

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

федеральное государственное бюджетное учреждение

высшего образования

«Тольяттинский государственный университет»

Институт химии и инженерной экологии

Кафедра «Химия, химические процессы и технологии»

УТВЕРЖДАЮ:

Заведующий кафедрой

_____ Г.И. Остапенко
(Подпись) (И.О.Фамилия)

«_____» _____ 20__ г.

ЗАДАНИЕ

на выполнение Бакалаврской работы

Студенту Низямовой Диане Дамировне

1. Тема: Оптимизация процесса окисления метанола на Ag - содержащих катализаторах

2. Срок сдачи студентом готовой работы 19 июня 2016 г.

3. Исходные данные к работе: производительность 65 тыс.тонн/год по формалину.

4. Содержание текстового документа (перечень подлежащих разработке вопросов) Теоретическая часть. Обзор по физико-химическим основам процесса получения формальдегида. Технологическая часть – выбор варианта оптимизации работы установки, расчет материального и теплового балансов, оптимизация оборудования.

5 Перечень графического материала и иллюстрационного материала (ориентировочный)

1. Условия процесса окисления метанола

2. Таблица методов окислительной конверсии метанола

3. Механизм реакции на серебросодержащих катализаторах

4. Технологическая схема

5. Чертеж реактора

6. Характеристика инертной насадки

6. Консультант преподаватель иностранного языка А. В. Кириллова

7. Дата выдачи задания на выполнение Бакалаврской работы – 26.02.2017г.

Руководитель

_____ (подпись)

И. В. Цветкова
(И. О. Фамилия)

Задание принял к исполнению

_____ (подпись)

Д. Д Низямова.
(И. О. Фамилия)

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

федеральное государственное бюджетное учреждение

высшего образования

«Тольяттинский государственный университет»

Институт химии и инженерной экологии

Кафедра «Химия, химические процессы и технологии»

УТВЕРЖДАЮ:

Заведующий кафедрой

_____ Г.И. Остапенко
(Подпись) (И.О.Фамилия)

«_____» _____ 2017г.

**КАЛЕНДАРНЫЙ ПЛАН
бакалаврской работы**

Студента: Низямовой Дианы Дамировны

по теме: Оптимизация процесса окисления метанола на Ag - содержащих катализаторах.

Наименование раздела работы	Плановый срок выполнения раздела	Фактический срок выполнения раздела	Отметка о выполнении	Подпись руководителя
Введение	06.03.2017	07.03.2017	выполнено	
Теоретическая часть	20.03.2017	16.03.2017	выполнено	
Технологическая часть	03.04.2017	02.04.2017	выполнено	
Расчетная часть	19.04.2017	17.04.2017	выполнено	
Выполнение чертежей:	11.05.2017	11.05.2017	выполнено	
Выполнение плакатов	25.05.2017	22.05.2017	выполнено	
Заключение	2.06.2017	01.06.2017	выполнено	
Предварительная защита	20.06.2017	20.06.2017	выполнено	
Оформление работы	26.06.2017	24.06.2017	выполнено	

Руководитель выпускной квалификационной работы

_____ И.В. Цветкова
(подпись) (И.О. Фамилия)

Задание принял к исполнению

_____ Д.Д. Низямова
(подпись) (И.О. Фамилия)

ABSTRACT

The topic of the given graduation work is optimization of the process of methanol oxidation to formaldehyde.

This diploma paper is devoted to preparation of formaldehyde by oxidation of methanol using silver catalyst.

At the beginning of the theoretical part of this thesis work, we give a general picture of the reagents, namely about formaldehyde and methanol. The structure of the silver catalyst is observed in details

The aim of the project is improvement of the process methanol oxidation by changing the thickness of the nozzle installed before the catalyst.

This was made a patent search on the topic oxidation of methanol. And then we moved on to solving the problem.

In this thesis work examined the physico-chemical basis of the process methanol oxidative dehydrogenation, the characteristics of raw materials and semi-products, as well as the graphical part, which includes a process flow chart. Studied two cases of formaldehyde production: the technology on a silver catalyst and technology for metal oxide catalyst. The advantages and disadvantages of these two processes are described. Analyzed was the question of the catalyst choice.

The calculation of the material and energy balances and the drawing of the apparatus for the methanol oxidation process have been carried out.

We can draw the following conclusion that the use of this method allows to increase the conversion and selectivity of the process.

АННОТАЦИЯ

Выпускная квалификационная работа состоит из 61 страницы, 3 рисунков, 15 таблиц, 6 листов графического материала, использовано 21 источников.

ФОРМАЛЬДЕГИД, МЕТАНОЛ, ФОРМАЛИН, НАСАДКИ, КАТАЛИЗАТОРЫ, ОПТИМИЗАЦИЯ.

