

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)

18.03.02 «Энерго- ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии
и биотехнологии»

(код и наименование направления подготовки, специальности)

Рациональное природопользование, рециклинг и утилизация отходов

(направленность (профиль) / специализация)

**ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА
(БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА)**

на тему «Совершенствование технологии получения формальдегида окисленным
дегидрированием метилового спирта на ООО «Тольяттикаучук»

Обучающийся

Ю.И. Иванова

(Инициалы Фамилия)

(Личная подпись)

Руководитель

М.В. Гончаров

(ученая степень (при наличии), ученое звание (при наличии), Инициалы Фамилия)

Тольятти 2025

Аннотация

Данная выпускная квалификационная работа направлена на исследование и оптимизацию технологии синтеза формальдегида методом окисления метанола на производственной площадке ООО «Тольяттикаучук».

Цель работы – анализ и совершенствование процесса получения формальдегида для повышения его эффективности. В ходе работы проведено детальное изучение действующего производства на предприятии, выполнен сравнительный анализ технологических решений и определен ключевой объект для модернизации.

В теоретической части работы рассмотрены основные промышленные методы получения формальдегида, подробно рассмотрены физико-химические основы процесса, проводящегося на серебряном катализаторе. В ходе работы проведен патентный поиск, на основе которого предложен способ модернизации, также произведены расчеты материального и теплового балансов процесса, а также расчет оборудования.

По результатам работы предложен вариант модернизации процесса на основе патента, путем установки газораспределительной насадки перед входом в реактор, что позволяет увеличивать выход формальдегида.

Дипломный проект включает пояснительную записку объемом 57 страниц, содержащую введение, 10 иллюстраций, 6 таблиц, а также список литературы из 31 источников, в том числе 9 зарубежных. Графическая часть представлена на двух листах формата А1.

Abstract

This graduation thesis focuses on the research and optimization of formaldehyde synthesis technology through methanol oxidation at the production facility of LLC "Togliattikauchuk."

The work aims to analyze and improve the formaldehyde production process to enhance its efficiency. The study includes a detailed examination of existing production operations at the enterprise, a comparative analysis of technological solutions, and identification of key areas for modernization.

The theoretical section examines principal industrial methods of formaldehyde production, with particular attention to the physicochemical fundamentals of the silver-catalyzed process. A comprehensive patent search was conducted, leading to proposed process improvements. The work includes detailed calculations of material and heat balances, along with equipment design specifications.

Research results propose a process modernization approach based on patented technology, involving installation of a gas distribution nozzle upstream of the reactor to increase formaldehyde yield.

The thesis comprises a 55-page explanatory note containing an introduction, 7 figures, and 6 tables, supported by 31 references including 9 foreign sources. The graphical documentation is presented on two A1 format sheets.

Содержание

Введение	5
1 Литературный обзор	7
1.1 Формальдегид в органическом синтезе	7
1.2 Мировой рынок формальдегида.....	10
1.3 Методы получения формальдегида.....	12
1.3.1 Получение формальдегида окислением природного газа и парафинов.	13
1.3.2 Процесс Формокс. Производство формальдегида с использованием катализаторов на основе оксидов металла.	14
1.3.3 Производство формальдегида с использованием метанола, катализируемого серебром.....	21
1.4 Анализ технологий получения формальдегида.....	27
1.5 Патентный поиск.....	29
1.6 Физико – химические основы процесса	33
1.6.1 Химизм процесса.....	33
1.6.2 Кинетика процесса	34
1.6.3 Механизм реакции.....	36
1.6.4 Термодинамика процесса	38
2 Технологическая часть.....	41
2.1 Характеристика сырья и готовой продукции.....	41
2.2 Описание технологической схемы	43
3 Расчетная часть	45
3.1 Материальный баланс реакционного узла.....	45
3.2 Тепловой баланс.....	47
3.3 Расчет насадки.....	49
3.4 Расчет теплообменника.....	50
Список используемых источников	55

Введение

«Формальдегид является одним из важнейших продуктов органического синтеза, широко используемым в химической промышленности. Он служит основой для получения различных смол (карбамидных, фенолформальдегидных, меламиновых), пластмасс, красителей, лекарственных веществ, антисептиков и других соединений. Благодаря высокому спросу на формальдегид и его производные, устойчивое и экономически эффективное производство этого вещества остаётся актуальной задачей для химической отрасли» [3].

Наиболее распространённым промышленным способом получения формальдегида является окислительное дегидрирование метанола в присутствии катализатора. «Данный процесс заключается в взаимодействии метанола с кислородом воздуха при высокой температуре, в результате чего образуется формальдегид и вода, а также побочные продукты — в основном угарный газ и диоксид углерода. На практике применяются два основных типа катализаторов: серебряные и оксидные (на основе смеси оксидов железа и молибдена)» [19]. Выбор катализатора, как и режимов процесса, зависит от требуемой производительности, степени конверсии метанола и допустимого уровня побочных реакций.

Процесс окислительного дегидрирования метанола отличается высокой теплоёмкостью и требует точного контроля температурного режима и состава газовой смеси. На эффективность реакции также влияют такие параметры, как структура и активность катализатора, скорость потока, давление и конструкция реактора. Нарушение этих условий может привести к снижению выхода формальдегида, ухудшению качества продукта и ускоренному износу оборудования. Несмотря на давнюю промышленную отработанность данного метода, интерес к его совершенствованию не ослабевает. Современные требования к химическому производству включают снижение энергозатрат, повышение степени использования сырья и минимизацию образования

побочных веществ. Это стимулирует исследование новых подходов к организации процесса, включая оптимизацию режимных параметров, улучшение тепло- и массообмена, а также повышение стабильности катализатора.

Целью настоящей работы является оптимизация технологии производства формальдегида методом окислительного дегидрирования метанола и его оптимизация. В рамках диплома рассматриваются химико-технологические основы процесса, принципы выбора катализатора и оптимальных условий его проведения.

Задачи данной работы:

- Изучить технологию процесса производства формальдегида;
- Провести анализ применяемых катализаторов процесса;
- Предложить вариант оптимизации процесса производства формалина;
- Произвести расчет материального баланса процесса и оборудования.

1 Литературный обзор

1.1 Формальдегид в органическом синтезе

Формальдегид (метаналь, HCHO) представляет собой простейший представитель альдегидов и играет ключевую роль в органическом синтезе как универсальный и высокореакционноспособный интермедиат. Благодаря наличию как карбонильной, так и активной водородной групп, формальдегид проявляет широкий спектр химических свойств, включая реакции нуклеофильного присоединения, конденсации, поликонденсации и окисления. Его многофункциональность обуславливает широкое использование в синтезе как мономеров, так и более сложных органических соединений.

«Одним из наиболее значимых направлений применения формальдегида является производство фенолоформальдегидных, мочевиноформальдегидных и меламиноформальдегидных смол, которые находят применение в производстве пластмасс, клеев, лакокрасочных материалов и текстильных аппретов. В этих реакциях формальдегид выступает в роли агента метилирования и сшивания, образуя стабильные трёхмерные полимерные структуры» [3].

Кроме того, формальдегид активно используется в тонком органическом синтезе для получения различных оксигенсодержащих соединений. Он входит в реакции с аммиаком и первичными аминами, образуя гексаметилентетрамин и шиффовы основания, которые, в свою очередь, служат промежуточными продуктами в фармацевтической и химико-технологической промышленности [4].

Формальдегид также применяется в синтезе алифатических спиртов, альдол-конденсации и в реакциях Манниха. В реакциях типа Манниха, он играет роль карбонильного компонента, реагируя с амином и активным метиленсодержащим соединением с образованием β -аминоуглеродных

соединений — важных предшественников для синтеза биологически активных веществ и лекарственных препаратов.

Формальдегид активно используется в синтезе пяти- и шестичленных гетероциклов. Примером служит синтез имидазолов из 1,2-диаминов, карбоновых кислот и формальдегида. Такая реакция протекает через стадию циклизации с участием формиминной интермедиаты. Также возможен синтез 1,3,5-триазинов и 1,3-оксазинов.

Также он является ключевым мономером при производстве фенолоформальдегидных, мочевиноформальдегидных и меламиноформальдегидных смол. Эти термореактивные полимеры находят широкое применение в древесно-композитных материалах, изоляционных покрытиях и лаковом производстве.

Не менее значима роль формальдегида как реагента в синтезе поверхностно-активных веществ, ароматических соединений, пестицидов и красителей. Благодаря высокой доступности, относительной дешевизне и богатству химических превращений, формальдегид остаётся одним из наиболее востребованных соединений в современной органической химии и промышленности [5], [6].

На рисунке 1 представлены производные вещества, синтезируемые из формальдегида

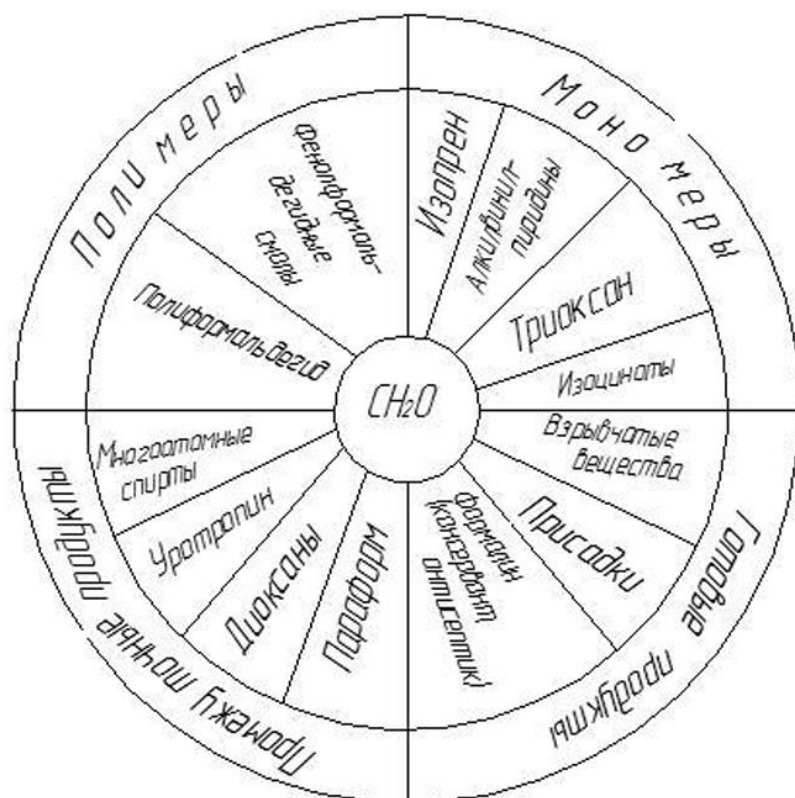


Рисунок 1 – Продукты, полученные на основе формальдегида.

«Химические модификации формальдегида определяют разнообразие сфер его использования. Например, формалин — водный раствор формальдегида с добавлением метанола — активно применяется в кожевенном производстве благодаря дубящим свойствам. Механизм действия основан на денатурации белковых структур, что также делает его ценным компонентом при обработке желатина в создании фотоплёнки и киноплёнки. Кроме того, в медицине формалин востребован как эффективное дезинфицирующее средство и консервант для биологических образцов» [2].

