнюю часть колонны. Продукт удаляется из системы циркуляции с водяным охлаждением в нижней части абсорбционной колонны и подается через анионообменную установку для снижения содержания муравьиной кислоты. Конечный продукт содержит до 55 мас.% формальдегида и 0,5-1,5 мас. % метанола. Результирующая конверсия метанола колеблется в пределах 95-99 моль% и зависит от селективности, активности и температуры пятна катализатора, причем на последнюю влияют скорость теплопередачи и пропускная способность. Общий выход растений составляет 88-91 моль%.

Хорошо известные процессы с использованием метода Формокса были разработаны Perstorp / Reichhold (Швеция, США, Великобритания), Lummus (США), Montecatini (Италия) и Hiag/Lurgi (Австрия) [6].

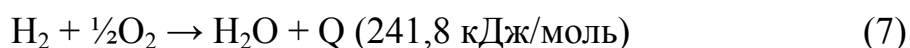
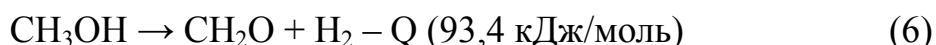
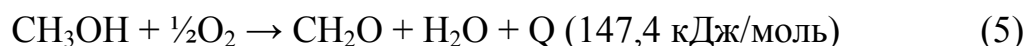
Хвостовой газ не горит сам по себе, потому что он состоит в основном из N_2 , O_2 и CO_2 с большим процентом горючих компонентов, таких как диметиловый эфир, монооксид углерода, метанол и формальдегид. Сжигание хвостового газа Формокса с целью получения пара экономически не оправдано. Были разработаны два альтернативных метода сокращения

выбросов в атмосферу. Отходящий газ можно сжигать либо с дополнительным топливом при температуре 700-900 ° С, либо в каталитическом мусоросжигателе при температуре 450-550 ° С. Однако последняя система использует теплообменник и является термически самодостаточной только в том случае, если предусмотрено дополнительное топливо для пуска и если используется ненормальное соотношение кислород: горючие компоненты[6].

1.1.1.3 Получение формальдегида на серебряном катализаторе

Катализатором в этом способе в первую очередь является серебро, нанесенное на пассивный носитель (пемза). В пределах 80 – 150 мм располагается высота катализатора и обусловлен содержания серебра на носителе и величины гранул.

Данный метод представлен парофазным окислением спирта кислородом воздуха в адиабатном реакторе с последующим поглощением водой продуктов реакции. Температура приблизительно - 600°C. В процесс подается спирто-водно-воздушная смесь состава выше верхнего предела взрываемости (36, 4% объемные доли) по химическому уравнению окисления спирта в формальдегид:



Побочные реакции сокращают выход формальдегида. Увеличиваются затраты спирта. В среднем выход формальдегида достигает 80–85%, при степени конверсии спирта 85–90%. Получаемый формалинсодержит около 10 % спирта.

В патенте 5401884 США показан порядок извлечения формальдегида из

спирта на серебряносодержащем катализаторе, где используемым окислительным газом представляется оксид азота (I) исключительно. У этих процессов есть недостатки. Они не имеют возможности соотноситься посредством того, что касается к выходу, не предполагают последующих усовершенствований к качеству отходящего газа и содержания остаточного спирта или оформление изготовления лишь с применением сложного оборудования. Проблемой этого процесса представляется создание улучшенного способа, что способствует увеличению селективности и выхода не воздействует на активность катализатора. Предоставленная проблема решается через метод извлечения формальдегида путем окислительного дегидрирования спирта в газовой фазе на Ag - катализаторах при кислородсодержащем газе, который включает от 1 до 50% по объему оксида диоксида азота. В соответствии с изобретением применяется смесь, имеющая от 99 до 50 об. % воздуха и от 1 до 50 об. %, предпочтительно от 7 до 25 об. % N_2O . Количество N_2O должно выбираться таким образом, чтобы молярное соотношение среди метанолом и N_2O находилось в интервале от 55: 1 до 3, 5: 1, предпочтительнее от 7: 1 до 4, 5: 1.

N_2O является ненужным побочным продуктом из ряда промышленных процессов, например, смотря на синтез адипиновой кислоты либо гидроксилamina, откуда он обязан быть удален. Предоставленное нововведение даёт преимущество на специфическое применение N_2O в промышленном масштабе.

По причинам технологическим рекомендуется подавать N_2O в смесь начальных веществ в виде смеси с азотом. Начальные вещества пускают известным методом сквозь спокойный слой серебряного катализатора, который поставлен в вертикальном трубчатом реакторе. Катализатор преимущественно включает кристаллы серебра с масштабом частей от 0, 1 до 3 мм, в частности от 0, 2 до 2, 5 мм. Катализатор с неподвижной оболочкой

может располагать многослойную структуру, через расположения кристаллов серебра в слоях многообразного размера частиц. Каталитический слой обладает многослойную структуру. Начальная смесь пара спирта, кислородсодержащего газа, N₂O и, если используется, пассивный газ пропускают сквозь трубчатый реактор сверху вниз.

Одностадийный процесс в противном случае прокладывается уже известным образом, а именно пропуском начальной смеси сквозь неподвижный слой катализатора при температуре с 550 до 750 °С, в частности от 660 до 700 °С. Процесс проводят постоянно при давлении от 0, 5 до 3 бар, в частности, от 1 до 1, 5 бар. Время пребывания в зоне катализатора является от 0, 001 до 1 секунды, особенно от 0, 002 до 0, 1 секунды. Газы в ходе реакции, выходящие из зоны катализатора, охлаждают в движение короткого времени, например, до температуры ниже 350 ° С. Холодную газовую смесь уместно подавать в адсорбционную колонну, в которой из газовой смеси формальдегид смывается с помощью воды. Данный способ извлечения формальдегида располагает высокие выходы, высокую селективность и высокую степень конверсии [6].

В данном методе присутствуют некоторые отрицательные факты, которые показывают, что реакции на серебряном катализаторе менее эффективны, чем процессы окисления железа.

Выполненная при температуре реактора 600 градусов Цельсия и выше, реакция серебряного катализатора менее эффективна, чем процесс окисления железа. Это происходит потому, что в то время как оксид железа преобразует почти весь метанол в соответствии со стехиометрией, отмеченной выше ($2 \text{CH}_3\text{OH} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{CH}_2\text{O} + 2 \text{H}_2\text{O}$), процесс серебра преобразует часть метанола через реакцию дегидрирования:



В отличие от процесса производства формальдегида, который предназначен для преобразования почти всего метанола, процесс получения серебра проводится с более высокой концентрацией метанола, который потребляет почти весь кислород. Производственные установки, использующие серебряные катализаторы, используют один из двух подпроцессов:

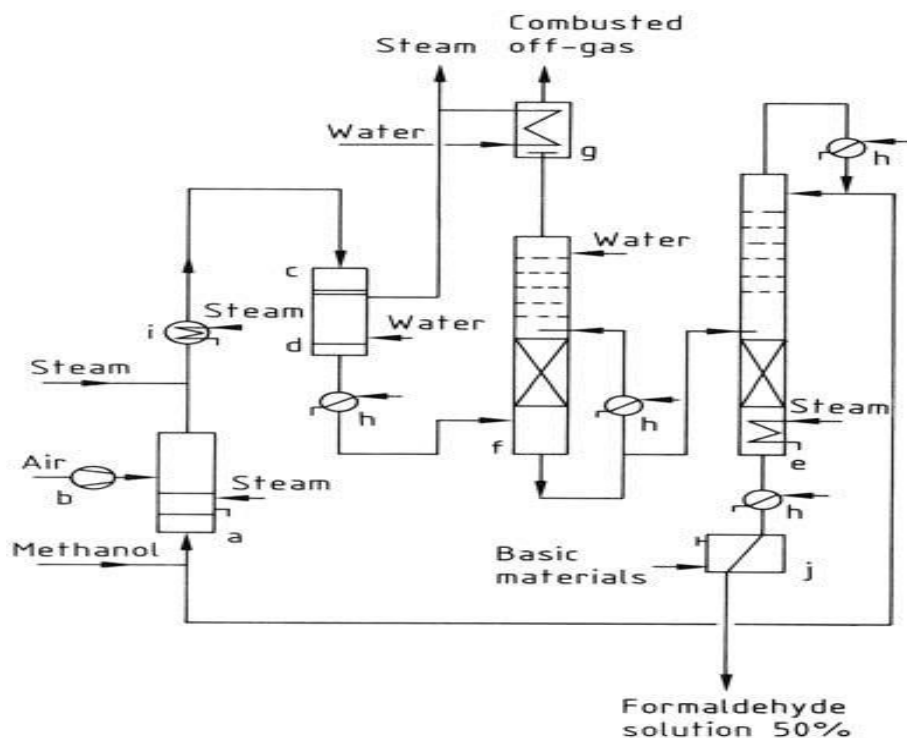
Полная конверсия метанола

Нагрев исходного сырья примерно до 700 градусов Цельсия увеличивает скорость и равновесие эндотермической реакции дегидрирования в достаточной степени, чтобы преобразовать 97% до 98% метанола. После охлаждения для прекращения нежелательных побочных реакций парообразная смесь поступает в абсорбционную колонну, которая элюирует формальдегид до 40-55% по массе формальдегида с небольшим количеством водного метанола и муравьиной кислоты (образующейся из избытка кислорода, присутствующего при производстве формальдегида).

Неполная конверсия и рекуперация дистиллята.

Исходное сырье нагревается примерно до 630 градусов Цельсия, чтобы свести к минимуму нежелательные вторичные реакции. Производство формальдегида потребляет весь кислород, но метанол превращается только на 77-87%. Опять же, газы охлаждаются и направляются в абсорбционную колонну. Водный продукт содержит около 42 процентов формальдегида по весу. Поскольку раствор может содержать 20% или более неконвертированного метанола, его перемещают в дистилляционную колонну, чтобы удалить этот непрореагировавший газ для повторного использования в процессе. Очищенный раствор может быть дополнительно обработан для снижения содержания муравьиной кислоты и увеличения концентрации формальдегида до 55% по массе и выхода более 90%.