Объектом исследования является процесс получения 37% раствора формалина на серебросодержащих катализаторах.

Цель работы – увеличение технологических показателей процесса, а именно селективности и конверсии.

В теоретической части рассмотрены основные промышленные способы получения формальдегида, приведены физико – химические основы процесса на серебросодержащем катализаторе. В ходе работы приведен способ оптимизации технологии, выполнены расчеты материального и энергетического балансов реактора. На основании расчета материального баланса выполнен технологический расчет реактора.

Выпускная квалификационная работа выполнена в текстовом редакторе Microsoft Word 16 и представлена на электронном носителе

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	7
1. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	8
1.1. Формальдегид - основные модификации	8
1.2. Промышленные методы получения формальдегида	11
1.2.1. Окисление природного газа и низших парафинов	12
1.2.2. Окислительная конверсия метанола	16
1.2.2.1. Получение формальдегида на оксидных катализаторах	16
1.2.2.2. Получение формальдегида на серебряном катализаторе	18
1.3. Анализ технологий получения формальдегида	21
1.4. Физико – химические основы процесса получения формальдегида на серебряном катализаторе	23
1.4.1. Механизм процесса	25
1.4.2. Термодинамика реакций	26
1.4.3. Кинетика реакций	28
1.5. Патентный поиск	30
2. ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	33
2.1. Характеристика сырья и готовой продукции	33
2.2. Технологическая схема	35
3. РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ	41
3.1. Материальный баланс	41
3.2. Энергетический баланс	46
3.3. Расчет материального баланса по патентным данным	49
3.4. Расчет нерегулярной насадки	51
4. Аналитический контроль производства	53
5. Безопасность и экологичность производства	56
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	59
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	60

ВВЕДЕНИЕ

С каждым годом в России увеличивается доля произведенного формальдегида в виде 37% раствора – формалина. Лидером по выпуску формалина в России является Приволжский федеральный округ (332,442 тыс.т.). В 2013 году в общей сложности в Российской Федерации было произведено 636,601 тыс.т. формалина. При этом наиболее крупными производителями формалина являются США, Европа и Китай, доля их производства на рынке достигает 75% [1]. В мире формальдегид находит более широкое применение, в отличие России. Формальдегид, произведенный в России, идет на применение в собственных нуждах предприятия или на деревообработку, например, в США большой объём фенольных смол служит для изготовления теплоизоляционных блоков и достаточно большого количества конструкционных материалов, данные материалы могут применяться в автомобильной и авиационной промышленности, а также для изготовления судов. За рубежом из формальдегида получают множество различных ценных реагентов для фармацевтики, медицины и специальной химии. Еще одним направлением применения формальдегида – это получение этиленгликоля, спрос на который в мире активно растет [2].

Цель данной работы заключается в оптимизации процесса окисления метанола на серебросодержащих катализаторах. Для достижения заданной цели необходимо решить ряд задач:

- установка газораспределительной насадки в реактор перед слоем катализатора
- сохранение температурного режима процесса
- увеличение активности катализатора
- повышение селективности процесса

1. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

1.1. Формальдегид - основные модификации

Формальдегид имеет простой состав и структуру, но на практике можно встретить целое множество разнообразных модификаций этого соединения. Причиной этому служит очень высокая реакционная способность формальдегида как мономера. Молекулы формальдегида с легкостью реагируют между собой, образуя значительное количество различных линейных или циклополимеров. Формальдегид обычно используют в качестве консерванта, дезинфицирующего средства и термореактивного агента или реагента отверждающей смолы для адгезивов. Адгезивы, содержащие формальдегид, также включают мочевины, фенолы, меламин и полиацетальные смолы, которые можно найти в конструктивных изделиях на основе древесины, таких как древесностружечная плита, фанера, древесноволокнистая плита высокой плотности и древесноволокнистая плита средней плотности, а также изоляционные материалы, такие как мочевиноформальдегидная пена, минеральная вата и стекловата. Другие распространенные применения включают использование в поверхностных лаках и покрытиях, красках, ламинатах, чистящих средствах, косметике, удобрениях, инсектицидах, бальзамировании жидкости, бумаге и текстильной обработке.

Формальдегид также является значительным промышленным химическим промежуточным продуктом, используемый для синтеза других соединений, таких как 1,4-бутандиол, триметилпропан, пентаэритрит и гексаметиленetetрамин, которые используются в производстве полиуретана, пластификаторов, масляных смазок, покрытий из синтетических смол и взрывчатых веществ. Формальдегид также может быть синтезирован из озонлиза ненасыщенных углеводов.