«Альтернативная форма водного раствора формальдегида, стабилизированная карбамидом (карбамидо-формальдегидный концентрат, КФК), является ключевым компонентом в производстве термореактивных смол, а также эффективным антикомкователем для сыпучих веществ. Его модифицированная структура делает его особенно востребованным в производстве древесных плит, клеевых композиций и мебельных материалов» [2].

«Благодаря способности улучшать технологические свойства полимеров, КФК активно применяется при создании ДСП, МДФ и других композитов, обеспечивая их прочность и устойчивость к деформациям. Кроме того, его использование в качестве добавки предотвращает слипание порошковых материалов, что упрощает их транспортировку и хранение» [2].

Кроме того, формальдегид является ключевым мономером в производстве термореактивных полимеров (реактопластов), что делает его незаменимым компонентом в индустрии синтетических материалов [2].

1.2 Мировой рынок формальдегида

В 2023–2024 гг. глобальное производство формальдегида составляет примерно 9–11 млн т/год. В 2024 г. объём производства оценивался в ~ 9 млн тонн, что ниже пиковых значений 2014 г. (около 11 млн т.). Рыночная стоимость производимого формальдегида составляла порядка \$4,9 млрд при средней цене экспорта ~ \$ 436 за тонну.

Прогнозируется устойчивый рост при среднегодовом темпе ~ 2–7 % до 2030 г. объёмы могут составить до 23–30 млн. т. в год. Основными двигателями спроса являются: доминирующее применение в строительстве и производстве древесных плит, клеев, а также возрастание потребления в автомобильной, текстильной и санитарно-гигиенической отраслях.

Лидеры по производству формальдегида [3]:

- Китай – абсолютный лидер, производит около 2,6 млн. т/год (28 % мирового объёма).
- Индия – вторая по величине производитель (~1,1 млн. т), при этом устойчивый прирост около 1,1 % в год.
- США – третье место (~ 906 тыс. т, ~10 % рынка).

На остальные страны, включая Германию, Россию, Бразилию, Иран и Южную Корею приходится менее 10 % суммарного объема.

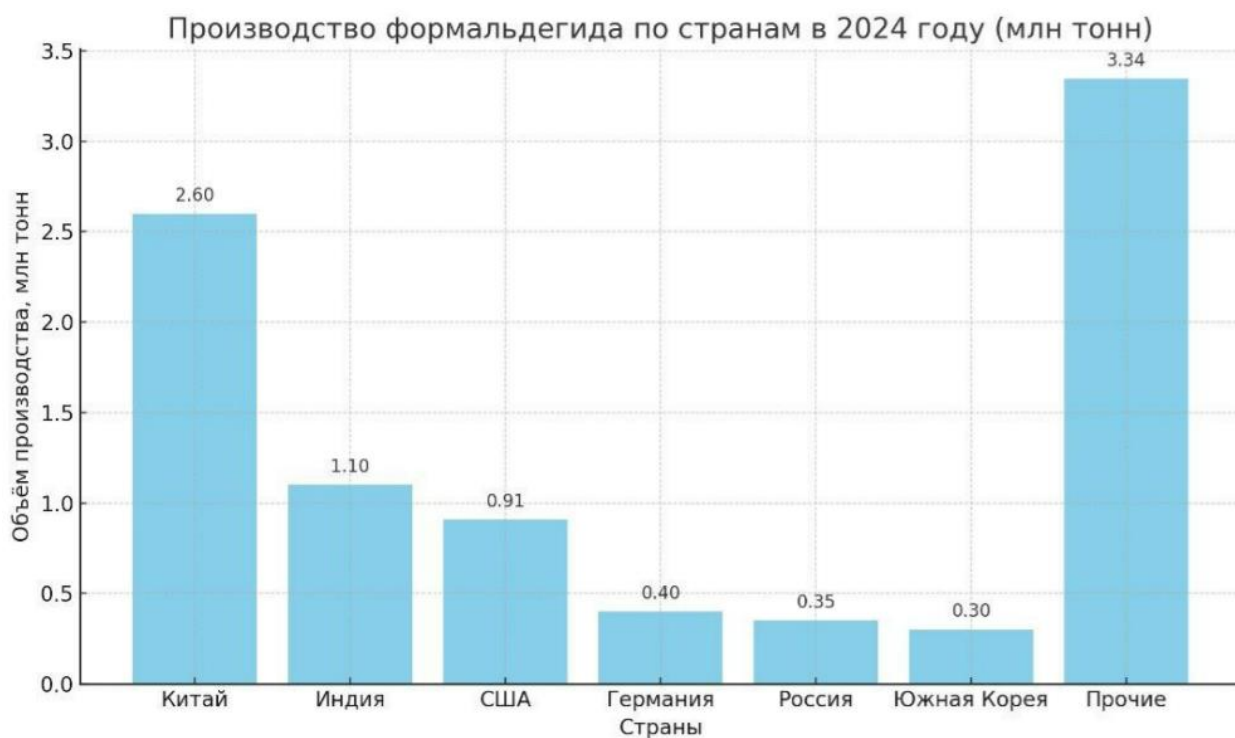


Рисунок 2 - Структура мирового рынка производства формальдегида

Так, например, в 2024 году индийская компания Kanoria Chemicals ввела в эксплуатацию новый завод в штате Гуджарат с мощностью до 345 тонн в сутки, что значительно усилило позиции Индии на азиатском рынке

В России формальдегид и его производное — формалин — выпускают несколько ключевых предприятий [10]:

«Метафракс Кемикалс» (база: Губаха, Пермский край) — контролирует порядка 81 % рынка формалина в РФ, а также доминирует в производстве метанола и смол. Конкуренты: ЗАО «Метанол» (Томск) и ОАО «Тольяттиазот» (Тольятти) — также ведут производство сопутствующих продуктов, но с меньшими долями.

В 2022–2024 гг. российские компании ориентируются на импортозамещение, расширение производственной базы, внедрение современных каталитических систем и повышение экологических стандартов.

Формальдегид является стратегическим сырьём отрасли: Более 50 % мирового потребления приходится на производство древесных полимерных

панелей (ФФ, МФ, МФП-смола). Аминопolyмеры, фенольные смолы, полиоксиметилен, меламинаформальдегидные соединения — основные направления его применения. Также незаменим в текстильной, стоматологической, медицинской, косметической, сельскохозяйственной и лакокрасочной отраслях.



Рисунок 3 – статистика по применению формальдегида в мире

1.3 Методы получения формальдегида

Производители формальдегида используют два основных технологических процесса в промышленных масштабах:

- В первом методе необходимо провести химическую реакцию с использованием серебряного катализатора, которая называется окислением-дегидрированием. Этот метод может позволить преобразовать метанол в другое вещество. Степень преобразования может быть полной или частичной. Полученное в результате вещество - формальдегид.

– Второй метод - процесс FORMOX. Он подразумевает прямое окисление метанола с применением металлических оксидных катализаторов. В большинстве случаев производство нацелено на 37 %-ный водный раствор (называемый формалином), но производители могут продавать концентрации вплоть до 57%. Раствор обычно транспортируется с добавлением метанола для предотвращения осаждения полимеров.

Основным способом получения формалина является каталитическое взаимодействие метанола с кислородом воздуха. «В качестве катализатора используются некоторые металлы или окислы металлов» [19].

«В цехе И-16 используется метод производства формальдегида окислением метанола кислородом воздуха на катализаторе «Серебро на пемзе» с последующим поглощением формальдегида водой» [7].

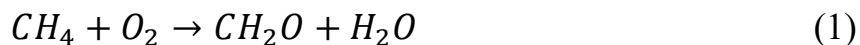
«При этом производится метанольный формалин с содержанием формальдегида в растворе около 37 % масс. и метанола 6-12 % масс.» [7].

1.3.1 Получение формальдегида окислением природного газа и парафинов

Окисление природного газа и низших парафиновых углеводородов, таких как метан, этан и пропан, представляет собой перспективное направление в получении формальдегида, особенно с учетом дефицита метанола и широкого распространения природного газа. Этот метод считается потенциально экономически эффективным, поскольку исключает стадию предварительного синтеза метанола. Однако реализация этого процесса на практике сталкивается с рядом сложностей.

Основной проблемой является термическая нестабильность формальдегида — он начинает разлагаться уже при температуре около 400 °С, тогда как окисление метана до формальдегида требует значительно более высоких температур (около 600–700 °С) [7].

При этом, даже если удаётся получить формальдегид, он легко окисляется дальше до CO и CO₂ в присутствии кислорода, особенно при высоких температурах. Это приводит к снижению выхода целевого продукта.



Данная реакция идет в присутствии катализаторов и при строго контролируемых условиях

При неконтролируемом окислении реакция продолжается с образованием следующих продуктов [19]:

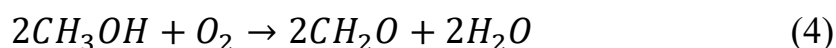


Для повышения селективности исследуются катализаторы на основе молибдена, железа, ванадия и их оксидов, которые способны направлять процесс окисления по нужному пути. Также актуально использование мягких условий, мембранных реакторов и плазмохимических технологий [20].

«Выход формальдегида при данном методе не превышает 3 %, а селективность варьируется в диапазоне 10–25 %. В результате данный метод не является основным в производстве формалина и требует разработки новых технологических решений, учитывающих дефицит метанола и доступность природного газа»[7].

1.3.2 Процесс Формокс. Производство формальдегида с использованием катализаторов на основе оксидов металла

Проводится в контролируемой среде реактора при температуре около 260–480 градусов по Цельсию, преобразует почти весь исходный метанол в формальдегид и воду:

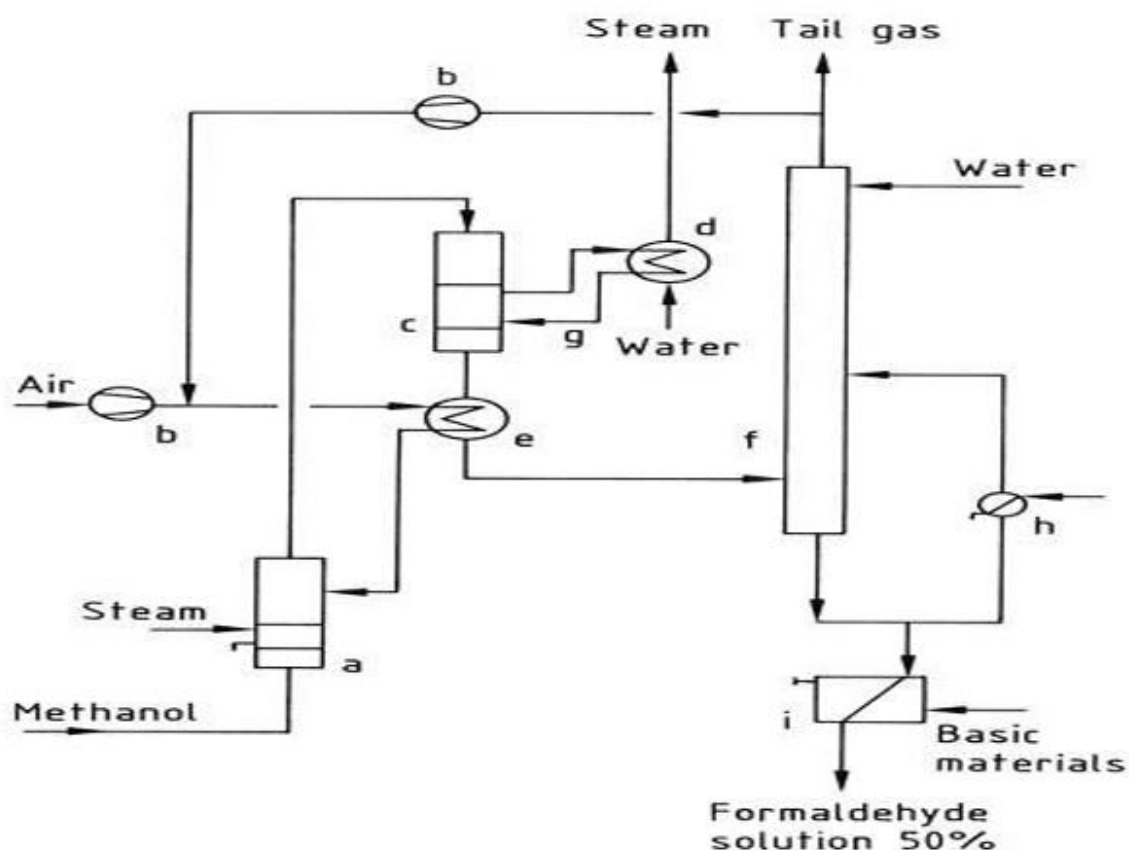


Формокс вводит сырье, содержащее более низкие концентрации метана, чем окружающий пар, а также пар и воздух, чтобы обеспечить стабильную реакцию и исключить возможность взрыва. «В ходе данного процесса осуществляется синтез высокоочищенного формальдегида, в составе которого присутствуют лишь минимальные доли оксида углерода, диметилового эфира, диоксида углерода, а также различных побочных продуктов, в том числе муравьиной кислоты» [8].