Некоторые производители устанавливают второй катализатор для преобразования большего количества метанола, избегая утечки и устраняя необходимость в дистилляции и рециркуляции. [7].



- а) испаритель; б) воздуходувка; в) реактор; г) котел; д) Ректификационная колонна; е) абсорбционная колонна; г) парогенератор; з) охладитель; и) пароперегреватель; к) Анионообменный агрегат.

Рисунок 2 – Блок-схема производства формальдегида с рекуперацией метанола методом дистилляции

Пар, подвергнутый непрямому перегреву, а затем подаваемый в реактор. Реакционная смесь содержит избыток метанола и пара и очень похожа на ту, что используется в процессе BASF (ср. Раздел 4.1.1). Пар проходит через неглубокий слой катализатора из кристаллов серебра или через слои серебряной сетки. Конверсия является неполной, и реакция протекает при температуре 590-650 ° С, причем нежелательные вторичные реакции подавляются этой сравнительно низкой температурой. Сразу же

после выхода из слоя катализатора реакционные газы косвенно охлаждаются водой, образуя тем самым пар. Оставшаяся теплота реакции затем удаляется из газа в охладителе и подается на дно колонны поглощения формальдегида. В водоохлаждаемой части колонны основная масса метанола, воды и формальдегида отделяется. В верхней части колонны все конденсируемые части оставшегося формальдегида и метанола вымываются из хвостового газа противотоком при контакте с технологической водой. 42 мас. % раствор формальдегида из нижней части абсорбционной колонны подается в дистилляционную колонну, оборудованную паровым теплообменником и обратным холодильником. Метанол извлекается в верхней части колонны и рециркулируется в нижнюю часть испарителя. Продукт, содержащий до 55 мас.% формальдегида и менее 1 мас. % метанола, отбирают со дна дистилляционной колонны и охлаждают. Затем раствор формальдегида обычно подают в анионообменную установку для снижения содержания в ней муравьиной кислоты до заданного уровня менее 50 мг/кг.

Если в продукте требуется 50 – 55 мас.% формальдегида и не более 1,5 мас.% метанола, то добавление пара ограничено и в процессе используется большой избыток метанола. Соотношение дистиллированного переработанного метанола к свежему метанолу тогда лежит в диапазоне 0,25-0,5. Если требуется разбавленный продукт, содержащий 40-44 мас.% формальдегида, то энергоемкая дистилляция метанола может быть уменьшена, что приведет к экономии пара и энергии, а также к снижению капитальных затрат. Отходящий газ из абсорбционной колонны имеет состав, аналогичный описанному для процесса BASF (в разделе 4.1.1). Отходящий газ либо выбрасывается в атмосферу, либо сжигается с образованием пара, что позволяет избежать экологических проблем, вызванных остаточным формальдегидом. В качестве альтернативы хвостовой газ из верхней части абсорбера может быть переработан в реактор. Этот инертный газ, с

дополнительным паром, может уменьшить избыток метанола, необходимого в питании реактора, следовательно, обеспечивая более концентрированный продукт с меньшими затратами на дистилляцию. Выход процесса составляет 91-92 моль%.

В технологических вариациях для увеличения неполной конверсии метанола используют двухступенчатые системы окисления [7]. Сначала метанол частично превращается в формальдегид, используя серебряный катализатор при сравнительно низкой температуре (например, 600 ° C). Реакционные газы затем охлаждают и добавляют избыточный воздух для преобразования оставшегося метанола на второй стадии с использованием либо оксида металла (ср. Раздел 4.2) или еще один слой серебра в качестве катализатора.

Растворы формальдегида в метаноле с относительно низким содержанием воды могут быть получены непосредственно путем окисления и абсорбции метанола в метаноле [7]. Безводные спиртовые растворы формальдегида или спиртовые растворы формальдегида с низким содержанием воды могут быть получены путем смешивания высококонцентрированного раствора формальдегида с твердым спиртом (ROH) и дистиллирования спиртово – водной смеси с низким содержанием формальдегида. Формальдегид встречается в нужных растворах в виде полуацеталей $RO(CH_2O)_nH$.

1.2 Анализ технологий получения формальдегида

«Естественно возникает вопрос о технико – экономическом сопоставлении двух рассмотренных фундаментальных вариантов окислительной конверсии спирта – на металлических (серебряных) и оксидных (железомолибденовых) катализаторах [7]. Сравнение двух

способов является непростой проблемой, нужно учитывать не столько цены на начальные вещества, но также энергетические расходы на производство требуемые ради необходимого обеспечения качества продукта. Еще важно обдумывать такие моменты как то, что не стабилизированный спиртом формалин бесспорно обязан двигаться сразу на переработку. Ключевые положительные и отрицательные стороны предоставленных двух способов приведены в таблице №1. В свой черед все технологии, эти два способа имеют свои превосходства и недостатки. При сопоставлении как достоинств, аналогично недостатков предоставленных способов есть вероятность кардинально убрать недостатки, если установить в реакторе комбинированную порядок из двух катализаторов. Например, метанола – воздушную смесь можно сосредоточить первоначально сквозь серебряный катализатор, а после на оксидный. Этот метод может обеспечить абсолютно полную степень превращения метанола и значение селективности по формальдегиду 90%, возрастает его содержание в отступающих газах до 18%. Но на практике этот процесс реализовать трудно, так существует серьезный перепад температуры более 400 °С среди двумя секциями, что трудно реализуется в одном реакторном блоке. Еще имеется огромное отличие в загрузке катализатора на различные секции, отличие по объемам загружаемого катализатора на первую секцию превышает в 25 раз».

Мы уже отмечали, что процесс получения формальдегида из оксида железа является более эффективным методом получения формальдегида из метанола. Однако установки, использующие процесс серебряного катализатора, могут иметь более низкие эксплуатационные расходы, помимо затрат на сырье. Поэтому, если можно получить дешевый источник метанола, серебро может быть лучшим вариантом, особенно для небольших операций. Существует несколько других переменных, участвующих в принятии решения о том, какой процесс производства формальдегида следует использовать.

Мощность завода-маломощные формальдегидные производственные мощности – до 5000 тонн в год производство формалина, вероятно, будет более экономичным при использовании менее технического серебряного процесса. Более крупные установки мощностью до 100 000 тонн в год лучше всего подходят для производства формальдегидных катализаторов из оксида металла, где добавленная мощность может помочь окупить более высокие капитальные затраты на технологию. Обратите внимание, что чрезмерно большие объемы газа, которые потребуются, делают неэффективными установки мощностью свыше 100 000 тонн в год. Рекомендуется, чтобы крупные операции разделяли производство между средними по размеру установками обработки оксидов металлов. Стоимость катализаторов - хотя они должны заменяться несколько раз в год, серебряные катализаторы в целом стоят меньше, чем железоксидные катализаторы, которые служат в течение года или более. Это происходит потому, что серебряные катализаторы могут быть полностью регенерированы, в то время как только молибден может быть восстановлен из катализаторов оксида железа [7].

Переработка хвостового газа-хвостовые газы в Серебряном процессе содержат около 20% водорода, что позволяет его сжигать, создавая пар и устраняя окись углерода и другие экологически вредные органические соединения. Хвостовой газ, образующийся в процессе окисления железа, не является горючим, так как содержание диметилового эфира, монооксида углерода, метанола и формальдегида слишком низкое. Для сжигания требуется каталитический серебра. Отрасли инсинератор или добавление топлива.

Производство пара-процесс окиси металла производит достаточно тепла пара, чтобы быть экспортированным из производственной установки для питания других процессов. Относительно более низкое производство пара в Серебряном процессе полностью расходуется при ректификации метанола – иногда даже этого недостаточно, и пар должен подаваться извне.

Для экспорта никогда не бывает лишнего пара.

Чистота продукта-каталитическое производство оксида металла обычно производит формальдегид, содержащий значительно меньше примесей, таких как муравьиная кислота, тяжелые металлы и непрореагировавший метанол, чем процесс получения промышленности все чаще требуют формальдегид с нулевым содержанием метанола в растворе и концентрированные (до 4:1 соотношение формальдегида к воде), стабилизированные мочевиной растворы. Эти продукты возможны только при использовании металлооксидных катализаторов в производстве формальдегида.

Таблица 1 – Сопоставление методов окислительной конверсии спирта

Метод	Преимущества	Недостатки
На Ag катализаторе	1. Высокая производительность агрегата 2. Лёгкая конструкция реакторного блока 3. Незначительная металлоёмкость и низкие энергетические расходы 4. Высокая выработка формалина	1. высокие расходы сырья 2. содержимое спирта в формалине около 8% 3. В формалине, не стабилизированном метанолом – увеличенное содержимое муравьиной кислоты 4. Дорогой катализатор серебросодержащий
На оксидном катализаторе	1. Небольшие затраты сырья 2. Невысокое содержание в товарном формалине малых количеств метанола и муравьиной кислоты	1. Увеличение затрат на расходы воздуха и энергии 2. Ограничения по размерам производства 3. Добавочные расходы на ремонт, проблемы при эксплуатации реактора 4. Высокая металлоёмкость 5. Незначительная производительность

1.3 Физико-химические основы процесса

Таблица 2 – Эффект от отравления формальдегидом от его концентрации

Эффект	Концентрация формальдегида, ppm
1	2
Отсутствие эффекта	0...0,05
Нейрофизиологические эффекты	0,05...1,5
Порог запаха	0,05...1,0
Порог раздражения в глазах, головная боль	0,01...2,0
Более сильное раздражение верхней части дыхательных путей, тошнота	0,1...25
Раздражение нижних отделов дыхательных путей, тошнота, рвота	5...30
Некроз слизистых оболочек, ларингоспазм, отек легких	50...100
Смерть	свыше 100

1.3.1 Химическое свойство

Формальдегид - один из наиболее реакционноспособных известных органических соединений и, таким образом, значительно отличается от своих высших гомологов и алифатических кетонов. В данной статье рассматриваются только наиболее важные из его разнообразных химических реакций [10].