Мономерный формальдегид

Формальдегид в виде мономера является бесцветным газом с резким запахом. Наличием большого количества молекул обуславливают характерным

запахом, формалин водный раствор формальдегида или параформальдегид (параформ)

Растворы, формалин

В широком смысле все растворы формальдегида можно разделить на два класса:

- 1) истинные – это растворы в которых CH_2O находится в виде мономера
- 2) химически связанные с растворителем

Первую группу образуют неполярные растворители такие как гексан, этиловый эфир, хлороформ, толуол. Процесс растворения формальдегида в таких растворителях не сопровождается выделением тепла, содержание формальдегида в них не значительно. Вторую группу представляют полярные растворители – спирты от метилового до гексилового, данное растворение сопровождается выделением тепла. Помимо спиртов в качестве полярных растворителей могут выступать такие соединения как формамид или ацетамид.

В водных растворах формальдегид присутствует в виде трех различных форм: негидратированного мономера – формальдегида, гидратированного – метиленгликоля и низкомолекулярных гидратированных полимеров – полимергидратов. Равновесие в данных растворах подвижно и меняется в зависимости от концентрации, температуры и значением pH.

Для увеличения стабильности раствора могут вводиться спирты, например, метанол, он увеличивает стабильность благодаря образованию в растворе полуацеталей $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OH}$. При увеличении содержания метанола в растворах формальдегида при постоянных концентрациях степень полимеризации уменьшается. В качестве стабилизаторов могут применяться различные поверхностно – активные вещества, а именно относящихся к классу сложных аминов, или к кислородсодержащим полимерам (например, поливиниловый спирт. Все стабилизаторы, как и метанол активны и действуют при концентрации формальдегида не выше 40-50 %.

Наиболее важной характеристикой, как и для производителя, так и для потребителя являются температурные условия хранения формалина в зависимости от содержания CH_2O и CH_3OH

Концентрация формальдегида	30	37	37	37	37	45	50
Концентрация метанола.....	1	1	7	10	12	1	1
Минимальная температура хранения.....	7	30	21	7	6	55	65

Формальдегид в товарной форме выпускается в виде водно – метанольных растворов. Формалином называется раствор, содержащий около 35% CH_2O и приблизительно 8% CH_3OH .

В России формалин выпускается в соответствии и действующим «ГОСТ 1625-89» [3] (табл. 1.1.1).

Таблица 1.1.1 – «Физико-химические показатели технического формалина» [3].

Наименование показателя	Норма марки		
	ФМ		ФБМ
	Высший сорт ОКП 24 1731 0120	1-й сорт ОКП 24 1731 0130	ОКП 24 1731 0200
1. Внешний вид	Бесцветная прозрачная жидкость. При хранении допускается образование мути или белого осадка, растворимого при температуре не выше 40°C		
2. Массовая доля формальдегида, %	37,2 ± 0,3	37,0 ± 0,5	37,0 ± 0,5
3. Массовая доля метанола, %	4-8	4-8	0,02

Продолжение таблицы 1.1.1

4. Массовая доля кислот в пересчете на муравьиную кислоту, %, не более	0,02	0,04	0,0001
5. Массовая доля железа, %, не более	0,0001	0,0005	0,008
6. Массовая доля остатка после прокаливания, %, не более	0,008	0,008	

Одним из важнейших показателей качества формалина является содержание НСООН. При завышенных показателях по данной кислоте раствор формальдегида подвергается анионной очистке.

Производят так же безметанольный формалин, полученный на окисных катализаторах с содержанием метанола 0,3 – 1,5 %. Данный продукт нестабилен и храниться, и перевозиться может исключительно в цистернах с обогревом.

Еще одной формой выпуска формальдегида в виде раствора может производиться в виде растворов спирта С₁-С₄.

1.2. Промышленные методы получения формальдегида

Основным методом получения является – каталитическое взаимодействие метанола с кислородом воздуха:



Данный процесс носит название окислительного дегидрирования. Но вследствие того, что при взаимодействии СН₃ОН с О₂ протекают также реакции

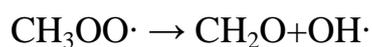
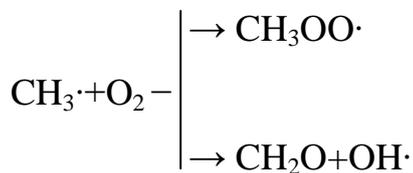
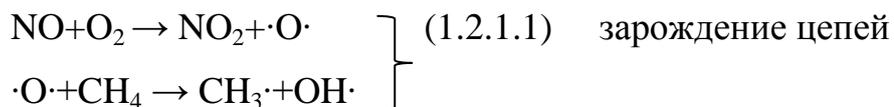
дегидрирования, крекинга и другие, более верным названием данного процесса является окислительная конверсия метанола в формальдегид [4].