«Процесс осуществляется путём введения паров метанола и воздуха (иногда также хвостовых газов из предыдущих циклов) в реактор, внутри которого находится катализатор на основе оксида железа. В результате реакции метанола с кислородом внутри реактора передающая жидкость поглощает выделяющееся тепло и использует его для кипячения воды и производства пара, который может быть использован для питания других промышленных процессов» [19].

«В рамках описываемого процесса происходит генерация газов, основным компонентом которых является формальдегид. Данные газы подвергаются транспортировке в специальную камеру, предназначенную для их абсорбции и последующей конденсации при взаимодействии с подаваемой в камеру водной средой» [14].

«Для дополнительной очистки водного раствора, содержащего муравьиную кислоту, применяется метод анионообменной фильтрации. В результате получается конечный продукт, в котором массовая доля формальдегида может достигать 55 %. Необходимо учесть, что указанный показатель зависит от объёма воды, который был добавлен в абсорбционную камеру» [14].



а) Испаритель; б) Воздуходувка; в) Реактор; г) Котел; д) Теплообменник; е) Колонна поглощения формальдегида; ж) система циркуляции теплоносителя; з) охладитель; и) анионнообменная установка

Рисунок 4 – Схема производства формальдегида методом Формокс-процесс.

«Технологический процесс синтеза формальдегида из метанола основан на окислительной конверсии газовой фазы. Исходная реакционная среда формируется путем смешения атмосферного воздуха с рецикловым газом, извлеченным из абсорбционного узла. Для оптимизации энергобаланса процесса газовый поток может подвергаться предварительному подогреву в рекуперативном теплообменнике, где в качестве теплоносителя выступает горячий продукт реакции» [12].

«После температурной активации подготовленная газожидкостная смесь последовательно проходит через испарительный модуль и поступает в каталитический реактор трубчатого типа. Конструкция реакционного блока

предусматривает использование стационарного каталитического слоя, обеспечивающего высокую степень конверсии исходных реагентов» [12].

Особенностью данной технологической схемы является замкнутый цикл рециркуляции отходящих газов, что позволяет минимизировать потери сырья и повысить общую эффективность процесса.

Газовая смесь проходит через трубки, заполненные катализатором, тогда как высококипящее теплоносительное масло циркулирует снаружи этих труб, обеспечивая эффективный отвод тепла, выделяющегося в результате экзотермической реакции. Конструктивно реактор выполнен по типу кожухотрубчатого аппарата (так называемая «ракушка») с внутренним радиусом около 2,5 м, в котором установлены трубы длиной порядка 1,0–1,5 м. Температурный режим поддерживается изотермическим способом на уровне примерно 340 °С, что способствует стабильной активности катализатора и предотвращает локальный перегрев. Избыточное количество воздуха вводится в систему для обеспечения полной окислительной конверсии, а тепло реакции частично используется для генерации пара в сопряжённом паровом котле.

Существенным элементом безопасности процесса является регулирование соотношения компонентов воздушно-метанольной смеси с целью предотвращения образования взрывоопасных концентраций. Например, при понижении содержания кислорода до уровня около 10 мол.% за счёт частичной замены свежего воздуха на рециркулируемый хвостовой газ, допускается увеличение содержания метанола в исходной смеси. Это позволяет повысить эффективность процесса без компромиссов по безопасности.

Продукты реакции, покидающие реактор, проходят стадию теплообмена, в ходе которой температура газовой фазы снижается до приблизительно 110 °С. Далее охлаждённые газы поступают в нижнюю часть абсорбционной колонны. Эффективность абсорбции и итоговая концентрация формальдегида в растворе регулируются за счёт дозированного ввода технологической воды в верхнюю часть колонны. Получаемый водный

раствор формальдегида отводится из нижней части абсорбера через систему циркуляционного охлаждения и далее проходит очистку в ионообменной установке, где содержание побочной муравьиной кислоты снижается до требуемого уровня.

Финальный продукт процесса представляет собой водный раствор формальдегида с массовой долей до 55 %, при этом содержание остаточного метанола составляет от 0,5 до 1,5 мас. %. Конверсия метанола достигает значений от 95 до 99 мол. %, что определяется совокупностью факторов, включая активность и селективность катализатора, его термическое состояние и степень износа, а также тепловые характеристики реактора, такие как эффективность теплопередачи и пропускная способность. Совокупный молярный выход установки колеблется в пределах 88–91 %, что свидетельствует о высокой эффективности и оптимальной организации технологического процесса.

«В настоящее время в катализе находят широкое применение катализаторы на основе смеси оксидов железа (III) и молибдена (VI), преимущественно в форме MoO_3 , при этом атомное соотношение Mo к Fe варьируется в пределах от 1,7 до 2,5» [20]. Последние научные исследования сосредоточены на изучении катализатора с определённой фазовой композицией — ферримолибдата $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$.

Метод низкоэнергетического ионного рассеяния (LEIS) позволил установить, что поверхность таких катализаторов покрыта монослоем молибденсодержащих оксидов (MoO_x). С использованием ИК-спектроскопии было обнаружено присутствие на поверхности адсорбированных метанольных интермедиатов, включая CH_3OH и CH_3O -группы. Улучшенные каталитические свойства системы $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ в присутствии избытка MoO_3 объясняются формированием поверхностного монослоя MoO_x , играющего ключевую роль в активности и селективности [2].

Наблюдаемая взаимосвязь между изменением состава катализатора и его деградацией указывает на участие аморфного активного слоя,

локализованного на поверхности. Кроме физико-химической характеристики, ключевое значение приобретают данные по химической активности, позволяющие подтвердить участие молибденовых видов в реакционном процессе.

Железооксидные катализаторы, выраженные в пересчёте на Fe_2O_3 , демонстрируют низкую селективность при окислении метанола, способствуя его полной минерализации с образованием диоксида углерода, проходя через промежуточное образование формиата. Однако при введении минимального количества молибдена (0,25 монослоя) наблюдается значительное повышение селективности: идентифицируются продукты частичного окисления, такие как CO и H_2CO . Это подтверждает влияние MoO_x на доминирование реакционноспособных поверхностных видов [2].

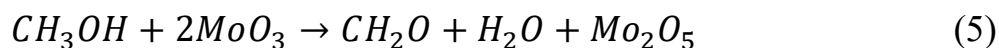
Исследования методом температурно-программированной десорбции (TPD) выявили схожесть процессов десорбции метанола на чистом оксиде молибдена (MoO_3) и его композитах с ферроматричным молибдатом ($\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$). Однако различия в энергетических параметрах этих систем приводят к изменению селективности образования формальдегида, что указывает на влияние структурных и электронных факторов на каталитические свойства материалов. Это указывает на завершённость формирования поверхностного слоя, обогащённого MoO_x .

Молибденовые виды (высшей степени окисления — Mo(VI)) интегрированы в активную зону поверхности железосодержащих молибдатных катализаторов, где они играют решающую роль в формировании селективной активности. Ключевым фактором, определяющим эффективность таких катализаторов, является степень окисления молибдена.

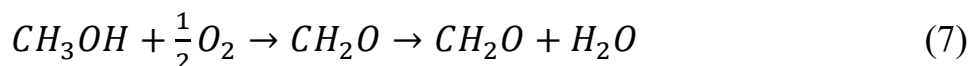
Экспериментальные данные подтверждают, что в процессе реакции Mo(VI) может восстанавливаться до Mo(IV) , а затем в условиях газофазного окисления восстанавливаться обратно до активной формы Mo(VI) , замыкая каталитический цикл. Тем не менее, несмотря на полученные данные, точная

пространственная структура активного центра остаётся предметом дальнейших исследований.

На оксидных катализаторах реакция идет по следующему окислительно-восстановительному механизму [19]:



или



«Окислительное дегидрирование метанола на оксидных катализаторах сопровождается побочным окислением формальдегида. Скорость процесса определяется взаимодействием метанола с адсорбированным кислородом на поверхности катализатора. Этот лимитирующий этап влияет на общую эффективность превращения» [19].

«Хотя механизм напоминает серебряные катализаторы, оксидные системы отличаются структурой активных центров, что сказывается на их селективности и стабильности» [19].

Влияние воды и метанола на кинетику процесса:

- Вода ингибирует как основную, так и побочную реакции;
- Метанол подавляет глубокое окисление формальдегида до СО и Н₂О.

Оксидные системы демонстрируют более высокую устойчивость к примесям по сравнению с серебряными катализаторами и их аналогами.

При температурах выше 400°С наблюдается снижение каталитической активности вследствие улетучивания продуктов термического разложения оксидов молибдена. Летучие соединения включают MoO₂(OCH₃)₂, MoO₂(OH)(OCH₃), MoO₂(OH) и другие. Дополнительным фактором, снижающим выход формальдегида при повышении температуры, является его термическая деградация [2].

Повышение термической и каталитической устойчивости системы может быть достигнуто за счет введения модифицирующих добавок, регулирующих состав и структуру активных центров.

Так например в систему вводят оксиды переходных металлов:

- Fe_2O_3 – повышает термическую устойчивость и селективность за счет изменения электронного состояния молибдена.
- V_2O_5 – усиливает окислительно-восстановительные свойства, снижая летучесть молибдатов.
- WO_3 – предотвращает спекание активных центров и увеличивает механическую прочность катализатора.
- CuO , Co_3O_4 , NiO – регулируют кислотно-основные свойства поверхности, влияя на скорость дегидрирования.

Оптимальный состав катализатора подбирается с учетом требуемых температурных условий, селективности и устойчивости к дезактивации.

1.3.3 Производство формальдегида с использованием метанола, катализируемого серебром

Исходное сырьё подвергается нагреванию до температуры примерно 600–700 градусов Цельсия. Это позволяет ускорить и сделать более сбалансированной эндотермическую реакцию дегидрирования. В результате такой обработки степень превращения метанола достигает 97–98 %.