1.3.1.1 Разложение.

При температуре 150°C формальдегид подвергается гетерогенному разложению с образованием в основном метанола и CO₂. Однако при температуре выше 350 ° C он имеет тенденцию разлагаться на CO и H₂. Такие металлы, как платина, медь, хром и алюминий, катализируют

образование метанола, метилформата, муравьиной кислоты, CO₂ и метана [10].

1.3.1.2 Полимеризация.

Безводный мономерный формальдегид не используется в коммерческих целях. Газообразный формальдегид медленно полимеризуется при температурах ниже 100 °С, причем полимеризация ускоряется следами полярных примесей, таких как кислота, щелочь или вода. Таким образом, в присутствии пара и следов других полярных соединений газ стабилен при 20 °С только при давлении 0,25-0,4 кПа или при концентрации до 0,4 об.% при 20 °С и атмосферное давление [10].

Мономерный формальдегид образует гидрат с водой; этот гидрат вступает в реакцию с дальнейшим формальдегидом с образованием полиоксиметиленов. Метанол или другие стабилизаторы, такие как гуанамины или алкиленбис (меламины, обычно добавляют в коммерческие водные растворы формальдегида (37-55 Мас.%) для ингибирования полимеризации.

1.3.1.3 Образование Смолы.

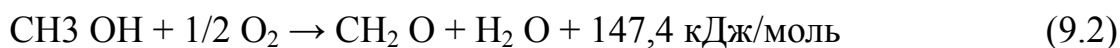
Формальдегид конденсируется с мочевиной, меламином, уретанами, цианамидом, ароматическими сульфаниламидами и аминами, а также фенолами, чтобы дать широкий спектр смол (Амино Смолы; Фенольные Смолы; Смолы Синтетические) [10].

1.3.1.4 Химизм процесса

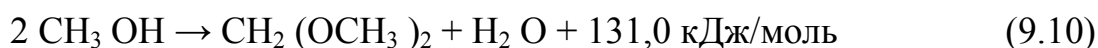
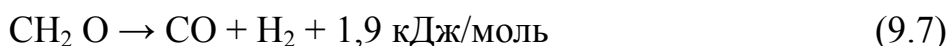
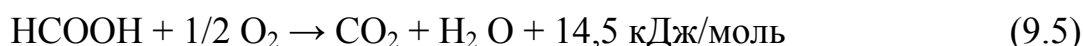
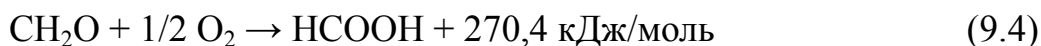
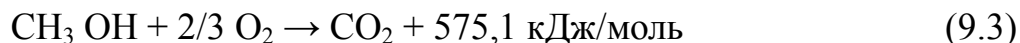
При прохождении метанола -воздушной смеси через слой катализатора "серебро в носителе" образуется формальдегид близ температуры в зоне 0: (550 - 600) °С близ работе в "мягком" режиме, (660 - 700)°С в "жестком" режиме [10].

Образование формальдегида идёт в результате синхронных реакций простого и окислительного дегидрирования метанола:





С данными реакциями также идут побочные превращения.



Реакции (9.3) и (9.4) считаются равновесными. Доля метанола израсходованного в реакции (9.4) находится в пределах 60 %, а остальное, по реакции (9.3).

Получение формальдегида из спирта идёт в результате контакта молекул спирта с кислородом, хемосорбированным на атомах серебра, т. е. активными центрами катализатора рассчитываются неглубокие окислы серебра.

Процесс получения формальдегида идёт как правило с выделением тепла, посредством которого удерживается достаточная температура в зоне о и баланс реакции дегидрирования сдвигается вправо. Побочные реакции снижают выход формальдегида и ставят состав выпускных газов (абгазов) [12].

1.3.2 Термодинамика реакций

Двумя основными реакциями, участвующими в производстве формальдегида в промышленных процессах, являются частичное окисление

метанола и дегидрирования метанола. Поэтому эти реакции будут исследованы термодинамически в данном разделе. Технические характеристики каждой реакции, включая энтальпию, энтропию, изменение свободной энергии Гиббса и коэффициенты равновесия при различных температурах, были исследованы с помощью программного обеспечения HSC Chemistry™ (Outotec Oyj, Эспоо, Финляндия).

Как видно, эта реакция перспективна с точки зрения термодинамики. Изменение энтальпии существенно не изменяется при изменении температуры. Высокие коэффициенты равновесия и сильно отрицательное изменение свободной энергии Гиббса показывают высокую возможность реакции. Отрицательное изменение свободной энергии Гиббса, которое уменьшается с ростом температуры, показывает, что увеличение температуры делает реакцию “ м-руды спонтанной” . Однако, рассматривая реакцию как экзотермическую, повышение температуры снижает коэффициент равновесия, основанный на принципе Ле Шателье.

В этой реакции метанол дегидрируется на поверхности катализатора. Повышение температуры явно говорит в пользу этой реакции. При низких температурах низкий коэффициент равновесия и высокая положительная свободная энергия Гиббса показывают, что реакция может не происходить в условиях окружающей среды. В интервале температур 1123.15– 1 173.15 к реакции становятся достаточно спонтанными. Однако отсутствие спонтанности не означает, что реакция не может иметь место. Как видно из таблицы 9, реакция дегидрирования метанола, по-видимому, возможна только при очень высоких температурах, но на самом деле эта реакция происходит при относительно низких температурах с помощью промышленных катализаторов.

1.3.3 Кинетика и механизм процесса

Что касается кинетики и механизма превращения метанола в формальдегид, то эти реакции будут рассмотрены в различных группах,

классифицированных по используемым катализаторам: оксидам меди, серебра и металлов. Потому что в классическом процессе получения формальдегида использовались серебряные или медные катализаторы, во-первых, Кинетика и механизм действия будут рассмотрены связанные с реакциями этой группы, а затем широко изучены каталитические реакции оксида металла для получения формальдегида.

Формальдегид впервые был получен промышленным путем каталитического частичного окисления метанола воздухом над неподдерживаемым медным катализатором при атмосферном давлении. Позже медь была заменена серебром из-за более высокого выхода при использовании последнего в качестве катализатора (43-47% выход получен при использовании меди и 67% при использовании серебра) (Trillat, Roeda). Серебро также более избирательно относится к образованию формальдегида по сравнению с медью (Thomas). Детальное исследование кинетики и механизма окисления метанола на поверхности меди методом спектроскопии внезапного разложения было проведено Wachs и Madix. Для различения атома водорода на гидроксильной группе и метильной группы для механистического исследования был использован дейтерийзамещенный метанол (CH_3OD). Согласно этому исследованию, хемосорбция метанола на поверхности бескислородной меди была ниже по сравнению с поверхностью предварительно окисленной меди. Метанол окислялся при адсорбции с образованием метоксида и оксида дейтерия. Адсорбция происходит при 180 К на поверхности и образуется метоксид, который затем разлагается с образованием формальдегида и водорода при 365 К. параллельно, но в меньшей степени, часть хемосорбированного метанола окисляется с образованием формиата, который в свою очередь разлагается на углекислый газ и водород. Количество адсорбированного метанола увеличивается по мере увеличения экспозиции кислорода в результате взаимодействия гидроксильной группы метанола и поверхностного атома кислорода. В обоих случаях на поверхности катализатора образуются метоксид и оксид дейтерия.

Однако, в отличие от меди, адсорбированный оксид дейтерия и кислород на поверхности серебра десорбируются в конечном итоге за счет более слабого связывания по сравнению с медью. Основываясь на работах Вахса и Мадикса, механизм окисления метанола над медью и серебром существенно не отличается. Однако, учитывая различную активность этих катализаторов, достигается разная селективность для каждого материала. Поверхность серебра более активна для разложения промежуточных продуктов по сравнению с медью. Реакция, протекающая между метоксидом и формальдегидом с образованием метилформиата наблюдалась на поверхности серебра, но не на меди. Это связано с более высокой активностью серебра при разложении адсорбированного метоксида до формальдегида, а, следовательно, формальдегид образуется при более низкой температуре подложки, что увеличивает время пребывания формальдегида на поверхности серебра.

Исследование, проведенное Фрэнсисом и др. по окислению метанола на оксигенированной поверхности меди, подтвердили результаты, достигнутые ранее (Leiblsleetal), что Кинетика этой реакции зависит от начального воздействия кислорода на поверхность меди и температуры поверхности. При низких температурах (150 – 350 К) метанол вступает в реакцию с адсорбированным кислородом в соотношении 2: 1 с образованием адсорбированных метоксильных форм на основе следующей реакции:



Считается, что предварительное окисление необходимо для активации поверхности катализатора. Однако чрезмерное воздействие кислорода на катализатор может привести к отравлению активных центров и снижению активности катализатора. Исследователи предположили, что поскольку комбинация двух участков необходима для высокой реакционной способности, перегрузка катализатора поверхностным кислородом может

привести к отключению участков $\text{Cu } 0$ и, следовательно, к снижению активности катализатора.

Влияние кислорода на активацию серебряного катализатора в реакции окисления метанола было исследовано многими исследователями. На основе исследования, проведенного Schlögl et al., можно обнаружить три типа взаимодействия кислорода и серебра: диссоциативная хемосорбция молекулярного кислорода приводит к образованию атомарных форм кислорода, адсорбированных на поверхности серебра и серебра. Этот вид упоминается как $\text{O } \alpha$, и он участвует в механизме окисления метанола и десорбции кислорода, предложенном Wachs и Madix.