1.2.1. Окисление природного газа и низших парафинов

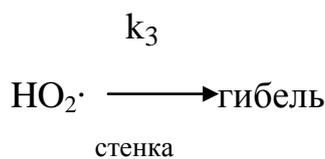
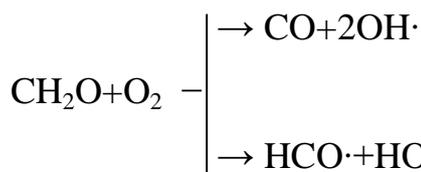
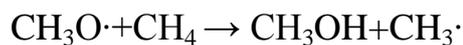
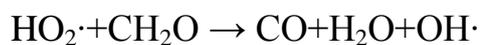
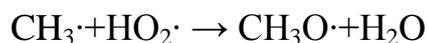
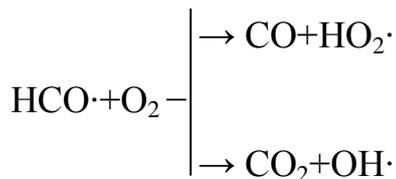
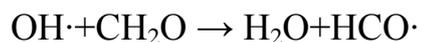
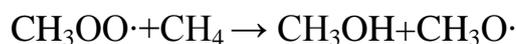
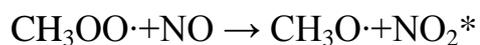
Значимым преимуществом данного процесса является доступность и дешевизна сырья, и сравнительная простота оформления технологического процесса. Получение формальдегида в данном процессе осуществляется прямым окислением природного газа кислородом воздуха. Но на практике данная технология не получила достаточного распространения из-за нестабильности образующегося формальдегида в условиях реакции. Температура реакции окисления метана составляет порядка $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ и более, а термическое разложение формальдегида заметно при $400\text{ }^{\circ}\text{C}$. Образующийся формальдегид подвергается дальнейшему окислению в присутствии кислорода. Поэтому даже при иницировании данного процесса инициаторами и при низких степенях превращения, показатели селективности формальдегида невысоки. Данный метод в мировых масштабах производства практически неприменим.

Гомогенное окисление CH_4 это обычная свободнорадикальная реакция. Без наличия инициаторов в реакционной смеси для данной реакции характерен индукционный период. Чтобы устранить или уменьшить время индукции, добавляют вещества, которые легко распадаются на свободные радикалы – чаще всего такими соединениями выступают HNO_3 или NO , а также O_3 , H_2O_2 , галогены, галогеноводороды и галогеналкиды, летучие алкилы свинца и т. д. Также в качестве инициатора может применяться CH_3OCH_3 преимуществом его использования является то, что данный эфир не загрязняет продукты реакции другими различными примесями. Для зарождения цепи стенки реактора часто обрабатывают раствором NBr и её различными производными. Иницирование реакции может происходить и под действием как УФ так и γ -излучения, иногда применяется ультразвук или малый электрический заряд, возможно применение также плазменной струи, но тогда роль окислителя выполняет CO_2 .

«Механизм цепной реакции может быть представлен следующим образом:



k_2



(1.2.1.2) продолжение цепей

(1.2.1.3) вырожденное разветвление

(1.2.1.4) обрыв цепей



Энергия активации суммарной реакции (1.2.1.1) равна 117, а реакция (1.2.1.2) 301 ± 13 кДж.» [5].

При добавлении к исходной смеси продуктов окисления конверсия метана ускоряется. Автокаталитический эффект возрастает в ряду $\text{CO} < \text{CH}_2\text{O} < \text{H}_2 < \text{OH}\cdot$.

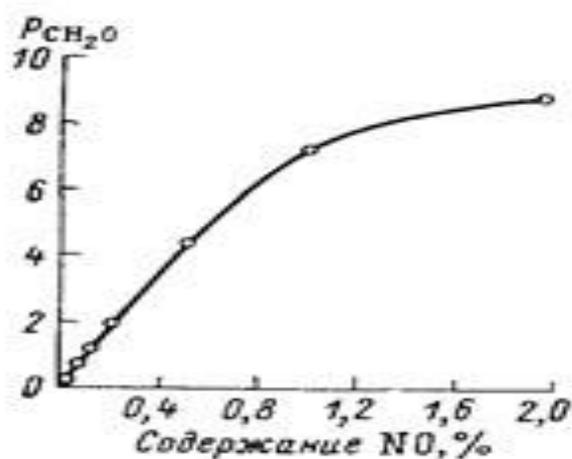


Рис. 1.2.1. «Зависимость выхода формальдегида от содержания NO в метано-воздушной смеси при 650 °С» [5].