«В описываемом методе применяется серебряный катализатор, который нанесён на нейтральную пемзовую подложку. Размеры катализатора варьируются в интервале от 80 до 150 миллиметров и зависят от количества серебра, распределённого на подложке, а также от размера гранул» [17].

«Побочные реакции, которые происходят параллельно, влияют на уменьшение количества формальдегида, требуя большего количества метанола. Обычно около 80-85 % метанола превращается в формальдегид, когда используется серебряный катализатор. Формалин, полученный таким способом, содержит около 10% метанола. Для очистки метанола из формалина применяют метод ректификации. Результаты образования формальдегида при

окислительном дегидрировании метанола на серебряном катализаторе сильно варьируют в зависимости от метода подготовки катализатора» [21].

При температурах выше 600 °С серебряный катализатор уступает железоксидным аналогам в эффективности окислительной конверсии метанола. В то время как системы на основе Fe_2O_3 обеспечивают практически полное превращение реагента в соответствии со стехиометрией процесса, Ag-катализатор способствует конкурирующему пути дегидрирования. Это альтернативное превращение метанола снижает селективность образования целевого продукта, что указывает на температурно-зависимый сдвиг механизма каталитического действия в зависимости от природы активного центра.

В промышленных условиях процессы на основе серебряных катализаторов реализуются в одном из двух режимов:

– Паровая конверсия.

Для интенсификации эндотермической реакции дегидрирования исходное сырье нагревается до ~ 700 °С, что способствует смещению равновесия и увеличению скорости превращения. В результате достигается конверсия метанола на уровне 97–98 %. После термической обработки реакционная смесь подвергается резкому охлаждению с целью минимизации побочных процессов. Далее парогазовая фаза направляется в абсорбционную колонну, где осуществляется выделение формальдегида с получением раствора, содержащего 40–55 % (масс.) формальдегида. Побочными компонентами являются следовые количества метанола и муравьиной кислоты, образование которой связано с избытком кислорода в ходе синтеза.

– Неполная конверсия.

Для минимизации нежелательных вторичных реакций исходное сырье подвергается нагреву до температуры порядка 630 °С. В ходе процесса окисления метанола происходит полное потребление кислорода, однако степень конверсии метанола варьируется в пределах 77–87 %. Полученная

газовая смесь подвергается охлаждению с последующей подачей в абсорбционную колонну, где образуется водный раствор формальдегида с массовой долей около 42 %.

В связи с возможным содержанием в растворе свыше 20 % непрореагировавшего метанола, проводится его дистилляция с целью выделения и рециркуляции неконвертированного сырья. Дальнейшая очистка раствора позволяет снизить концентрацию муравьиной кислоты и повысить содержание формальдегида до 55 % при выходе продукта более 90 %.

Альтернативным решением, применяемым рядом производителей, является использование дополнительного каталитического реактора, что способствует увеличению степени конверсии метанола. Данный подход исключает необходимость дистилляции и рециркуляции, а также минимизирует потери сырья.

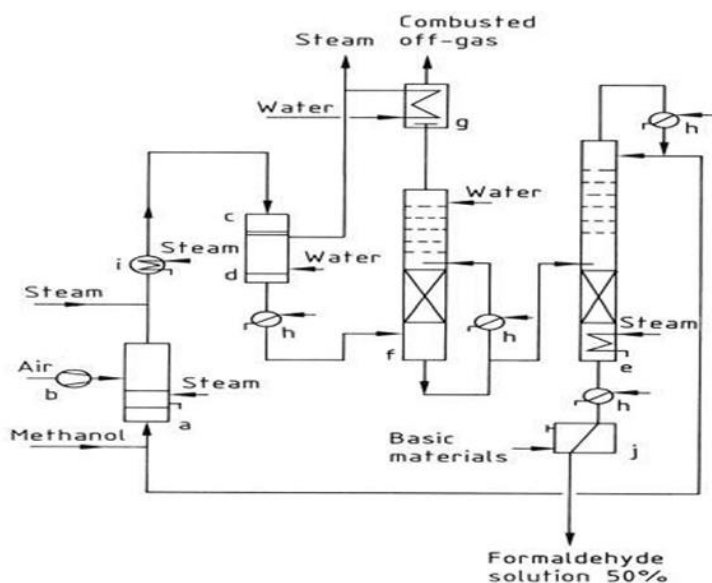


Рисунок 5 – Схема производства формальдегида с рекуперацией метанола

«После прохождения каталитического слоя реакционные газы подвергаются косвенному охлаждению водой с одновременной генерацией пара. Дальнейшее охлаждение осуществляется в теплообменнике, после чего газ направляется в нижнюю часть абсорбционной колонны. В

водоохлаждаемом секторе колонны происходит конденсация основной массы метанола, воды и формальдегида, а в верхней части остаточные количества формальдегида и метанола абсорбируются технологической водой в противотоке» [2].

Из абсорбера выводится 42 %-ный раствор формальдегида, направляемый на ректификацию в колонну, оборудованную паровым подогревателем и дефлегматором. В процессе разделения метанол отгоняется в виде дистиллята и возвращается в цикл через испаритель, тогда как кубовый остаток, содержащий до 55 % формальдегида и менее 1 % метанола, охлаждается и поступает на финишную очистку. Для достижения требуемых показателей качества (содержание муравьиной кислоты < 50 мг/кг) раствор дополнительно пропускают через анионообменный блок, обеспечивающий глубокую очистку от кислотных примесей.

Варьирование параметров процесса позволяет регулировать состав продукта. При необходимости получения 50–55 % формальдегида с содержанием метанола $\leq 1,5$ % ограничивают подачу пара и увеличивают избыток метанола, поддерживая соотношение рециркулируемого и свежего метанола в диапазоне 0,25–0,5. Для производства разбавленных растворов (40–44 % формальдегида) сокращают энергозатратную ректификацию метанола, что снижает расход пара и капитальные затраты.

Отходящий газ из абсорбера может быть либо сброшен в атмосферу (при условии отсутствия экологических норм), либо утилизирован с получением пара. Альтернативным решением является возврат инертного газа в реактор, что позволяет снизить требуемый избыток метанола в исходной смеси и повысить концентрацию формальдегида в продукте при меньших энергозатратах на дистилляцию.

Мольный выход процесса составляет 91–92 %.

Несмотря на более высокое потребление исходного метанола, производство формальдегида с серебряным катализатором может обеспечить более дешевую продукцию, чем процесс с использованием оксида железа.

Несмотря на то, что серебряные катализаторы служат всего несколько месяцев, их можно регенерировать, что способствует их более низкой стоимости, чем у железо-молибденовых катализаторов. Эта экономия затрат может компенсировать потери эффективности, особенно для небольших заводов, которые могут дешево получать метан для его преобразования в одном из двух подпроцессов.

«Применение серебряных катализаторов позволяет получать продукт более высокого качества. Так, при каталитическом производстве с использованием оксидов металлов формальдегид содержит меньше муравьиной кислоты, а также тяжёлых металлов, непрореагировавшего метанола и прочих примесей, чем при процессе с использованием серебряного катализатора» [1].

В патенте US 5401884 описан способ получения формальдегида путем окисления метанола на серебряном катализаторе с использованием оксида азота(I) (N_2O) в качестве единственного окислителя. Однако данный метод имеет ряд существенных недостатков, включая недостаточно высокий выход целевого продукта, сложность аппаратного оформления, а также отсутствие эффективных решений для оптимизации состава отходящих газов и снижения содержания остаточного метанола.

«Задача настоящего исследования заключается в разработке усовершенствованного способа синтеза формальдегида, обеспечивающего повышенную селективность и выход продукта без снижения каталитической активности» [2].

Указанная задача решается за счет проведения процесса окислительного дегидрирования метанола в газовой фазе на Ag-содержащих катализаторах с применением кислородсодержащего газа, содержащего от 1 до 50 об. % диоксида азота (NO_2)» [2].

В качестве сырья могут быть использованы различные виды метанола.

Оптимальная концентрация метанола в водных растворах составляет 40–95 мас. %, предпочтительно 50–85 мас. %. Метанол подается в реакционную

зону в парообразном состоянии либо в виде парогазовой смеси с водяным паром и, при необходимости, с инертным разбавителем (например, азотом).

В качестве окислителя применяется газовая смесь, содержащая 50–99 об. % воздуха и 1–50 об. % N_2O , предпочтительно 7–25 об.% N_2O . Мольное соотношение метанол : N_2O поддерживается в диапазоне 55 : 1–3,5 : 1, оптимально 7:1–4,5:1.

Источник N_2O : Закись азота является побочным продуктом промышленных процессов, таких как синтез адипиновой кислоты или гидроксиламина, где требует утилизации. Предлагаемый метод позволяет эффективно утилизировать N_2O в крупнотоннажном производстве [2].

Подача реагентов: N_2O вводится в реакционную смесь в разбавленном виде, предпочтительно с азотом.

Процесс осуществляется на неподвижном слое серебряного катализатора в вертикальном трубчатом реакторе. Катализатор представляет собой кристаллы серебра (размер частиц 0,1–3 мм, оптимально 0,2–2,5 мм), которые могут быть уложены многослойно с градиентом размеров для повышения эффективности.

Условия проведения процесса

- Температура: 550–750 °C (предпочтительно 660–700 °C).
- Давление: 0,5–3 бар (оптимально 1–1,5 бар).
- Время контакта: 0,001–1 с (лучше 0,002–0,1 с).
- Направление потока: Исходная смесь (пары метанола, кислородсодержащий газ, N_2O , инертный газ) подается сверху вниз через реактор.

Реакционные газы после выхода из каталитической зоны быстро охлаждаются (до температуры < 350 °C). Формальдегид извлекается из газовой смеси методом абсорбции водой в адсорбционной колонне.

Преимуществом метода являются: высокие показатели конверсии и селективности; снижение окисления водорода (побочного продукта реакции), что повышает его содержание в отходящем газе; энергоэффективность:

Увеличенное содержание водорода позволяет использовать его для рекуперации энергии (сжигание) или выделения в чистом виде.

1.4 Анализ технологий получения формальдегида

Сравнение двух методов синтеза формальдегида представляет собой сложную задачу, требующую оценки не только стоимости исходных компонентов, но и энергетических затрат, необходимых для достижения требуемого качества продукта. Особое внимание следует уделить стабильности промежуточных соединений, таких как формалин, который без стабилизации спиртом подлежит немедленной переработке.

Оба метода имеют как технологические достоинства, так и ограничения. Совместное применение серебряных и металлоксидных катализаторов создает выраженный синергетический эффект, обеспечивая полную конверсию метанола при селективности образования формальдегида до 90 %. Принципиальным достижением стало повышение концентрации целевого продукта в реакционной смеси до 18 % за счет оптимального распределения каталитических функций между компонентами системы. Серебряный катализатор инициирует первичное превращение сырья, в то время как металлоксидная фаза стабилизирует промежуточные соединения, существенно снижая образование нежелательных побочных продуктов. Однако реализация подобной схемы на практике затруднена из-за температурного градиента свыше 400 °C между секциями, а также из-за значительных различий в объеме катализатора, требуемого для каждой стадии (первая секция требует в 25 раз больше катализатора) [16].

Процесс с металлоксидным катализатором демонстрирует более высокую эффективность при крупномасштабном производстве (до 100 000 тонн формалина в год), в то время как метод с серебряным катализатором предпочтителен для маломощных установок (до 5000 тонн в год) из-за более низких эксплуатационных расходов при наличии дешевого метанола.