Атомарный вид кислорода, обозначаемый как $\text{O } \beta$, растворяется в объеме серебра и не участвует непосредственно в реакции окисления. Исследование серебра при температурах около 900 К показывает, что атомарный кислород отделяется от объемного катализатора к поверхности путем интерстициальной диффузии с образованием атомарных форм кислорода, упомянутых как $\text{O } \gamma$. Среди исследователей существует общее мнение, что $\text{O } \beta$ не участвует непосредственно в реакции окисления. Однако существует дискуссия о влиянии $\text{O } \alpha$ и $\text{O } \gamma$ на механизм этой реакции. Некоторые исследователи утверждают, что $\text{O } \gamma$, вероятно, является активным агентом при окислительном дегидрировании метанола, поскольку $\text{O } \alpha$ десорбируется при 600 К и не может быть доминирующим видом на поверхности катализатора для окисления метанола при 900 К (Bao et al.). На основе Wachs и Madix, Andreasen et al. утверждали, что присутствие $\text{O } \alpha$ может оправдать процесс синтеза промышленного формальдегида, а $\text{O } \gamma$ не обязательно участвует в нем, и что вывод Schlögl group о ведущей роли $\text{O } \gamma$ справедлив только в сверхвысоком вакууме, в котором они проводили свои исследования. Согласно исследованию, проведенному Waterhouse et al., население каждого атомарного вида кислорода зависит от температуры и структуры серебряного катализатора. Они заявили, что при низких температурах доминирует вид $\text{O } \alpha$, тогда как в промышленных условиях

эксплуатации $O \gamma$ играет ведущую роль и приводит процесс к реакции окислительного дегидрирования. В Вейн и соавт. использовали метод временного анализа продуктов и импульсный эксперимент для исследования механизма окислительного гидрирования метанола на серебряном катализаторе. Основываясь на их выводах, при температурах выше 550 к $O \gamma$ обеспечивает высокоселективную окислительную реакцию гидрирования с образованием формальдегида, где при более низких температурах $O \alpha$ играет важную роль в неселективном окислении метанола при высоком покрытии поверхности. Однако, согласно их исследованиям, низкий охват $O \alpha$ может значительно улучшить селективность.

Некоторые исследователи исследовали влияние различных условий эксплуатации на окисление метанола и получение формальдегида с использованием серебряного катализатора. По результатам исследования, проведенного С АО и Гавриилидисом, при повышении температуры реактора с 500 до 620 к увеличивается скорость производства углекислого газа и снижается селективность формальдегида. Это согласуется с результатами, достигнутыми Van Veen et al. (2002), поскольку они указали на сильную роль $O \alpha$ в производстве углекислого газа и низкую селективность по отношению к формальдегиду, что не похоже на роль $O \gamma$. По мере того как температура реактора превышает 620 к, селективность формальдегида увеличивается, а концентрация углекислого газа уменьшается, что доказывает роль $O \gamma$, как указано в результатах Van Veen et al.. Концентрация кислорода в газовой фазе была еще одним аспектом, который был исследован

С АО и Гавриилидис. По мере того как концентрация кислорода увеличивалась с 1,6 до 3,68 об.%, концентрация углекислого газа и конверсия метанола увеличивались, а селективность формальдегида снижалась.

Цянь и др. исследовали влияние температуры на процесс окисления метанола и выход формальдегида. Выход формальдегида постепенно увеличивался, пока не достиг своего максимума при 923 к. при более высоких температурах выход формальдегида снижался, что сопровождалось

увеличением выхода монооксида углерода и водорода, что свидетельствовало о разложении формальдегида. Они также исследовали влияние времени пребывания на конверсию метанола и селективность формальдегида, которые показали, что в диапазоне времени пребывания 0,06 – 0,45 с конверсия метанола увеличивается, а селективность формальдегида снижается при более высоких временах пребывания. Влияние водяного пара было также количественно оценено путем увеличения молярного отношения H_2O / CH_3OH с 0 до 2. В то время как конверсия метанола постоянно увеличивалась при соотношении воды к метанолу, селективность формальдегида достигала своего максимума примерно при молярном соотношении 0,75.

Хотя во многих исследованиях обсуждалась Кинетика, механизм и оптимальные условия работы реакции окисления на медных и серебряных катализаторах, частичное окисление метанола на оксидах металлов привлекло больше внимания.

1.4 Патентный поиск

Для определения технического уровня разрабатываемой темы был проведен патентный поиск по Интернету. Данная тема согласно международной патентной классификации (МПК) индексируется по следующим классам: C07 C 47/04, C07 C 45/00, C07 C 47/052. Целью поиска является нахождение наиболее эффективного способа получения муравьиного альдегида. Список найденных патентов представлен в таблице №3. В таблице № 4 указана краткая характеристика выбранного решения.

Таблица 3 – Список изобретений, относящихся к исследуемой теме

Номер	Название	Патентообладатель	Формула изобретения
1	2	3	4
Патент № 2267479 Заявлено 18.03.2004	«Способ получения муравьиного альдегида» [16].	ОАО «Нижекамскнефтехим»	Повышение селективности и конверсии процесса получения муравьиного альдегида на серебросодержащем катализаторе. 1 Ил
Патент № 200212965 1 Заявлено 04.11.2002	«Способ получения муравьиного альдегида» [17].	ОАО «Нижекамскнефтехим»	уменьшение побочных продуктов реакции и увеличение селективности процесса получения муравьиного альдегида на серебросодержащем катализаторе.
Патент № 1554307 Заявлено 31.10.1986	«Способ получения формальдегида» [18].	Дыкман Аркадий Самуилович	Способ получения формальдегида окислением метанола при температуре 670 720°С в газовой фазе на катализаторе "серебро на пемзе", отличается тем, что, с целью повышения выхода целевого продукта, парогазовую смесь, которая прошла через слой свежеприготовленного катализатора, дополнительно пропускают через слой такого же отработанного катализатора, эксплуатировавшегося ранее в том же процессе при тех же условиях в течение 1500 5000 ч, массовое соотношение свежеприготовленного и отработанного катализаторов составляет 1 (0,12 0,4).

Продолжение таблицы 3

<p>Патент № 2404959 Заявлено 23.04.2009</p>	<p>«Способ получения формальдегида» [19].</p>	<p>Учреждение Российской академии наук Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН (ИНХС РАН)</p>	<p>Способ получения формальдегида дегидрированием метанола в присутствии оксидного Zn-Na содержащего катализатора при повышенной температуре, в котором проводят сопряженное дегидрирование метанола в присутствии перекиси водорода, взятой в количестве, обеспечивающей ее концентрацию в метаноле 0,8-1.5%, и в присутствии катализатора, дополнительно содержащего диоксид кремния при следующем соотношении компонентов, мас. %: Na₂O - 1,2-1,4 ZnO - 0,8-1,2 SiO₂ - остальное.</p>
<p>Патент № 2114097 Заявлено 14.01.1997</p>	<p>«Способ получения формальдегида» [20].</p>	<p>Институт катализа им.Г.К.Борескова СО РАН</p>	<p>Способ получения формальдегида, включающий пропускание исходной газовой реакционной смеси, содержащей метанол, кислород и инертный газ, последовательно через 3 - 5 слоев оксидного катализатора и охлаждение частично прореагировавшей реакционной смеси после каждого слоя до 200 - 280°C, отличающийся тем, что объемное соотношение метанола и кислорода в исходной реакционной смеси поддерживают в диапазоне 1 : 0,6 - 1,7 и после каждого слоя катализатора частично прореагировавшую реакционную смесь пропускают через слой инертного пористого материала, имеющего размер гидравлического радиуса поровых каналов 2,0 - 4,5 мм.</p>

Таблица 4 – Характеристика выбранного решения

Номер патента	Название	Цель	Сущность
1	2	3	4
№ 2267479	«Способ получения формальдегида» [16].	«Повышение конверсии и селективности процесса на серебрясодержащем катализаторе» [16].	«По предлагаемому способу формальдегид получают путем окислительного дегидрирования метанола кислородом воздуха при высокой температуре на серебрясодержащем катализаторе в реакторе со стационарным слоем катализатора, содержащем распределитель газового потока, с последующей абсорбцией полученных реакционных газов с образованием метанольного формалина и дальнейшей ректификацией. В качестве распределителя газового потока используют инертную насадку из элементов геометрической формы, засыпанную на решетку, установленной перед слоем катализатора» [16].

Таким образом, технические решения в патентных источниках касаются оптимизации использования оборудования и увеличения производительности и снижения удельных расходов сырья.

В представленной работе предлагается оптимизация процесса получения формальдегида путем изменения толщины слоя насадки, установленной перед слоем катализатора

Предлагаемое техническое решение – это установка газораспределительной насадки в реактор перед слоем катализатора.

Вывод

В теоретической части были описаны промышленные методы получения формальдегида, приведён анализ технологий получения формальдегида, указаны физико – химические основы процесса, выполнен патентный поиск.

2 Технологическая часть

2.1 Технические характеристики и анализ качества

2.1.1 Спецификация качества

Формальдегид обычно доступен в виде водного (обычно 30 – 55 мас.%) раствора, а также в твердой форме в виде параформальдегида или триоксана. Растворы формальдегида содержат 0,5-12 мас. % метанола или других добавленных стабилизаторов. Они имеют рН 2,5-3,5, причем кислотная реакция происходит из-за присутствия муравьиной кислоты, образующейся из формальдегида по реакции Канницаро. Растворы можно временно нейтрализовать с помощью ионообменников. Типичные технические характеристики продукции для рецептур на европейском рынке приведены в таблице 5.