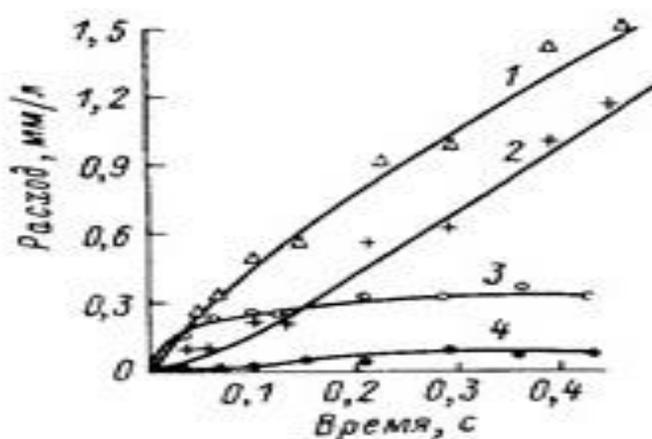
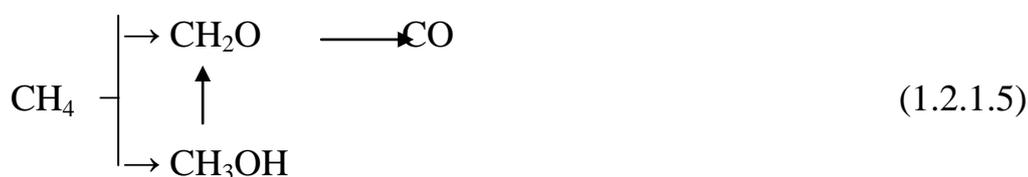


Рис. 1.2.2. «Кинетические кривые расходования метанола и накопления продуктов окисления при 700 °С.» [5]. Содержание N_2O_3 в исходной смеси 0,1%: 1 – метан; 2 – оксид углерода; 3 – формальдегид; 4 – метанол.

«Зависимость выхода формальдегида от содержания оксида азота (II)» [5]. (рис. 1.2.1), указывает на наличие предела эффективного действия,

характерного для инициаторов цепной реакции. Сопоставление кривых расходования метана (рис. 1.2.2) приводит к заключению, что при окислении очень быстро устанавливаются стационарные концентрации формальдегида и метанола. Соотношение этих продуктов; следовательно, и скоростей их образования, в ходе реакции практически не меняется и составляет примерно 1:9. По мере дальнейшего развития реакции происходит лишь накопление больших количеств оксида углерода, во много раз превосходящих содержание и метанола, и формальдегида. Применение метода радиоактивных индикаторов (метанол $^{14}\text{CH}_3\text{OH}$ и формальдегид $^{14}\text{CH}_2\text{O}$) позволило установить последовательность элементарных превращений в виде:



На схеме (1.2.1.5) видно, что метанол и формальдегид образуются параллельно, а на последующих стадиях метанол превращается в формальдегид, а последний – в оксид углерода. Понижение температуры и повышение общего давления увеличивает выход метанола. Концентрация метана в смеси с воздухом обычно находится выше верхнего предела взрываемости.

Для интенсификации процесса окисления предложен целый ряд гетерогенных катализаторов [6]. При 500-700 °С ускоряющее действие на превращение метана, оказывают: алюмосиликаты, кварц и т. п., благодаря наличию геометрически и энергетически неоднородных участков поверхности и, в особенности, кислотных центров. Реакцию можно проводить как в стационарном, так и в кипящем слое. Для повышения активности алюмосиликаты пропитывают растворами кислот, например, HF, HVO₃. Высокие показатели были получены с катализатором, в котором в качестве носителя применялся алюмосиликат, содержащий 10-11 % оксида алюминия, а

в качестве активного компонента – фосфат церия (2%) и оксид фосфора (0,05-0,06%). В этом случае при 750 °С выход формальдегида составлял 2,6%.

1.2.2. Окислительная конверсия метанола

1.2.2.1. Получение формальдегида на оксидных катализаторах

«Конверсия метанола при применении оксидов металлов меняется в ряду $\text{MoO}_3 < \text{TiO}_2 < \text{Fe}_2\text{O}_3 < \text{Cr}_2\text{O}_3 < \text{NiO} < \text{V}_2\text{O}_5 < \text{Mn}_2\text{O}_3 < \text{CuO} < \text{Co}_3\text{O}_4$. Селективность формальдегида является практически обратной последовательностью: « $\text{Co}_3\text{O}_4 < \text{CuO} < \text{Fe}_2\text{O}_3 < \text{Mn}_2\text{O}_3 < \text{Cr}_2\text{O}_3 < \text{NiO} < \text{V}_2\text{O}_5 < \text{TiO}_2 < \text{MoO}_3$

Показатели для молибдатов металлов меняются в рядах $\text{Na} \approx \text{Ca} < \text{Sr} \leq \text{Ni} < \text{MoO}_3 < \text{Ba} < \text{Pb} < \text{Cr} < \text{Cd} \leq \text{Bi} \leq \text{Co} < \text{Fe}$ и $\text{Cr} < \text{Co} < \text{Fe} < \text{Bi} < \text{Cd} < \text{Ni} < \text{Ba} < \text{Ca} < \text{Na} < \text{Pb}$ » [5].