Серебряные катализаторы дешевле в краткосрочной перспективе и подлежат полной регенерации, в отличие от железоксидных, где восстановлению подлежит лишь молибден [16].

Кроме того, побочные газы серебряного процесса содержат до 20 % водорода, что позволяет эффективно утилизировать их с получением пара и минимизацией выбросов. В противоположность этому, хвостовые газы металлоксидного процесса практически не содержат горючих компонентов. Процесс на основе оксида металла генерирует достаточное количество тепла для экспорта пара, тогда как в серебряном процессе выработка пара ограничена и может потребовать дополнительного внешнего источника. Качество формальдегида также выше при металлоксидном катализе — продукт содержит меньше примесей, включая метанол, муравьиную кислоту и тяжёлые металлы, что особенно важно для современной промышленности, ориентированной на концентрированные и стабилизированные растворы формальдегида с минимальным содержанием примесей.

Таблица 1 – Анализ методического получения формальдегида [27]

Метод	Преимущества	Недостатки
На серебрянном катализаторе	1 Высокая производительность установки; 2 Простота конструкции реактора 3 Получение высококонцентрированного формалина 4 Низкое энергопотребление	1 Повышенный расход сырья 2 Содержание метанола в продукте до 8% 3 Высокое содержание муравьиной кислоты в нестабилизированном формалине 4 Высокая стоимость серебросодержащего катализатора
На оксидных катализаторах	1 Экономия сырья 2 Низкое содержание спирта и муравьиной кислоты в товарном продукте	1 Увеличенные затраты на сжатие воздуха и энергопотребление 2 Ограниченная масштабируемость производства 3 Дополнительные расходы на обслуживание и ремонт реактора 4 Высокая металлоёмкость конструкции 5 Сравнительно низкая производительность

1.5 Патентный поиск

В рамках исследования проводился анализ патентной информации с целью определения наиболее прогрессивных и результативных подходов к получению формальдегида. Собранные данные будут служить основой для аргументации актуальности и инновационности нашей работы, а также для

формулирования рекомендаций относительно дальнейшего изучения данной темы.

Таблица 2 – Патенты

Номер	Название	Патентообладатель	Описание
Патент № 2114097 Дата публикации: 27.06.1998	«Способ получения формальдегида»	Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН	«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 проницаемого материала, имеющего размер гидравлического радиуса поровых каналов 2,0 - 4,5 мм» [26].

Продолжение таблицы 2

Патент № 2404959 Дата публикации: 27.11.2010	«Способ получения формальдегида»	Учреждение Российской академии наук Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН (ИНХС РАН)	«Способ получения формальдегида дегидрированием метанола в присутствии оксидного Zn-Na содержащего катализатора при повышенной температуре, отличающийся тем, что проводят дегидрирование метанола путем химического сопряжения в присутствии перекиси водорода, взятой в количестве, обеспечивающем ее концентрацию в метаноле 0,8-1,5%, и в присутствии катализатора, дополнительно содержащего диоксид кремния, при следующем исходном составе компонентов, мас. %: Na₂O 1,2-1,4%; ZnO 0,8-1/2%; SiO остальное» [25].
Патент №2267479 Дата публикации: 10.01.2006	«Способ получения формальдегида»	Открытое акционерное общество «Нижнекамснефтехим»	«Способ получения формальдегида окислительным дегидрированием метанола кислородом воздуха при высокой температуре на серебросодержащем катализаторе в реакторе со стационарным слоем катализатора, содержащем распределитель»

Продолжение таблицы 2

			«газового потока с последующей абсорбцией полученных реакционных газов с образованием метанольного формалина и дальнейшей ректификацией, отличающийся тем, что в качестве распределителя газового потока используют инертную насадку из элементов геометрической формы, имеющих диаметр 3-10 мм, засыпанную на решетку, установленную перед слоем катализатора, при этом толщина слоя насадки составляет 50-500 мм» [24].
--	--	--	---

В контексте оптимизации процесса производства формальдегида предлагается рассмотреть метод окислительного дегидрирования метанола с использованием серебросодержащего катализатора. Данный процесс может быть осуществлён при высоких температурах в реакторе с неподвижным слоем катализатора, дополнительно оснащённом распределителем газового потока.

«Отличительной чертой данного метода является применение инертной насадки. В процессе синтеза формальдегида используется специальное распределительное устройство для газового потока в реакторе. Оно представляет собой инертную насадку, состоящую из элементов диаметром от 3 до 10 мм. Эти элементы располагаются на специальной решётке перед слоем

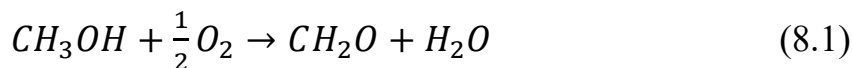
катализатора. Толщина слоя насадки может варьироваться от 50 до 500 миллиметров, что позволяет адаптировать устройство под различные условия работы реактора» [28].

«Элементы насадки могут быть изготовлены из различных материалов, таких как корунд, алюмосиликат, оксид алюминия или керамика. Каждый из этих материалов обладает уникальными свойствами, которые влияют на эксплуатационные характеристики насадки. Например, корунд отличается высокой прочностью и устойчивостью к термическим нагрузкам, что делает его идеальным для использования в условиях высоких температур» [22].

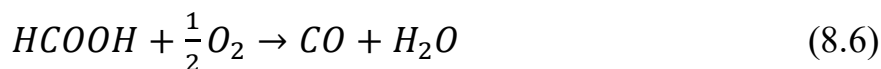
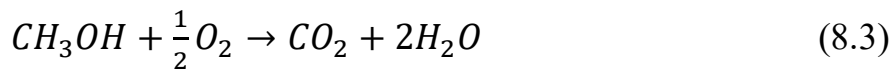
1.6 Физико – химические основы процесса

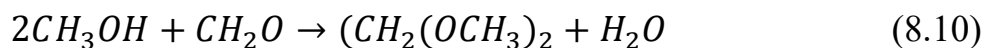
1.6.1 Химизм процесса

Метод, основанный на использовании серебряного катализатора, представляет собой процесс, в ходе которого спирты подвергаются окислению молекулярным кислородом в газовой среде [29]:



Параллельно могут происходить реакции, которые способствуют уменьшению количества формальдегида:





«Большинство побочных реакций развиваются под влиянием высокой температуры в свободном пространстве между зернами катализатора, а также, что очень важно, в объеме под слоем катализатора до зоны резкого охлаждения продуктов реакции. Часть побочных превращений протекает в смеси продуктов реакции после их охлаждения и конденсации» [29].

При рассмотрении характеристик взрывоопасности смеси метанола с воздухом следует учитывать, что диапазон концентраций, при которых возможно возникновение взрыва, варьируется в широких пределах — от 6,98 до 35,5 объёмных процентов при стандартных условиях. При повышении температуры, например, до 400 °С, эти пределы расширяются до 4,5–58 объёмных процентов [9], [11].

Для предотвращения возможных взрывов в процессе окислительной конверсии метанола на серебряном катализаторе в метанольную шихту добавляют водяной конденсат в качестве разбавителя. Введение воды в систему в объёме около 30 % приводит к сужению концентрационных пределов взрываемости до 5–25 % при температуре 400 °С. Увеличение доли паров воды до 50 % при тех же температурных условиях практически исключает возможность взрывной реакции [23], [30].

1.6.2 Кинетика процесса

Каталитическая конверсия метанола демонстрирует четкую зависимость механизма протекания от температурных условий. В высокотемпературной области (600-700 °С) процесс полностью контролируется внешнEDIффузионными ограничениями, что проявляется в зависимости скорости реакции от интенсивности массопереноса реагентов к активным центрам катализатора. Напротив, в низкотемпературном режиме (< 300 °С) доминирующим фактором становится кинетический контроль, при котором

скорость процесса определяется исключительно химическими превращениями на каталитической поверхности.

Особый интерес представляет переходная область (290-300 °С), где наблюдается сложное взаимодействие кинетических и диффузионных факторов. Экспериментальные исследования выявили, что при 200 °С в условиях окислительного механизма достигается максимальная селективность образования формальдегида - 3,6 % при степени конверсии метанола 4,6 %. Важным феноменом является возникновение автотермического эффекта при достижении 300 °С, приводящего к саморазогреву каталитической системы до температур 600-700 °С за счет экзотермического характера протекающих реакций.

Кинетические характеристики окислительной конверсии метанола на серебряном катализаторе в значительной степени определяются стехиометрическим соотношением реагентов в зоне реакции, в частности, соотношением метанола и воздуха. Влияние данного параметра на показатели конверсии и селективности имеет аналогии с температурными эффектами.

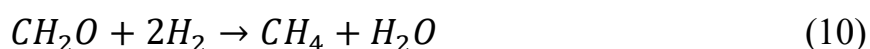
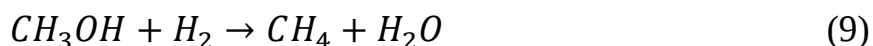
Увеличение объемной скорости подачи реагентов до 0,006 с. времени контакта: снижает температуру до 350 °С; переводит процесс в кинетическую область; приводит к образованию формальдегида как промежуточного продукта

При дальнейшем повышении температуры до 370-400 °С вновь проявляется диффузионный контроль, обусловленный возникновением значительных градиентов концентраций на поверхности каталитического слоя. Этот переход сопровождается изменением селективности процесса и требует тщательного регулирования.

Процесс окислительной конверсии метанола с использованием серебра осуществляется при стехиометрическом соотношении метанол : воздух, превышающем верхний предел взрывной концентрации, что подразумевает существенный избыток метанола.

При модификации подачи воздушного потока в реакционную зону значительная доля кислорода расходуется на окислительные процессы с образованием диоксида углерода (согласно реакции 2.3). Это приводит к резкому повышению температуры, что, в свою очередь, способствует крекингу формальдегида (реакция 2.5), снижая тем самым выход целевого продукта [29], [31].

Если снизить подачу потока воздуха, то возможны реакции присоединения H_2 с выделением метана:



Данные реакции способствуют снижению выхода формальдегида.

1.6.3 Механизм реакции

Процесс получения формальдегида осуществляется посредством гетерогенно-каталитической реакции, при которой превращение исходного вещества в целевой продукт происходит на межфазной границе, преимущественно на активной поверхности катализатора. В рассматриваемом случае ключевую роль играет адсорбция метанола на поверхности окисленного серебра.

Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что на неокисленной поверхности серебра адсорбция метанола практически не реализуется. Более того, повышение температуры приводит к уменьшению степени сорбции метанола на катализаторе.

В ходе хемосорбции на поверхности серебра происходит взаимодействие молекулярного кислорода с атомами металла, в результате чего наблюдается диссоциативное поглощение кислорода с образованием атомарных ионных форм.

Адсорбция кислорода на поверхности серебра происходит в три этапа, каждый из которых соответствует определённой степени окисления и характеризуется определенным типом взаимодействия между атомами кислорода и серебра.

Первая область адсорбции (низкая степень окисления)

Степень окисления: $0,1-0,12 \text{ см}^3\text{O}^2/\text{м}^2 \text{ Ag}$

На этом этапе поверхность серебра покрывается монослоем кислорода. Каждый атом кислорода связывается с двумя атомами серебра, образуя структуру Ag_2^sO . Это означает, что кислород располагается между двумя атомами серебра, формируя моноатомный слой.