2.1.2 Анализ

Химическая реакционная способность формальдегида обеспечивает широкий спектр потенциальных методов его качественного и количественного определения в растворах и в воздухе.

Качественные методы. Качественное определение формальдегида осуществляется преимущественно колориметрическими методами, например, Фуксин-бисульфитный реагент Шиффа-это общий реагент, используемый для обнаружения альдегидов. В присутствии сильных кислот он вступает в реакцию с формальдегидом, образуя специфический синевато-фиолетовый краситель. Предел обнаружения- 1 мл/м³. [10].

Количественный метод. Формальдегид может быть количественно определен как физическими, так и химическими методами.

Физический способ. Количественное определение чистых водных растворов формальдегида может быть проведено быстро путем измерения их удельного веса. Газовая хроматография и жидкостная хроматография высокого давления (ВЭЖХ), также могут быть использованы для прямого определения.

Таблица 5 – Типичные технические характеристики коммерческих растворов формальдегида [10]

Формальдегид содержание, мас%	Содержание метанола (Макс.), Вт%	Содержание муравьиной кислоты (макс.) мг / кг	Содержание железа (Макс.), мг/кг	t, С	Плотность, г / мл	Добавленный Стабилизатор
30	1.5	150	0.8	20	1.086 – 1.090	
37	1.8	200	1	20	1.107 – 1.112	
37	8 – 12	200	1	20	1.082 – 1.093	Метанол
37	1.8	200	1	20	1.108 – 1.112	Изофталобисгуан амин, 100 мг / кг
50	2.0	200	1	55	1.126 – 1.129	
50	2.0	200	1	40	1.135 – 1.138	Изофталобисгуан амин, 200 мг/кг

Химический метод. Наиболее часто используется метод сульфита натрия. Этот метод был разработан Лемме и впоследствии усовершенствован Сейевцом и Гибелло, Штадтлером и другими. Она основана на

количественное высвобождение гидроксида натрия образуется при взаимодействии формальдегида с избытком сульфита натрия:



Стехиометрически образующийся гидроксид натрия определяется титрованием кислотой.

Формальдегид в воздухе может быть определен вплоть до концентраций в диапазоне мл/м³ с помощью газоотборных аппаратов. В этой процедуре формальдегид поглощается из определенного объема воздуха промывочной жидкостью и определяется количественно подходящим методом.

Подходящим способом проверки концентрации формальдегида на

рабочем месте является взятие соответствующей пробы для определения экспозиции конкретного человека и использование ее в сочетании с методом парарозанилина. Жидкий тестовый раствор транспортируют в герметичном промывочном флаконе. Можно также использовать коммерческую пробоотборную трубку, в которой формальдегид преобразуется в 3-бензилоксазолидин во время отбора проб. Оценка проводится методом газовой хроматографии [10].

2.2 Характеристика сырья и готовой продукции

Таблица 6 – Характеристика сырья и готовой продукции [6]

Наименование сырья, материалов и полупродуктов	Государственный или отраслевой стандарт, СТП, ТУ, регламент	Показатели по стандарту, обязательные для проверки	Регламентируемые показатели с допустимыми отклонениями
1. Метанол - яд синтетический	ГОСТ 2222-95	1.1. Плотность,	0,791-0,792
2. Вода деминерализованная	Технологический регламент №4 производства тепла, пара и воды.	2.1. Жесткость, ммоль/ дм ³ 2.2. Содержание железа, мг/дм ³ 2.3. рН	не более 0,005 не более 0,05 6,5 – 7,5
3. Кислота азотная концентрированная	ГОСТ 701-89	3.1. Массовая доля азотной кислоты, %	98,2
4. Едкий натр	ГОСТ 2263-79	4.1. Массовая доля едкого натра (марка «РР»), %	не менее 42
5. Обратная вода.	Технологический регламент установки обратного водоснабжения.	5.1. Содержание взвешенных частиц, мг/дм ³ 5.2. Общая жесткость, ммоль/дм ³	не более 20 не более 5

Продолжение таблицы 6

6. Пар	Технологический регламент производства тепла, пара и воды.	6.1. Давление, кгс/см ² 6.2. Температура, 0 С	18 - 25 + 350
7. Природный газ		1. Состав, объемная доля, %: -метан -этан -пропан -бутан -азот -двуокись углерода 2. Плотность кг/м ³	86 – 97 1,5 - 4 1 - 6 0 - 4 1 - 2 0 - 1 0,741

2.3 Описание технологического процесса

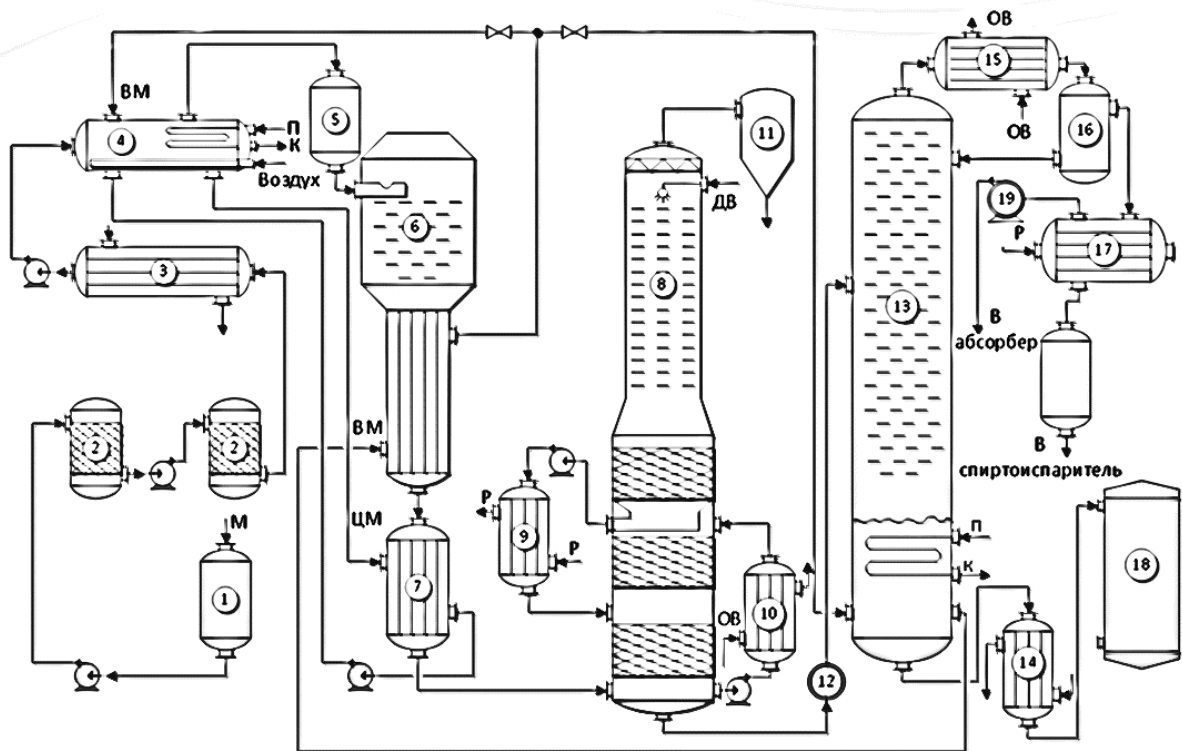


Рисунок 3 – Технологическая схема

Обозначения на схеме

1. резервуар метанола
2. фильтры
3. теплообменник (20-40°C)
4. спиртоиспаритель
5. огнепреградитель
6. контактный аппарат (6/1-зона о, 6/2-подконтактный холодильник)
7. теплообменник
8. абсорбционная колонна
9. холодильник с рассольным охлаждением
10. холодильник с водяным охлаждением
11. каплеотбойник
12. теплообменник
13. ректификационная колонна
14. теплообменник
15. конденсатор с водяным охлаждением
16. сборник конденсата
17. вторичный конденсатор с рассольным охлаждением
18. сборник вторичного конденсата
19. вакуум-насос

2.3.1 Описание технологической схемы

Спирт из железнодорожной цистерны накачивают насосом в резервуар 1, далее его подают на фильтр 2 (2/1), где он освобождается от механических примесей. Эти примеси отправляют на сжигание. В теплообменнике 3 по прохождении фильтра спирт подогревается от 20 до 40°C конденсатом с кипятильника разделительной колонны, далее поступает в спиртоиспаритель 4. Туда но кроме спирта вступает спирт-ректификат из сборника 18. В то же время сквозь сосуд в спиртоиспаритель поступает воздуходувкой воздух, вначале очищенный от механических примесей. При всем этом ведется постоянная циркуляция

спирта по схеме: спиртоиспаритель 4 → насос → теплообменник 7 → спиртоиспаритель. 17Теплообменник 7 играет большое значение рекуператора, где циркулирующий метанол нагревается, остужая контактные газы. Конечный нагрев и испарение спирта в спиртоиспарителе достигается подачей пара. В спиртоиспарителе удерживается температура 50-65°C. Это опускает вероятное образование взрывоопасной концентрации данной смеси метанол - воздух. При данной температуре концентрация метанола в этой смеси равно 48-52 % объемным. Образовавшаяся спирто-воздушная смесь посылается в теплообменник-перегреватель, где подогревается паром с $p = 5 \text{ кгс/см}^2$ до температуры 90-125°C. Это необходимо, для того, чтобы вывести конденсации спирта и попадания его в жидком виде на серебряный катализатор, что может повергнуть к уменьшению его каталитической активности. Далее перегретая спирто-воздушная смесь через огнепреградитель 5 вступает в контактный агрегат 6. В контактном аппарате течет синтез формальдегида при температуре 350-550°C в присутствие серебряного катализатора [7].

Вывод

В технологической части были найдены технические характеристики и анализ качества, показана в таблице характеристика сырья и готовой продукции, также произведено описание технологической схемы.