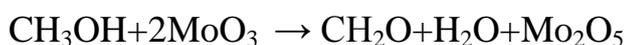
Наибольшей активностью обладают катализаторы, содержащие избыточное количество оксида молибдена (молярная доля 10% и более). В данном случае наблюдаются следующие последовательности: по активности – $\text{MoO}_3 < \text{Na} < \text{Sr} \leq \text{Ni} \leq \text{Pb} \leq \text{Ba} < \text{Cd} < \text{Co} < \text{Ca} < \text{Bi} < \text{Cr} < \text{Fe}$, а по селективности – $\text{Ba} \approx \text{Sr} < \text{Ni} < \text{Ca} < \text{Bi} \approx \text{Pb} < \text{Co} < \text{Cd} < \text{Cr} \approx \text{Fe}$.

На данный момент применяются катализаторы, содержащие смесь оксидов Fe (III) и Mo (VI) MoO_3 с атомным соотношением Mo к Fe от 1,7 до 2,5.

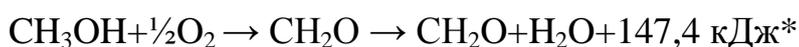
Последние научные разработки касаются исследования катализатора, а именно $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$. Анализ внешнего поверхностного слоя (Низкоэнергетического ионного рассеяния (LEIS)), показал, что молибдат содержащие катализаторы обладают поверхностным монослоем вида MoO_x , на поверхности которых CH_3OH и CH_3O были показаны методом ИК-спектроскопии. Улучшение каталитических характеристик ионами $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ катализаторов в присутствии избыточного количества MoO_3 , за счет поверхности монослоя MoO_x . Связь между старением и составом подразумевает активный материал аморфной структуры на поверхности. В дополнение к характеристике, химическая активность стала ключевым инструментом в обеспечении доказательств выделения MO. В перерасчете на Fe_2O_3 является крайне неизбирательным катализатором для окисления

метанола, получения формиата, как промежуточного вещества, ведущему к образованию CO_2 , за счет полного сгорания. Однако, при низких нагрузках MoO_3 (всего 0,25 существующих монослоев), оксид железа отличается значительной избирательностью, очевидной для идентификации CO и H_2CO в реакции. Изменение селективности отражает доминирование MoO_3 на поверхности. Это также было доказано по анализу TPD (температурная запрограммированная десорбция). TPD метанола на системе MoO_3 и $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ удивительно похожи, хотя и есть незначительная разница в отношении производства формальдегида из-за разницы энергии этих двух материалов. Выводом этого является завершение конечного слоя этих материалов, поверхность которых богата MoO_3 . MoO_3 был включен в комплекс, чтобы быть доминирующим на поверхности железных катализаторов на основе молибдатов, существующих в активной и селективные формах, молибдена (VI). При этом степень окисления является решающим значением для оптимальной производительности катализатора. Подтверждение вытекает из экспериментов, проведенных для определения деятельности других главных окислителей MoO_3 , как MoO_3 (VI). В ходе реакции активный молибден (VI) существует в виде восстановленного MoO_3 (IV), который можно легко использовать в газовой фазе, когда кислород вновь окисляется обратно до молибдена (VI). Определение конкретной конформации активного центра, однако, остается нерешенной [7].

На оксидных катализаторах окисление метанола протекает по окислительно – восстановительному механизму:



или



Таким образом, в основе превращения метанола на окисном контакте, как и на серебре, лежит реакция окислительного дегидрирования метанола. По существу, единственной побочной реакцией данного процесса является дальнейшее окисление образовавшегося формальдегида.

Лимитирующая стадия является взаимодействие метанола с поверхностным кислородом, собственно основной химический акт. Образующаяся вода оказывает тормозящее действие на обе реакции. Кроме того, метанол тормозит окисление формальдегида до оксида углерода и воды. Однако оксидные катализаторы значительно менее чувствительны к примесям, чем серебряный и его аналоги.