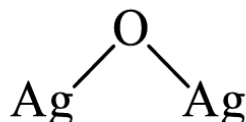


Рисунок 6 – Первая область адсорбции [18]

Вторая область адсорбции (средняя степень окисления)

Степень окисления: $0,22-0,26 \text{ см}^3\text{O}_2/\text{м}^2 \text{ Ag}$.

При увеличении степени окисления преобладают структуры, в которых атом кислорода связан только с одним атомом серебра. Это может быть либо одиночная связь Ag^sO , либо двойная связь Ag_2^sO_2 , где два атома кислорода взаимодействуют с двумя атомами серебра.



Рисунок 7 – вторая область адсорбции

Третья область адсорбции (высокая степень окисления)

При дальнейшем окислении на поверхности серебра формируются более сложные структуры с повышенным содержанием кислорода. Атомы кислорода образуют связи с несколькими атомами серебра, создавая

кластерные соединения. Это может приводить к образованию оксидных плёнок или поверхностных комплексов с высокой концентрацией кислорода.

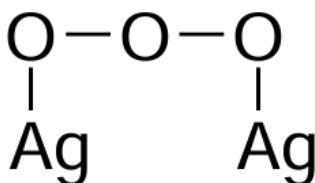


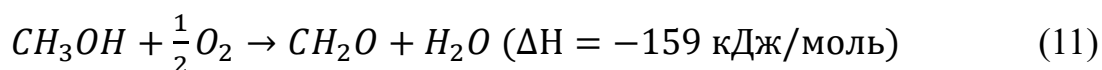
Рисунок 8 – третья область адсорбции

Каталитическая избирательность серебра обусловлена его способностью формировать особые кислородные состояния. В отличие от большинства металлов, где при активированной адсорбции кислорода преобладают атомарные ионные формы типа O^- и O^{2-} , приводящие к полному окислению реагентов, на поверхности серебра формируются преимущественно молекулярные ионы O_2^- и O_2^{2-} . Эти виды кислорода включаются в состав поверхностных оксидных структур, например, $\text{Ag}^{2+}\text{O}_2^{2-}$. Атомарные кислородные ионы, вовлечённые в образование каталитически активных центров, способны ослаблять или полностью разрывать химические связи в молекуле метанола при его адсорбции. Последующие реакции осуществляются либо между двумя хемосорбированными частицами, локализованными на соседних активных центрах, либо между хемосорбированными и физически адсорбированными компонентами или компонентами, поступающими из газовой фазы.

1.6.4 Термодинамика процесса

С точки зрения термодинамики, реакция получения формальдегида является сложной, так как включает в себя как экзотермические, так и эндотермические стадии.

Основная химическая реакция процесса описывается следующим образом:



Эта реакция является экзотермической, что благоприятно с термодинамической точки зрения. Однако, при избыточной температуре возможны побочные реакции полного окисления метанола до СО и СО₂, а также дальнейшего окисления самого формальдегида, что приводит к снижению выхода целевого продукта. Поэтому выбор температурного режима крайне важен: оптимальной считается область 600–650 °С, при которой достигается баланс между скоростью реакции и термодинамической устойчивостью формальдегида.

Катализатор на основе серебра способствует активации кислорода и дегидрированию метанола. Пемза используется в качестве носителя благодаря своей пористой структуре и высокой термостойкости, что обеспечивает равномерное распределение серебра и устойчивость к спеканию. Важным аспектом является то, что реакция проходит в условиях избытка кислорода, что требует точного контроля, так как избыток О₂ способствует окислению формальдегида до СО₂.

С точки зрения свободной энергии Гиббса (ΔG), при рабочих температурах реакция имеет отрицательное значение, что подтверждает её самопроизвольность. Однако термодинамический анализ также показывает, что при повышении температуры возрастают потери продукта за счёт побочных процессов, поэтому требуется тщательная оптимизация условий.

Тепловой эффект процесса получения формальдегида методом окислительного дегидрирования определяется соотношением между степенью протекания реакций окисления и дегидрирования. Регулируя подачу кислорода, возможно управлять тепловым балансом системы за счёт изменения доли экзотермических окислительных реакций. Это термодинамическое преимущество упрощает реализацию процесса, поскольку

устраняется необходимость в подводе тепла к реакционной зоне, что характерно для эндотермических превращений.

При каталитической конверсии метанола с уровнем превращения 85–90 % массовая доля образующегося формальдегида составляет 80–85 % от теоретически возможного выхода. В процессе дегидрирующих превращений наблюдается увеличение объёма реакционной газовой смеси вследствие выделения молекулярного водорода, что термодинамически смещает равновесие системы в сторону образования целевого альдегида. Существенное влияние на селективность процесса оказывает пониженное давление (0,1–0,3 МПа), создающее благоприятные условия для протекания эндотермических реакций дегидрирования. Дополнительными факторами, способствующими росту выхода формальдегида, являются оптимальная температура катализа (600–650°C) и высокая степень очистки исходного сырья.

2 Технологическая часть

2.1 Характеристика сырья и готовой продукции

«В цехе И-16 используется метод производства формальдегида окислением метанола кислородом воздуха на катализаторе «Серебро на пемзе» с последующим поглощением формальдегида водой. При этом производится метанольный формалин с содержанием формальдегида в растворе около 37 % масс. и метанола 6-12 % масс»[29].

Метанольный формалин на второй стадии производства проходит стадию обезметаноливания для получения формалина с содержанием метанола в районе 1,5 % масс. (обезметанолённый формалин колонны установки И-6 – не более 2,5 % масс., колонны установки И-6 и колонны № 202 отделения И-16 – не более 1,5 % масс.) Обезметанолённый формалин передается в установку И-6 для производства 4,4-диметил-1,3-диоксана (ДМД). Для процесса получения ДМД предпочтительно наименьшее содержание метанола в формалине, так как при этом сокращается выход побочных продуктов.

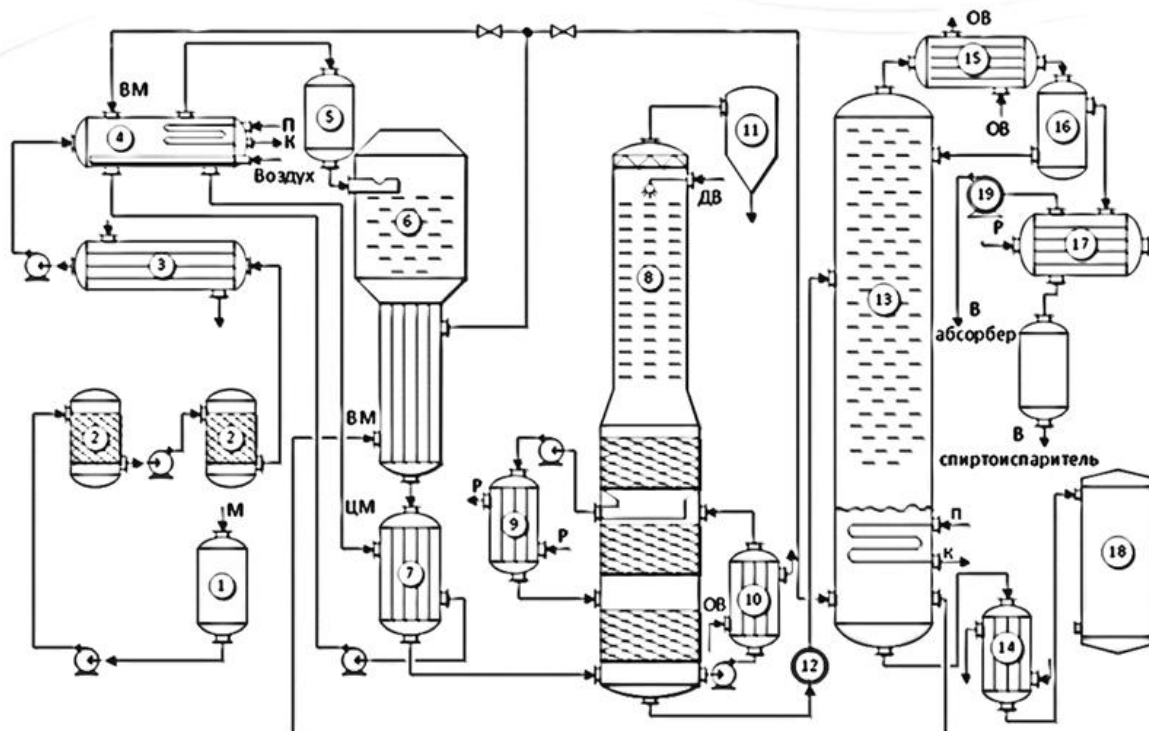
Таблица 3 – «Характеристика сырья и готовой продукции» [29].

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	2.1. Жесткость, ммоль/дм ³ 2.2. Содержание железа, мг/дм ³ 2.3. pH	Не более 0,005 Не более 0,05 6,5-7,5

Продолжение таблицы 3

3.Кислота азотная концентрированная	ГОСТ 701-98	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.Оборотная вода	Технологический регламент установки оборотного водоснабжения	5.1.Содержание взвешенных частиц, мг/дм ³ 5.2. общая жесткость, ммоль/дм ³	Не более 20 Не более 5
6.Пар	Технологический регламент №4	6.1. Давление, кгм/см ² 6.2. Температура	18-25 +350
7.Природный газ		7.1 Состав, объемная доля, %: Метан Этан Пропан Бутан Азот Двуокись углерода 7.2. Плотность кг/м ³	86-97 1,5-4 1-6 0-4 1-2 0-1 0,741

2.2 Описание технологической схемы



1. резервуар метанола; 2. фильтры; 3. теплообменник (20-40°C); 4. спиртоиспаритель; 5. огнепреградитель; 6. контактный аппарат (6/1-зона окисления, 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

Рисунок 9 – Технологическая схема производства формальдегида

«Спирт, поступающий из железнодорожной цистерны, с помощью насоса направляется в приёмный резервуар (поз. 1), откуда далее подаётся на фильтрующее устройство (поз. 2, секция 2/1) для удаления механических примесей. Извлечённые твёрдые загрязнения направляются на термическое уничтожение. После фильтрации спирт проходит теплообменник (поз. 3), где нагревается от 20 °С до 40 °С за счёт теплообмена с конденсатом, поступающим из кипятильника, обслуживающего разделительную колонну. Подогретый спирт затем подаётся в испарительное устройство

(спиртоиспаритель, поз. 4), куда также добавляется спиртректификат из сборника (поз. 18)» [16].

«Дополнительно в спиртоиспаритель принудительно подаётся воздух, предварительно очищенный от твёрдых примесей, с помощью воздушной подушки. Внутри системы осуществляется замкнутая циркуляция спирта (поток 39) по следующему маршруту: спиртоиспаритель (поз. 4) → насос → теплообменник-рекуператор (поз. 7) → спиртоиспаритель. В теплообменнике 7 циркулирующий метанол нагревается за счёт охлаждения контактных газов, обеспечивая эффективную рекуперацию тепловой энергии» [16].