3 Расчетная часть

3.1 Материальный баланс реакционного узла

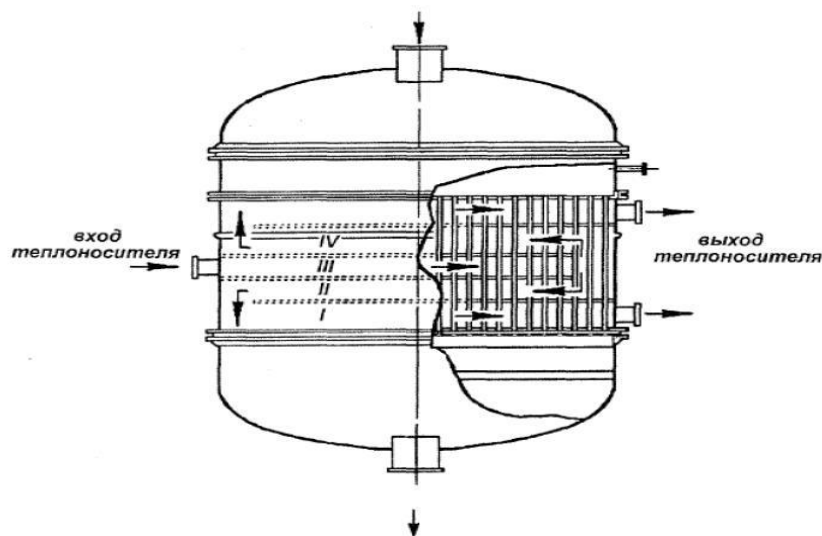
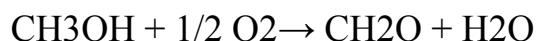


Рисунок 4 – Реакционный узел



Состав CH_3OH — 70%, H_2O — 30%

Температура 300°C

Конверсия спирта — 89%

Соотношение реагентов: $\text{CH}_3\text{OH} : \text{O}_2 = 1,2 : 1$

Расчёт вести на 150000 т/год (18382,4 кг/ч) CH_2O

1. Массовая производительность веществ (приход):

$$G(\text{O}_2) = (18382,4 * 16) / 30 = 9803,95 \text{ кг/ч}$$

$$G(\text{Техн. CH}_3\text{O}) = 9803,95 * 1,2 = 11764,74 \text{ кг/ч}$$

$$G(\text{CH}_3\text{OH чист}) = 11764,74 * 0,7 = 8235,32 \text{ кг/ч}$$

$$G(\text{H}_2\text{O}) = 11764,74 * 0,3 = 3529,42 \text{ кг/ч}$$

2. Массовая производительность веществ (расход):

$$G(\text{CH}_2\text{O}) = 18382,4 \text{ кг/ч}$$

$$G(\text{CH}_3\text{OH}) = 8235,32 * 0,11 = 905,89 \text{ кг/ч}$$

$$G(\text{H}_2\text{O}) = 21568,69 - 18382,4 - 905,89 = 2280,4 \text{ кг/ч}$$

3. Находим количество веществ (приход):

$$N(\text{Техн.СНЗОН}) = 11764,74/32 = 367,65 \text{ кмоль}$$

$$N(\text{СНЗОНчист}) = 8235,32/32 = 257,35 \text{ кмоль}$$

$$N(\text{Н}_2\text{О}) = 3529,42/18 = 196,08 \text{ кмоль}$$

$$N(\text{О}_2) = 9803,95/32 = 306,37 \text{ кмоль}$$

4. Находим количество веществ (расход):

$$N(\text{СН}_2\text{О}) = 18382,4/30 = 612,75 \text{ кмоль}$$

$$N(\text{Н}_2\text{О}) = 2280,4/18 = 126,69 \text{ кмоль}$$

$$N(\text{СНЗОН}) = 905,89/32 = 28,31 \text{ кмоль}$$

Таблица 7 – Материального баланса

Приход			Расход		
Наименование	Кг/ч	кмоль	Наименование	Кг/ч	кмоль
Техн.СНЗОН	11764,74	367,65	СН ₂ О	18382,4	612,75
СНЗОН	8235,32	257,35	Н ₂ О	2280,4	126,69
Н ₂ О	3529,42	196,08	СНЗОН	905,89	28,31
О ₂	9803,95	306,37			
Σ	21568,69	759,8	Σ	21568,69	759,8

3.2 Тепловой баланс

3.2.1 Тепловой эффект реакции

1) теплоты образования веществ

$$\Delta H_{\text{обр}}\text{СНЗОН} = -201,2 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H_{\text{обр}}\text{Н}_2\text{О} = -241,84 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H_{\text{обр}}\text{СН}_2\text{О} = -115,9 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H_{\text{обр}}\text{О}_2 = 0 \text{ кДж/моль}$$

2) тепловой эффект реакции при стандартных условиях

$$\Delta H_{298} = (-241,84 - 115,9) - (-201,2) = -156,54 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H_{298} = - 156540 \text{ кДж/кмоль}$$

Реакция экзотермическая

3) тепловой эффект реакции, приходящийся на 612,7 кмоль CH_2O

$$Q = (- \Delta H_{298}) = 156540 * 612,7 = 95912058 \text{ кДж}$$

3.2.2 Физическое тепло реагентов

Таблица 8 – Расчёт теплоемкостей

Вещество	Коэффициенты				Теплоемкость, кДж/кмоль* К
	a	b*10 ³	c*10 ⁶	d*10 ⁹	
CH ₃ OH	15,28	105,2	-31,04	-	65,73
H ₂ O	30,00	10,71	0,33	-	36,24
CH ₂ O	18,82	58,38	-15,61	-	47,14
O ₂	31,46	3,39	-3,77		32,25

$$C_p = a + bT + cT^2 + dT^3 \quad (1)$$

$$C_p = a + bT + c/T^2 \quad (2)$$

1) теплоемкости реагентов при 573К

$$C_{\text{CH}_3\text{OH}} = 65,73 \text{ кДж/кмоль*К}$$

2) физическое тепло спирта и кислорода на входе в аппарат.

$$Q_{\Phi} = n * c * t \quad (3)$$

$$Q_{\Phi\text{CH}_3\text{OH}} = 257,35 * 65,73 * 573 = 9692647,68 \text{ кДж}$$

$$Q_{\Phi\text{O}_2} = 32,25 * 306,37 * 573 = 5661487,82 \text{ кДж}$$

$$\Sigma Q_{\Phi} = 9692647,68 + 5661487,82 = 15354135,5 \text{ кДж}$$

3.2.3 Физическое тепло продуктов

1) теплоемкости продуктов при 873К

$$C_{H_2O} = 36,24 \text{ кДж/кмоль}\cdot\text{К}$$

$$C_{CH_2O} = 47,14 \text{ кДж/кмоль}\cdot\text{К}$$

2) физическое тепло формальдегида и воды на выходе из аппарата

$$Q_{фCH_2O} = 36,24 \cdot 612,7 \cdot 873 = 19384308,5 \text{ кДж}$$

$$Q_{фH_2O} = 47,14 \cdot 126,69 \cdot 873 = 5213701,4 \text{ кДж}$$

$$\Sigma Q_{ф} = 19384308,5 + 5213701,4 = 24598009,9 \text{ кДж}$$

3.2.4 Тепловой и энергетический баланс

Таблица 9 – Тепловой и энергетический баланс

Приход			Расход		
Статьи прихода	кДж	КВт	Статьи расхода	кДж	КВт
$\Sigma Q_{ф}$ реагентов	15354135,5	4265,04	ΔH_{293}	95912058	26642,24
			$\Sigma Q_{ф}$ продуктов	24598009,9	6832,78
			Итого	120510067,9	33475,02

Дополнительно в зону необходимо подать:

$$120510067,9 - 15354135,5 = 105155932,4 \text{ кДж}$$

3.3 Расчет кожухотрубчатого холодильника

Рассчитаем и подберём стандартный кожухотрубный холодильник (холодильник потока газа) для охлаждения $\bar{G} = 5,11$ кг/с газовой смеси, содержащей формальдегид, от $T_1 = 600^\circ\text{C}$ до $T_2 = 180^\circ\text{C}$ водой с $t_1 = 90^\circ\text{C}$ и $t_2 = 123^\circ\text{C}$. Формальдегид при средней температуре $T_{cp} = (180 + 600) \cdot 0,5 = 390^\circ\text{C}$, имеет следующие характеристики: $\rho_r = 0,547$ кг/м³; $C_r = 1508,48$ Дж/(кг·К); μ_r

$$= 111,47 \cdot 10^{-6} \text{ Па}\cdot\text{с}; \lambda_r = 0,0314 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К}).$$

Вода при средней температуре $t_{cp}=(90+123) \cdot 0,5=106,5^\circ\text{C}$ имеет следующие характеристики: $\bar{G} = 8,7 \text{ кг}/\text{с}$; $\rho_x = 954 \text{ кг}/\text{м}^3$; $C_x = 652,32 \text{ Дж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$; $\mu_x = 0,226 \cdot 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$; $\lambda_x = 0,684 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$.

Определим тепловые нагрузки

$$Q_r = \bar{G} C_r (T_2 - T_1) \quad (4)$$

$$Q_x = \bar{L} C_x (t_1 - t_2) \quad (5)$$

$$Q_r = 5,11 \cdot 1508,48 \cdot (600 - 180) = 3237499 \text{ Вт}.$$

Определим расход воды из уравнения теплового баланса

$$Q_x = Q_r.$$

$$\bar{L} = \frac{Q}{C_x (t_2 - t_1)} \quad (6)$$

$$\bar{L} = \frac{3237499}{652,32 \cdot 33} = 150 \text{ кг}/\text{с}$$

Определим среднюю разность температур при противоточном движении теплоносителей

$$\begin{array}{ccc} 600 & \rightarrow & 180 \\ \frac{123}{\Delta t_6=477} & \leftarrow & \frac{90}{\Delta t_m=90} \end{array}$$

$$\Delta t_{cp} = \frac{\Delta t_6 - \Delta t_m}{2,3 \lg \frac{\Delta t_6}{\Delta t_m}} \quad (7)$$

$$\Delta t_{cp} = \frac{477 - 90}{2,3 \lg \frac{477}{90}} = 232,32^\circ\text{C}$$

Определим режим движения теплоносителя в трубах. В соответствии с

условием задания для расчета холодильника газовую смесь целесообразно направлять в трубное пространство, а воду – в межтрубное.