Из сопоставления уравнений для констант скоростей k_1 и k_2 видно, что энергии активации основной реакции более, чем в пять раз превышает соответствующий показатель побочной реакции и, следовательно, выход формальдегида должен увеличиться при возрастании температуры. Но было доказано, что при температуре более 400 °С катализатор теряет активность из-за уноса относительно летучих продуктов оксидов молибдена, состав этих летучих соединений может быть 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. Так же при дальнейшем повышении температуры процесса существенны потери формальдегида из-за его термического распада. Поэтому температура процесса поддерживается на уровне 350 – 390 °С. Стабильность катализатора можно повысить путем применения различных добавок.

Как следует из сопоставления приведенных данных, применение оксидного катализатора позволяет получать формалин с содержанием метанола не выше 0,6% и, что весьма важно, с крайне низким содержанием муравьиной кислоты (менее 0,02 %).

1.2.2.2. Получение формальдегида на серебряном катализаторе

В данном методе катализатором чаще всего является серебро, нанесенное на инертный носитель (пемза). Высота катализатора находится в пределах 80 – 150 мм и зависит от содержания серебра на носителе и величины гранул.

Сущность метода состоит в парофазном окислении метанола кислородом воздуха в адиабатическом реакторе с последующим поглощением продуктов реакции водой. Температура процесса - порядка 600°C. В процесс подается спирто-водо-воздушная смесь состава выше верхнего предела взрываемости

(36,4% объемные доли) по химическому уравнению окисления метанола в формальдегид: $\text{CH}_3\text{OH} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + Q$ (147,4 кДж/моль) $\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2 - Q$ (93,4 кДж/моль) $\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + Q$ (241,8 кДж/моль) Протекающие параллельно побочные реакции снижают выход формальдегида, повышая расход метанола. В среднем выход формальдегида достигает 80–85%, при степени конверсии метанола 85–90%. Формалин, получаемый на серебряном катализаторе, содержит до 10 % метанола. Для отделения метанола получаемый формалин подвергают ректификации. При окислительном дегидрировании метанола на серебряном катализаторе выходы формальдегида зависят главным образом от способа приготовления катализатора.

В патенте США 5401884 показан способ получения формальдегида из метанола на серебряносодержащем катализаторе, где используемым окислительным газом является исключительно оксид азота (I). Конечно, у данных процессов есть недостатки. Они до сих пор не могут считаться удовлетворительным по отношению к выходу, не предполагают дальнейших улучшений к качеству отходящего газа и содержания остаточного метанола или оформление производства только с использованием сложного оборудования. Задачей данного процесса является создание усовершенствованного способа, который способствует повышению селективности и выхода и не влияет на активность катализатора. Данная задача решается с помощью способа получения формальдегида путем окислительного дегидрирования метанола в газовой фазе на Ag - катализаторах при помощи кислородсодержащего газа, который содержит от 1 до 50% по объему оксида диоксида азота. В качестве исходных веществ могут использоваться чистый метанол, технический метанол, метанол-сырец или их смеси, предпочтительно с водой; концентрация метанола в водных смесях должна быть от 40 до 95% по массе, и предпочтительно от 50 до 85% по весу. Метанол подают в реакционное пространство в виде пара или в виде смеси с водяным паром и при желании, с инертным газом, например, азотом.

Используемый окислитель представляет собой кислородсодержащий газ. В соответствии с изобретением используется смесь, содержащая 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 между 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 нежелательным побочным продуктом из ряда промышленных процессов, например, из синтеза адипиновой кислоты или гидросиламина, где он должен быть удален. Данное новшество позволяет специфически использовать N_2O в промышленном масштабе.

По техническим причинам рекомендуется подавать N_2O в смесь исходных веществ в виде смеси с азотом. Исходные вещества подают известным способом через неподвижный слой серебряного катализатора, который установлен в вертикальном трубчатом реакторе. Катализатор предпочтительно содержит кристаллы серебра с размером частиц от 0,1 до 3 мм, в частности от 0,2 до 2,5 мм. Катализатор с неподвижным слоем может иметь многослойную структуру, посредством расположения кристаллов серебра в слоях различного размера частиц. Каталитический слой имеет многослойную структуру. Исходная смесь пара метанола, кислородсодержащего газа, N_2O и, если используется, инертный газ пропускают через трубчатый реактор сверху вниз.

В противном случае проводится одностадийный процесс уже известным образом, а именно путем пропускания исходной смеси через неподвижный слой катализатора при температуре от 550 до 750 °С, в частности от 660 до 700 °С. Процесс проводят непрерывно при давлении от 0,5 до 3 бар, в частности, от 1 до 1,5 бар. Время пребывания в зоне катализатора составляет от 0,001 до 1 секунды, предпочтительно от 0,002 до 0,1 секунды. Реакционные газы, выходящие из зоны катализатора, преимущественно охлаждаются в течение короткого времени, например, до температуры ниже 350 °С. Охлажденную газовую смесь целесообразно подавать в адсорбционную колонну, в которой

формальдегид вымывается из газовой смеси с помощью воды. Данный способ получения формальдегида имеет высокие выходы, высокую степень конверсии и высокую селективность. Также он подавляет окисление водорода, образующегося во время термического дегидрирования, до воды, что приводит к более высокому содержанию водорода в отходящем газе и, следовательно, к лучшему выходу энергии при сгорании или большему количеству водорода при удалении H_2 [8].