«Заключительная стадия нагрева и испарения метанола реализуется с использованием водяного пара, благодаря чему в спиртоиспарителе поддерживается температурный диапазон 50–65 °С. Поддержание данного режима критически важно для предотвращения формирования взрывоопасных концентраций в метанол-воздушной смеси. В результате установленных параметров достигается стабильная объёмная концентрация метанола на уровне 48–52 %.» [16]. «Полученная спиртово-воздушная смесь направляется в теплообменник-перегреватель, где посредством насыщенного водяного пара под давлением 5 кгс/см² осуществляется её нагрев до температуры 90–125 °С. Такой термический режим необходим для предотвращения перехода спирта в конденсированное состояние и последующего осаждения на поверхности серебряного катализатора, что могло бы привести к снижению его активности в ходе каталитического процесса» [16].

Далее перегретая смесь проходит через огнепреградитель (поз. 5) и поступает в контактный реактор (поз. 6), в котором при температуре 350–550 °С в присутствии серебряного катализатора осуществляется каталитическое окисление спирта с образованием формальдегида [16].

3 Расчетная часть

3.1 Материальный баланс реакционного узла

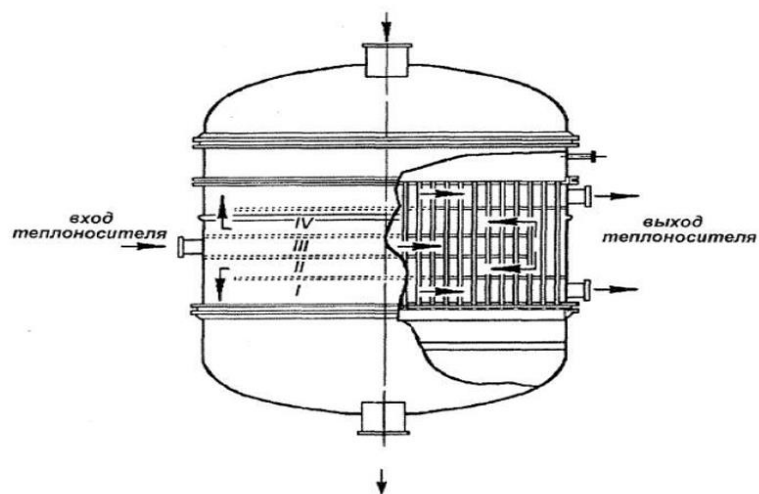
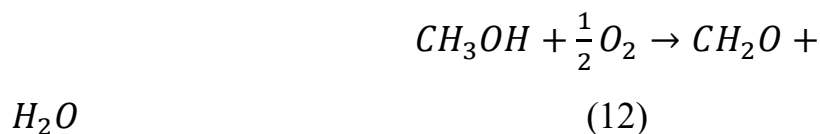


Рисунок 10 – реакционный узел



Исходные данные:

$$\text{Выход } \text{CH}_2\text{O} = 100\,000 \frac{\text{т}}{\text{год}} = 11415,53 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$$

$$\text{Конверсия } \text{CH}_3\text{OH} = 89\%$$

Состав шихты: CH_3OH – 70%, H_2O – 30%

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

1. Расчет массы поступающего кислорода

$$G(\text{O}_2) = \frac{11415,53 \times 16}{30} = 6088,28 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$$

2. Расчет массы метанольной шихты

Технический метанол находим из соотношения $\text{CH}_3\text{OH} : \text{O}_2 = 1,2:1$

$$G(\text{CH}_3\text{OH})_{\text{шихта}} = 6088,28 \times 1,2 = 7305,94 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$$

3. Расчет состава метанольной шихты

$$G(CH_3OH) = 7305,95 \times \frac{70}{100} = 5114,16 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$$

$$G(H_2O) = 7305,95 \times \frac{30}{100} = 2191,78 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$$

4. Расчет прореагировавшего метанола

$$G(CH_3OH) = 5114,16 \times \frac{89}{100} = 4551,60 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$$

5. Непрореагировавший метанол

$$G(CH_3OH) = 5114,16 - 4551,60 = 562,56 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$$

6. Расчет количеств веществ в приходе

$$F(O_2) = \frac{6088,28}{32} = 190,2588 \frac{\text{кмоль}}{\text{ч}}$$

$$F(CH_3OH) = \frac{5114,16}{32} = 159,8175 \frac{\text{кмоль}}{\text{ч}}$$

$$F(H_2O) = \frac{2191,78}{18} = 121,7656 \frac{\text{кмоль}}{\text{ч}}$$

7. Расчет количеств веществ на выходе

$$F(CH_3OH) = \frac{562,56}{32} = 17,5800 \frac{\text{кмоль}}{\text{ч}}$$

$$F(H_2O) = \frac{1416,13}{18} = 78,6739 \frac{\text{кмоль}}{\text{ч}}$$

$$F(CH_2O) = \frac{11415,53}{30} = 380,5177 \frac{\text{кмоль}}{\text{ч}}$$

Таблица 4 – Материальный баланс

Приход			Расход		
Наименование вещества	G(кг/ч)	F(кмоль/ч)	Наименование вещества	G(кг/ч)	F(кмоль/ч)
Шихта	7305,94		CH_2O	11415,53	380,5177
CH_3OH	5114,16	159,8175	H_2O	1416,13	78,6739
H_2O	2191,78	121,7656	CH_3OH	562,56	17,5800
O_2	6088,28	190,2588			
Итого	13394,22	471,8419	Итого	13394,22	477,0496

3.2 Тепловой баланс

1. Тепловой эффект реакции при стандартных условиях

$$\Delta H_{298}(CH_3OH) = -238,66 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H_{298}(O_2) = 0 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H_{298}(CH_2O) = -108,57 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H_{298}(H_2O) = -241,84 \text{ кДж/моль}$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{298} &= (-241,84 - 108,57) - (-238,66) = -111,75 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} = \\ &= -111750 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}} \end{aligned}$$

Реакция является экзотермической

2. Тепловой эффект реакции на 380,5177 кмоль формальдегида

$$Q = (-\Delta H_{298}) = 111750 \times 380,5177 = 42522852,98 \text{ Дж}$$

Таблица 5 – коэффициенты для расчета теплоемкостей

Вещество	a	b × 10 ³	c × 10 ⁶	d × 10 ⁹
CH ₃ OH	15,28	105,2	-3,04	-
O ₂	31,00	10,71	0,32	-
CH ₂ O	18,84	58,37	-15,60	-
H ₂ O	31,47	3,37	-3,78	-

1. Физическое тепло реагентов

Теплоемкости реагентов (573,15K)

$$C_{\text{CH}_3\text{OH}} = 65,73 \text{ кДж/моль} \times K$$

$$C_{\text{O}_2} = 32,25 \text{ кДж/моль} \times K$$

$$Q = F \times C \times T \quad (13)$$

$$Q_{\text{CH}_3\text{OH}} = 159,8175 \times 65,73 \times 573,15 = 6020828,57 \text{ кДж}$$

$$Q_{\text{O}_2} = 190,2588 \times 32,25 \times 573,15 = 3516760,31 \text{ кДж}$$

2. Физическое тепло продуктов реакции

Теплоемкости продуктов (873,15K)

$$C_{\text{CH}_2\text{O}} = 47,14 \text{ кДж/моль} \times K$$

$$C_{\text{H}_2\text{O}} = 36,24 \text{ кДж/моль} \times K$$

$$Q = F \times C \times T \quad (14)$$

$$Q_{\text{CH}_2\text{O}} = 380,5177 \times 36,24 \times 873,15 = 12040704,84 \text{ кДж}$$

$$Q_{\text{H}_2\text{O}} = 78,6739 \times 47,14 \times 873,15 = 3238240,62 \text{ кДж}$$

Таблица 6 – Тепловой и энергетический баланс

Приход			Расход		
	кДж	кВт		кДж	кВт
$Q_{\text{CH}_3\text{OH}}$	6020828,57	1672,45	$Q_{\text{CH}_2\text{O}}$	12040704,84	3344,64
Q_{O_2}	3516,760,31	976,88	$Q_{\text{H}_2\text{O}}$	3238240,62	899,51
Итого	9537588,88	2649,33	Итого	15278945,46	4244,15

Дополнительно необходимо подать следующее количество тепла:

$$Q = 15278945,46 - 9537588,88 = 5705356,58 \text{ кДж}$$

3.3 Расчет насадки

Расход газовой смеси исходя из данных материального баланса:

$$V_{\text{смесь}} = F \times 22,4 \quad (15)$$

$$V_{\text{смесь}} = 471,8419 \times 22,4 = 10569,24 \frac{\text{м}^3}{\text{ч}} = 2,94 \frac{\text{м}^3}{\text{с}}$$

Отсюда найдем площадь сечения аппарата, а в последствие и его диаметр:

$$S = \frac{V_{\text{смесь}}}{\omega} \quad (16)$$

$$S = \frac{2,94}{1,5} = 1,96 \text{ м}^3$$

$$D = 1,13 \times \sqrt{S} \quad (17)$$

$$D = 1,13 \times \sqrt{1,96} = 1,582 \text{ м}$$

Радиус реакционной зоны равен 791 мм

Исходя из патентных данных наиболее подходящей является насадка с толщиной слоя 50 мм и керамическими шарами с диаметром 3 мм [13], [15].

Параметры керамической насадки?

$$\rho_{\text{насыпн}} = 2000 \text{ кг/м}^3$$

$$\rho_{\text{частиц}} = 3.56 \text{ г/см}^3$$

Для нахождения необходимого количества керамических шаров воспользуемся формулой:

$$m = \rho_{\text{насыпн}} \times V_{\text{насадка}} \quad (18)$$

Откуда объем насадки

$$V_{\text{насадка}} = \pi \times R^2 \times h \quad (19)$$

$$V_{\text{насадка}} = 3,14 \times 791^2 \times 50 = 0,098 \text{ м}^3$$

Следовательно масса насадки:

$$m = 200 \times 0,098 = 196 \text{ кг}$$

Из данных расчетов следует, что для увеличения селективности процесса необходимо перед слоем катализатора установить насадку в виде керамических шаров в количестве 196 кг

3.4 Расчет теплообменника

Произведем расчет и подбор стандартного кожухотрубчатого теплообменника для охлаждения 3,17 кг/с газовой смеси, содержащей формальдегид, от $T_1 = 600 \text{ }^\circ\text{C}$ до $T_2 = 180 \text{ }^\circ\text{C}$ водой с $t_1 = 90 \text{ }^\circ\text{C}$ и $t_2 = 123 \text{ }^\circ\text{C}$.

Характеристики формальдегида при средней температуре $106,5 \text{ }^\circ\text{C}$: $\rho_r = 0,547 \text{ кг/м}^3$; $C_r = 1508,48 \text{ Дж(кг}\cdot\text{K)}$; $\mu_r = 111,47 \cdot 10^{-6}$; $\lambda_r = 0,0314 \text{ Вт/(м}\cdot\text{K)}$

Характеристики воды при средней температуре 390C : $\rho_x = 954 \text{ кг/м}^3$; $C_x = 652,32 \text{ Дж(кг}\cdot\text{K)}$; $\mu_x = 0,266 \cdot 10^{-3}$; $\lambda_x = 0,684 \text{ Вт/(м}\cdot\text{K)}$

Тепловая нагрузка теплообменника:

$$Q_r = G \times C_r \times (T_2 - T_1) \quad (20)$$

$$Q_r = 3,17 \times 1508,48 \times (600 - 180) = 2008390,27 \text{ Вт}$$

Расход охлаждающей воды:

$$Q_x = Q_r$$

$$G = \frac{Q}{C_x \times (t_2 - t_1)} \quad (21)$$

$$G = \frac{2008390,27}{652,32 \times (123 - 90)} = 93,30 \text{ кг/с}$$

Определим большую и меньшую разности температур, а также среднюю движущую силу:

$$\Delta t_6 = 600 - 123 = 477$$

$$\Delta t_m = 180 - 90 = 90$$

$$\Delta t_{cp} = \frac{\Delta t_6 - \Delta t_m}{2,3 \lg \frac{\Delta t_6}{\Delta t_m}} \quad (22)$$

$$\Delta t_{\text{ср}} = \frac{477 - 90}{2,3 \lg \frac{477}{90}} = 232,32$$

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

Примем ориентировочное значение $Re = 15000$ и определим, какое число труб диаметром 25×2 мм потребуется:

$$n = \frac{4 \times G}{\pi \times d_3 \times Re \times \mu_r}, \quad (23)$$

где d_3 – эквивалентный диаметр, м;

μ_r – вязкость формальдегида, $\text{Па} \times \text{с}$

$$n = \frac{4 \times 3,17}{3,14 \times 0,021 \times 15000 \times 111,47 \times 10^{-6}} = 105$$

Принимаем одноходовой кожухотрубчатый теплообменник с диаметром кожуха – 400 мм и числом труб – 111.