Принимая ориентировочное значение $Re_{op} = 15000$, определяем, какое число труб диаметром 20x2 мм потребуется на один ход в трубном пространстве при турбулентном режиме движения [23].

$$n = \frac{4\bar{G}}{\pi d_3 Re \mu_r} \quad (8)$$

$$n = \frac{4 \cdot 5,11}{3,14 \cdot 0,021 \cdot 25000 \cdot 111,47^{-6}} = 177$$

где d_3 – эквивалентный диаметр, м;

μ_r – вязкость формальдегида, Па·с.

Принимаем одноходовой кожухотрубный теплообменник со следующей характеристикой: диаметр кожуха – 400 мм; число труб – 181.

Уточняем значение коэффициента Рейнольдса

$$Re = \frac{4 \cdot 5,11}{181 \cdot 3,14 \cdot 0,021 \cdot 111,47^{-6}} = 15723$$

Следовательно, режим движения формальдегида – турбулентный.

Определим коэффициент теплоотдачи для формальдегида

$$\alpha_r = \frac{Nu \lambda_r}{l} \quad (9)$$

Критерий Прандтля для формальдегида при средней температуре 390°C

$$Pr = \frac{\mu_{\Gamma} * C_{\Gamma}}{\lambda_{\Gamma}} \quad (10)$$

$$Pr = \frac{111,47 * 10^{-6} * 1508,48}{0,0314} = 5,36$$

Критерий Нуссельта

$$Nu = 0,021 * Re^{0,8} Pr^{0,43}$$

$$Nu = 0,021 * 15723^{0,8} * 5,36^{0,43} = 104$$

$$\alpha_{\Gamma} = \frac{104 * 0,0314}{0,021} = 156 \frac{\text{Вт}}{\text{м}^2 * \text{К}}$$

Критерий Прандтля для воды при средней температуре 106,5 °C

$$Pr = \frac{0,226 * 10^{-3} * 652,32}{0,684} = 0,22$$

Определяем скорость движения воды в межтрубном пространстве

$$\omega_{\text{в}} = \frac{\bar{L}}{\rho * 0,785 * (D^2 - nd^2)} \quad (11)$$

где D – диаметр кожуха теплообменника, м;

n – число труб, шт.; d – внутренний диаметр

теплообменника, м.

$$\omega_{\text{в}} = \frac{150}{954 * 0,785 * (0,4^2 - 181 * 0,025^2)} = 4,27 \text{ м/с.}$$

Для определения критерия Рейнольдса находим значение эквивалентного диаметра

$$d_3 = \frac{D^2 - nd^2}{D + nd} \quad (12)$$

$$d_3 = \frac{0,4^2 - 181 * 0,025^2}{0,4 + 181 * 0,025} = 0,0095 \text{ м}$$

$$Re = (\omega_B * d_3 * \rho) / \mu \quad (13)$$

$$Re = \frac{4,27 * 0,0095 * 954}{0,226 * 10^{-3}} = 1712$$

Следовательно, режим движения – переходный.

Определяем значение критерия Нуссельта

$$Nu = 1,16(d_3 * Re)^{0,6} Pr^{0,33}$$

$$Nu = 1,16 (0,0095 * 1712)^{0,6} * 0,22^{0,33} = 3,75.$$

Коэффициент теплоотдачи от стенки к охлаждающей воде равен

$$\alpha_x = \frac{3,75 * 0,684}{0,0095} = 270 \frac{\text{Вт}}{\text{м}^2} * \text{К}$$

Термическое сопротивление загрязнений со стороны аммиака

$$r_{31} = 1/5800 \text{ м}^2 \text{ К/Вт}, \text{ со стороны воды } r_{32} = 1/2500 \text{ м}^2 \text{ К/Вт}$$

Трубы теплообменника выполнены из нержавеющей стали,

коэффициент теплопроводности которой $\lambda_{ст} = 17,5 \text{ Вт/ м}_2 * \text{К}$.

Коэффициент теплопередачи

$$K = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_r} + \sum \frac{\delta_{ст}}{\lambda_{ст}} + \sum r_{31} + \frac{1}{\alpha_x}} \quad (14)$$

где $\delta_{ст}$ – толщина стенки, м.

$$K = \frac{1}{\frac{1}{156} + \frac{0,002}{17,5} + \frac{1}{5800} + \frac{1}{2500} + \frac{1}{270}} = 92,8 \text{ Вт/ м}_2 \cdot \text{К}$$

Требуемая площадь поверхности теплопередачи определяется по формуле [23].

$$F = \frac{Q}{K\Delta t_{cp}} \quad (15)$$

$$F = \frac{3237499}{92,8 \cdot 232,32} = 150 \text{ м}^2$$

Принимаем к установке один одноходовой кожухотрубный теплообменник типа ТН со следующей характеристикой: площадь поверхности теплообмена 34 м^2 ; диаметр корпуса 400 мм; диаметр труб 20x2 мм; длина труб 3 м; число труб 181 [23].

Вывод

В данном разделе были выполнены расчеты материального, теплового, энергетического балансов, а также произведён расчёт подконтактного холодильника.

4 Аналитический контроль производства

Таблица 10 – Аналитический контроль технологического процесса [24]

Наименование стадий процесса, анализируемый продукт	Место отбора проб	Контролируемые показатели	Метод контроля (методика анализа, ГОСТ или ОСТ)	Норма	Частота контроля	Кто контролирует
1	2	3	4	5	6	7
Спиртовая шихта	Из линии подачи метано-льной шихты в испаритель № 4/1,2	Состав Массовая доля метано-ла	Хроматографический № 369 -//-	Не нормируется 65÷80 % масс	2 раза в сутки	ЛКП изоп-рена, СКИ
Спиртовый формалин	Из линии нагнетания насоса № 24/1-4	Массовая доля: - СН ₂ O - СН ₃ ОН	Хроматографический № 369 -//-	Не нормируется Не более 18,0 % масс	3 раза в сутки	ЛКП изоп-рена, СКИ
Слабый раствор формальдегида после скруббера № 25/1,2	Из линии нагнетания насоса № 27/1-4	Массовая доля: Формальдегида	Хроматографический № 369	Не нормируется	3 раза в сутки	ЛКП изоп-рена, СКИ
Выхлопные газы	На линии выхода выхлопных газов после скруббера № 25/1,2	Состав: Массовая доля: -СО -Н ₂ -СН ₄ -О ₂ -СО ₂ - СН ₂ O - СН ₃ ОН	Хроматографический № 352 -//- -//- -//- На ОРСа МИ-186-10-НТЦ Хроматографический № 369	Не более 1,5%об Не нормируется Не нормируется Не более 0,2%об Не более 4,5%об До 2,0мг/л До 3,0 мг/л	2 раза в сутки Анали-ся в пер-д с мая по сентябрь	ЛКП изоп-рена, СКИ

Продолжение таблицы 10

1	2	3	4	5	6	7
Воздух производственных помещений	В насосном отделении	Спирт Формальдегид	Хроматографический № 506 Линейно-колорист. № 620	Не более 5,0 мг/м ³ Не более 0,5 мг/м ³	1 раз в сутки	-//-

Вывод

В данном разделе приведена таблица по аналитическому контролю технологического процесса, где прописаны основные стадии, места отбора проб, ГОСТы, нормы и частоты контроля. Всё это также присутствует в технологическом регламенте производства.

5 Безопасность и экологичность производства

Изготовление формалина причисляется к группы взрывопожароопасных производств, осуществляется по постоянной схеме. Пожароопасность и взрывоопасность создания формалина обусловлена применением в изготовлении продуктов, способных формировать при возможных трагедиях взрывоопасные концентрации паров, и в присутствии источника зажигания (импульса пламени, искры, грозových разрядов, постоянного электричества) гореть. Риск создания взрывоопасной смеси на данной стадии улетучивания спирта в спиртоиспарителе и смешения с воздухом при нарушении установленного соответствия подаваемого спирта, воздуха и воды. Серьезность загрязнения окружающего мира и отравления персонала обусловлена вероятностью выброса в воздух рабочей площади вредоносных веществ (спирта, формалина) в случае разгерметизации оборудования, в результате нарушения законов эксплуатации, норм технологического режима, распорядка выполнения исправительных работ. Спирт, потребляемый в производстве, и продукты, получаемые в ходе окисления его, токсичны, а при определенных концентрациях в воздухе образуют взрывоопасные и огнеопасные смеси. Существование в наружных установках производства формалина трубопроводов и аппаратов, плоскости которых обладают высокие температуры, представляет риск получения термических ожогов в отсутствии изоляции [25].

Преимущественно опасными местами в производстве формалина являются:

- спиртоиспарители для испарения спиртовой шихты – ввиду возможности образования взрывной концентрации в случае нарушения соотношения – спирт: воздух;
- реактор – ввиду высокотемпературного процесса каталитического окисления спирта в формальдегид;
- насосное отделение – ввиду большого количества насосов и

возможности создания загазованности помещения.

В силу указанных свойств и во избежание несчастных случаев, взрывов, пожаров эксплуатация производства обязана осуществляться в жестком следовании правил техники безопасности, норм технологического строя.

Таблица 11 – Выбросы в атмосферу [25].