Уточненный расчет поверхности теплопередачи.

$$Re = \frac{4 \times 3,17}{3,14 \times 0,021 \times \left(\frac{111}{1}\right) \times 111,47 \times 10^{-6}} = 15514$$

Критерий Прандтля для формальдегида:

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

В соответствии с формулой определим коэффициент теплоотдачи

$$\alpha_r = \frac{\lambda_r \times Nu}{l}, \quad (24)$$

где, Nu – критерий Нуссельта (находим по формуле (13))

$$Nu = 0,021 \times Re^{0,8} \times Pr^{0,43} \quad (25)$$

$$Nu = 0,021 \times 15514^{0,8} \times 5,36^{0,43} = 97$$

Коэффициент теплоотдачи для формальдегида равен:

$$\alpha_r = \frac{0,0314 \times 97}{0,021} = 145 \frac{\text{Вт}}{\text{м}^2 \times \text{К}}$$

Определим критерий Прандтля для воды:

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

Скорость движения воды в межтрубном пространстве находим по формуле:

$$\omega_B = \frac{G}{\rho \times 0,785 \times (D^2 - nd^2)}, \quad (26)$$

где D – диаметр кожуха теплообменника, м;

n – число труб, шт;

d – внутренний диаметр теплообменника, м.

$$\omega_B = \frac{93,30}{954 \times 0,785 \times (0,4^2 - 111 \times 0,021^2)} = 1,12 \text{ м/с}$$

Для определения критерия Рейнольдса находим эквивалентный диаметр

$$d_э = \frac{D^2 - nd^2}{D + nd} \quad (27)$$

$$d_э = \frac{0,4^2 - 111 \times 0,021^2}{0,4 + 111 \times 0,021} = 0,0407 \text{ м}$$

Критерий Рейнольдса:

$$Re = \frac{\rho \times \omega_B \times d_э}{\mu} \quad (28)$$

$$Re = \frac{954 \times 1,12 \times 0,0407}{0,226 \times 10^{-3}} = 192420$$

Критерий Нуссельта:

$$Nu = 1,16 \times (d_э \times Re)^{0,6} \times Pr^{0,33} \quad (29)$$

$$Nu = 1,16 \times (0,0407 \times 192420)^{0,6} \times 0,22^{0,33} = 152,67$$

Коэффициент теплоотдачи от стенки к охлаждающей воде равен:

$$\alpha_x = \frac{152,67 \times 0,684}{0,0407} = 2565,76 \frac{\text{Вт}}{\text{м}^2 \times \text{К}}$$

Трубы теплообменника выполнены из нержавеющей стали,

коэффициент теплопроводности которой $\lambda_{ст} = 17,5 \frac{\text{Вт}}{\text{м}^2 \times \text{К}}$

Коэффициент теплопередачи:

$$K = \frac{1}{\frac{1}{145} + \frac{0,002}{17,5} + \frac{1}{5800} + \frac{1}{5800} + \frac{1}{2565,76}} = 129 \frac{\text{Вт}}{\text{м}^2 \times K}$$

Требуемая площадь поверхности теплопередачи определяется по формуле

$$F = \frac{Q}{K \Delta t_{\text{cp}}} \quad (30)$$

$$F = \frac{2008390,27}{129 \times 232,32} = 67 \text{ м}^2$$

Принимаем к установке один одноходовой кожухотрубный теплообменник типа ТН со следующей характеристикой: поверхностью теплообмена 68 м²; диаметром корпуса 400 мм; диаметр труб 25·2 мм: число труб 111.

Заключение

В рамках данной работы была проведена всесторонняя оценка и технико-химический анализ процесса получения формальдегида методом окислительного дегидрирования метанола. Основное внимание уделено исследованию существующих промышленных технологий, где выполнена их сравнительная характеристика с точки зрения эффективности, экономичности, экологической безопасности, технологической гибкости и эксплуатационной надёжности. По результатам анализа установлено, что наибольшее распространение в промышленной практике получил метод, основанный на использовании серебряного катализатора, благодаря его высокой селективности, стабильности, долговечности, устойчивости к дезактивации и возможности эффективного управления процессом в широком диапазоне технологических параметров, что делает его универсальным для различных производственных условий и масштабов.

В практической части работы были рассчитаны материальный и тепловой балансы производственного процесса с учётом реальных параметров эксплуатации. Кроме того, проведён инженерный расчёт ключевого технологического оборудования и дана оценка его эксплуатационной эффективности.

Одним из важнейших результатов исследования стало предложение по модернизации существующей производственной схемы путём внедрения газораспределительной насадки в контактный реактор. Такое техническое решение позволит существенно улучшить равномерность распределения реагентов по сечению реактора, повысить эффективность массопереноса и теплопередачи, увеличить степень превращения метанола, выход целевого продукта — формальдегида, а также сократить потери сырья. Кроме того, подобная модернизация способствует снижению риска образования горячих зон, повышению общей надёжности оборудования, устойчивости технологического режима и снижению эксплуатационных затрат.

Список используемых источников

1. Дытнерский Ю. И. Процессы и аппараты химической технологии //М.: Химия. – 1995. – Т. 1. (дата обращения: 28.11.2024).
2. Жуков А. Б. и др. Окисление метанола до формальдегида в промышленных условиях с использованием различных железомолибденовых катализаторов //Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. – 2016. – Т. 59. – №. 5. – С. 65-71. (дата обращения: 03.10.2024).
3. 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. (дата обращения: 01.11.2024).
4. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного и нефтехимического синтеза: учебник для вузов. – М: Химия, 1981 – 608 с. (дата обращения: 09.03.2025).
5. Мамадиев Р. А. и др. Анализ способа получения формальдегида на железомолибденовых катализаторах и пути его интенсификации //Вестник Казанского технологического университета. – 2015. – Т. 18. – №. 24. – С. 38-40. (дата обращения: 08.04.2025).
6. Накрохин Б. Г., Накрохин В. Б. Технология производства формалина из метанола. – Новосибирск, 1995. – 444 с. (дата обращения: 08.02.2025).
7. Огородников С.К. Формальдегид: Химия, 1984. – 280 с. (дата обращения: 15.02.2025).
8. Получение катализаторов переработки метанола в формальдегид, метилформиат и диметиловый эфир / Дао Киен Кьунг. – 2019. (дата обращения: 27.03.2025).
9. Получение формальдегида на новой каталитической системе / И.Н. Шумкова, Т.С. Линькова, Д.Н. Земский, О.В. Хабибрахманова // Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий. — 2018. — № 2. — С. 275-282. (дата обращения: 23.10.2024).

10. Пушкарев А. Г., Архиреев В. П., Савина Т. А. Оценка влияния оксидного катализатора окисления метанола в формальдегид на качество карбамидоформальдегидного концентрата//Химическая промышленность сегодня. – 2011. – №. 2. – С. 37-41. (дата обращения: 29.09.2024).
11. Рахматуллина, А. П. Химическая технология переработки газового сырья. Химия ситнез-газа: учебное пособие / А. П. Рахматуллина, Д. В. Бескровный. — Казань: КНИТУ, 2017. — 160 с. (дата обращения: 18.09.2024).
12. Способ получения формальдегида. Патент РФ №: 2267479, МПК: C07C047/04, C07C047/052 (дата обращения: 24.10.2024).
13. Способ получения формальдегида. Патент РФ №: 2404959, МПК: C07C047/04, C07C045/00 (дата обращения: 25.11.2024).
14. Способ получения формальдегида. Патент РФ №2114097, МПК: C07C47/052 (дата обращения: 29.01.2025).
15. Справочник нефтехимика в двух томах / под. Ред. Огородникова С.К. –Л. : Химия, 1978 (дата обращения: 26.01.2025).
16. Справочник нефтехимика в двух томах / под. Ред. Огородникова С.К. –Л. : Химия, 1978 (дата обращения: 13.01.2025).
17. Технологический регламент получения формальдегида цеха И-16
18. 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. (дата обращения: 03.04.2025).
19. Фролов Д. П. Получение олово-молибденового катализатора в производстве метилформиата//Аллея науки. – 2020. – Т. 1. – №. 7. – С. 331-335. (дата обращения: 19.03.2025).
20. Шумкова И. Н. и др. Получение формальдегида на новой каталитической системе //Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий. – 2018. – Т. 80. – №. 2 (76). – С. 275-282. (дата обращения: 10.04.2025).
21. Bahmanpour A. M., Hoadley A., Tanksale A. Critical review and

exergy analysis of formaldehyde production processes //Reviews in Chemical Engineering. – 2014. – Т. 30. – №. 6. – С. 583-604. (дата обращения: 17.09.2024).

22. Conversion of methanol to formaldehyde combination catalysts. Patent US №: 2519788, IPS: A, pub. date. 22.08.1950. (дата обращения: 17.10.2024).

23. Eastern Europe's Formaldehyde Market Report 2025 - Prices, Size, Forecast, and Companies [Электронный ресурс]. – URL: <https://www.indebox.io/> (дата обращения: 17.02.2025).

24. IARC Working Group on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans et al. Formaldehyde, 2-butoxyethanol and 1-tert-butoxypropan-2-ol //IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. – 2006. – Т. 88. – С. 1. (дата обращения: 08.10.2024).

25. Millar G. J., Collins M. Industrial production of formaldehyde using polycrystalline silver catalyst //Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2017. – Т. 56. – №. 33. – С. 9247-9265. (дата обращения: 08.11.2024).

26. No P. Technical and Economic Level, Justification of Basic Technological Solutions of Formalin Production in Navoyazot, Selecting the Optimal Production Method. (дата обращения: 08.12.2024).

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. (дата обращения: 18.11.2024).

28. Preparation of formaldehyde by oxidative dehydrogenation of methanol in the presence of dinitrogen oxide. Patent US №: 5401884, IPS: A, pub. date. 39.03.1995. (дата обращения: 06.12.2024).

29. Russia Urea Formaldehyde Market | Size, Share, Price, import, export, volume 2024 Forecast to 2031 [Электронный ресурс]. – URL: <https://www.24chemicalresearch.com/> (дата обращения: 10.02.2025).

30. World Health Organization et al. Formaldehyde. – World Health Organization, 1989. (дата обращения: 08.01.2025).

31. Ullman's encyclopedia of industrial chemistry, 744 с.