Наименование выброса, отделение, аппарат, диаметр и высота выброса, номер источника выброса	Периодичность	Темп-ратура, ОС	Состав выброса	ПДК вредных веществ в атмосферном воздухе, мг/м ³	Допустимое количество нормируемых компонентов вредных веществ, выбрасываемых в атмосферу, г/с
Насосное отделение ВС-2 h-18м d-0,42м	Постоянно	не выше 25	формальдегид ДМД ТМК спирт МДГП	0,035 0,01 0,3 1,0 1,2	0,11200 0,01000 0,02600 0,15000 0,04300
Наружная установка h-26м	Постоянно	окружающей среды	формальдегид ДМД ТМК метанол МДГП	0,035 0,01 0,3 1,0 1,2	0,11200 0,01000 0,02600 0,15000 0,04300
Свеча 25/1 h-20 d-0,32м	Постоянно	не выше 30 (до факела)	углерода оксид азота диоксид азота оксид	5,0 0,085 0,4	0,35000 0,0042 0,0788
Свеча 25/2 h-20м d-0,32м	Постоянно	не выше 30 (до факела)	углерода оксид азота диоксид азота оксид	5,0 0,085 0,4	0,35000 0,0042 0,0788
Свеча 15/3 h-20м d-0,32м	Постоянно	не выше 30 (до факела)	углерода оксид азота диоксид азота оксид	5,0 0,085 0,4	0,35000 0,0042 0,0788

5.1 Хранение и транспортировка

При снижении температуры и/или увеличении концентрации водные растворы формальдегида имеют тенденцию к осаждению

параформальдегида. С другой стороны, с повышением температуры возрастает и тенденция к образованию муравьиной кислоты. Поэтому необходимо поддерживать соответствующую температуру хранения (таблица 12). Также рекомендуется добавлять стабилизаторы (например, метанол, этанол, пропанол или бутанол). Однако эти спирты можно использовать только в том случае, если они не мешают дальнейшей переработке или если их можно отделить; в противном случае могут возникнуть проблемы с отходами. Многие соединения, используемые для стабилизации формальдегидных растворов, включают мочевины, меламин, гидразингидрат, метилцеллюлозу, гуанамины и др [25].

Таблица 12 – Температура хранения коммерческих растворов

Формальдегид содержание, мас%	Метанол содержание, мас%	Место хранения температура, °С
30	1	7 – 10
37	< 1	35
37	7	21
37	10 – 12	6 – 7
50	1 – 2	45*
50	1 – 2	60 – 65

Формальдегид может храниться и транспортироваться в контейнерах из нержавеющей стали, алюминия, эмали или полиэфирной смолы. Можно также использовать железные контейнеры, облицованные эпоксидной смолой или пластиком, хотя предпочтительны контейнеры из нержавеющей стали, особенно для более высоких концентраций формальдегида. Незащищенные сосуды из меди, никеля и цинковых сплавов не должны использоваться [25].

Температура вспышки находится в диапазоне 55-85С, в зависимости от их концентрации и содержания метанола. Согласно немецким правилам по опасным веществам (Gefahrstoffverordnung) и к руководящей компании ЕЭС по опасным веществам, водные растворы формальдегида, используемые в качестве рабочих материалов, содержащих 1 мас.% формальдегида, должны

быть соответствующим образом маркированы. Классификация опасности для транспортировки водных растворов формальдегида выглядит следующим образом [25]:

Таблица 13 – Классификация опасности для транспортировки водных растворов формальдегида [25]

С температурой вспышки от 21 до 55 ° С, содержащих > 5 мас.% формальдегида и < 35 мас. % метанола	
GGVS/GGVE, ADR/RID CFR	Класс 8, номер 63 с 49: 172.01 воспламеняющийся жидкость
IMDG Code (GGVSee) UN No	класс 3.3 1198
Растворы формальдегида с температурой вспышки >61 ° С и водные растворы формальдегида с температурой вспышки >55 ° С, содержащие > 5 мас.% формальдегида и <35 мас. % метанола	
GGVS/GGVE, ADR/RID CFR	Класс 8, номер 63 с 49: 172.01 горючий жидкость
IMDG Code (GGVSee) UN No	класс 9 2209

Вывод

В данной части приведены опасные места в производстве, также даны нормы по ПДК вредных веществ в атмосферном воздухе. Приведены температурные данные по хранению и транспортировке.

Заключение

Изучив необходимую информацию по получению формальдегида в промышленности, можно сказать, что данное производство требует огромного внимания, четких соблюдения правил техники безопасности, ответственности.

В основной части работы был рассмотрен химизм процесса окислительной конверсии метанола, подробно рассмотрены механизм, кинетика и термодинамика протекаемых реакций, представлена подробная информация о промышленных методах получения формальдегида, выполнен анализ технологий получения формальдегида, рассмотрены и сопоставлены основные промышленные способы модернизации производства.

В расчетной части выполнены материальный и тепловой балансы, Выполнен технологический расчет теплообменника.

Изучив два основных способа получения формальдегида в промышленных масштабах: окисление-дегидрирование с использованием серебряного катализатора, включающее либо полную, либо неполную конверсию метанола; и прямое окисление метанола в формальдегид с использованием металлооксидных катализаторов (процесс Формокса).

Можно сказать, что в основном на производствах используют окисление-дегидрирование с использованием серебряного катализатора.

После снижения температуры и/или увеличения концентрации водные растворы формальдегида имеют тенденцию к осаждению параформальдегида. С другой стороны, с повышением температуры возрастает и тенденция к образованию муравьиной кислоты. Поэтому необходимо поддерживать соответствующую температуру хранения.

Все нормы и ГОСТы были взяты из технологического регламента производства по получению формальдегида.

Также было сделано два чертежа: основной – технологическая схема производства, второй чертёж – схема подконтактного холодильника.

Список используемых источников

1. <https://en.wikipedia.org/wiki/Formaldehyde> (дата обращения: 12.03.2020).
2. Научная литература – Щгородников С. К. Формальдегид – Л.: Химия, 1984. – 280с.
3. Новый справочник химика и технолога. Сырье и продукты промышленности органических и неорганических веществ. Ч. II. – СПб.: АНО НПО «Профессионал», 200, 2007
4. Conversion of methanol to formaldehyde combination catalysts. Patent US №: 2519788, IPS: A, pub. date. 22.08.1950.
5. Огородников С.К. Формальдегид: Химия, 1984. – 280 с.
6. Ullman's encyclopedia of industrial chemistry, 744 с.
7. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного и нефтехимического синтеза: учебник для вузов. – М: Химия, 1981 – 608 с.
8. Справочник нефтехимика в двух томах / под. Ред. Огородникова С.К. –Л. : Химия, 1978
9. Кутепов, А.М. Общая химическая технология: учеб. для вузов / А.М. Кутепов, Т.И. Бондарева, М.Г. Беренгартен. – 3-е изд., перераб.– М.: Академкнига, 2005.
10. https://vuzlit.ru/743915/fiziko_himicheskie_tehnologicheskie_svoystva_formaldegida (дата обращения: 15.04.2020).
11. Preparation of formaldehyde by oxidative dehydrogenation of methanol in the presence of dinitrogen oxide. Patent US №: 5401884, IPS: A, pub. date. 39.03.1995.
12. C. Brookes, M. Bowker, P. P. Wells. Catalysts for the Selective Oxidation of Methanol. // Catalysts. - 2016.- С. 1-3.
13. BASF, DE 2 365 180, 1973 (H. Diem et al.); DE 2 358 856, 1973 (H. Diem et al.)

14. Технологический регламент ТР-37-04 получения формальдегида цеха № И-16, производства ООО «СИБУР Тольятти», 2004 - 152 с.
15. https://www.eope.ee/download/euni_repository/file/2055/formalin.zip/1.html (дата обращения: 04.04.2020).
16. Способ получения формальдегида. Патент РФ №: 2267479, МПК: C07C047/04, C07C047/052, опубл. 10.01.2016.
17. Способ получения формальдегида. Патент РФ №: 2002129651, МПК: C07C047/052, C07C045/29, опубл. 04.11.2002.
18. Способ получения формальдегида. Патент РФ №: 1554307, МПК: C07C047/052, опубл. 10.09.1995.
19. Способ получения формальдегида. Патент РФ №: 2404959, МПК: C07C47/04, C07C45/00, опубл. 27.11.2010.
20. Способ получения формальдегида. Патент РФ №: 2114097, МПК: C07C047/052, опубл. 27.06.1998.
21. <https://www.phxequip.com/resource-detail.40/comparing-the-different-formaldehyde-production-processes.aspx> (дата обращения: 05.14.2020)
22. Formaldehyde Бесков С.Д. Технохимические расчеты. - М.: Высшая школа, 1966
23. Ю. И. Дытнерский, 2-е изд., перераб. и дополн. - М.: Химия, 1991. - 496с.
24. Способ получения формальдегида. Патент РФ №: 2114097, МПК: C07C047/052, опубл. 27.06.1998.
25. Degussa, DE-OS 3 143 920, 1981 (P. Werleetal.).
26. Краева Е. // Химический журнал. - 03.2016
27. Preparation of formaldehyde by oxidative dehydrogenation of methanol in the presence of dinitrogen oxide. Patent US №: 5401884, IPS: A, pub. Date. 29.03.1995.
28. Conversion of methanol to formaldehyde combination catalysts. Patent US №: 2519788, IPS: A, pub. date. 22.08.1950. (дата обращения: 24.04.2020)

29. Тимофеев, В.С. Принципы технологии основного органического синтеза: учеб. Пособие для вузов/ В.С. Тимофеев, Л.А. Серафимов, А.В. Тимошенко.-3-е изд., перераб.- М.: Высш. шк., 2010.

30. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного и нефтехимического синтеза: учебник для вузов. – М: Химия, 1981 – 608 с.