1.3. Анализ технологий получения формальдегида

«Естественно возникает вопрос о технико – экономическом сопоставлении двух рассмотренных фундаментальных вариантов окислительной конверсии метанола – на металлических (серебряных) и оксидных (железномолибденовых) катализаторах» [8]. Сопоставление данных двух методов является сложной задачей необходимо учитывать не только цены на исходные вещества, но и энергетические затраты на производство требуемые для обеспечения достаточного качества продукта. Также важно учитывать такие факторы как то, что формалин не стабилизированный метанолом обязательно должен сразу отправляться на переработку. Основные положительные и отрицательные стороны данных двух методов приведены в таблице №2. Как и все технологии эти два метода имеют свои преимущества и недостатки. В целом из сопоставления расчетных данных можно сделать вывод, что стоит отдавать предпочтение использованию технологии на оксидных катализаторах лишь тогда, когда требуется малая производительность приблизительно 9 тыс. т/год, при этом получаемый формалин должен сразу же перерабатываться. Также данный способ будет предпочтительным, если в области дальнейшей переработки формалина существуют очень жесткие требования на содержание муравьиной кислоты. Если планируется крупнотоннажное производство формалина или же экспорт формалина, то безусловно становится более предпочтительным технология на серебряном катализаторе. При сопоставлении как достоинств, так и недостатков данных методов есть возможность существенно уменьшить недостатки, если

установить в реакторе комбинированную систему из двух катализаторов. Например, метанола – воздушную смесь можно направить сначала через серебряный катализатор, а после на оксидный. Данный метод может обеспечить практически полную степень превращения метанола и значение селективности по формальдегиду 90%, увеличивается его содержание в отходящих газах до 18%. Но на практике данный процесс осуществить трудно, так существует существенный перепад температуры больше 400 °С между двумя секциями, что трудно реализуется в одном реакторном блоке. Также существует большая разница в загрузке катализатора на разные секции, разница по объёмам загружаемого катализатора на первую секцию превосходит в 25 раз.

Таблица 1.3.1 – Сопоставление методов окислительной конверсии метанола

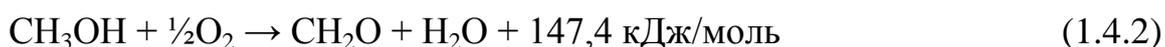
Метод	Преимущества	Недостатки
1	2	3
На серебряносодержащем катализаторе	1. Неограниченная производительность установки 2. Облегченная конструкция реакторного блока 3. Малая металлоёмкость и низкие энергетические затраты 4. Высокая выработка формалина	1. Повышенные затраты сырья 2. Содержание метанола в формалине около 8% 3. В формалине, не стабилизированном метанолом – увеличенное содержание муравьиной кислоты 4. Дорогостоящий катализатор – серебряносодержащий

Продолжение таблицы 1.3.1.

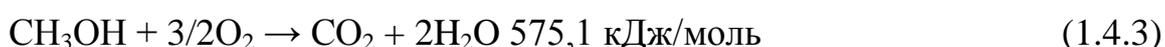
1	2	3
На оксидном катализаторе	1.Малый расход сырья 2.Низкое содержание в товарном формалине малых количеств метанола и муравьиной кислоты	1.Увеличение затрат на расходы воздуха и энергии 2.Ограничения по объемам производства 3.Дополнительные затраты на ремонт, трудности при эксплуатации реактора 4.Высокая металлоёмкость 5.Малая производительность

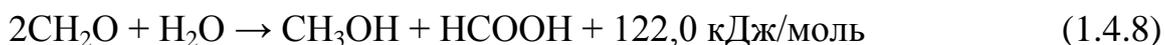
1.4. Физико – химические основы процесса получения формальдегида на серебряном катализаторе

Собственно образование формальдегида осуществляется в результате протекания параллельных реакций простого и окислительного дегидрирования метанола (тепловые эффекты ΔQ_{298} найдены на основе данных, $\Delta Q_{298} = - \Delta H_{298}$): «Образование формальдегида осуществляется в результате протекания параллельных реакций простого и окислительного дегидрирования метанола:



Наряду с этими реакциями в системе протекает целый комплекс побочных превращений.





К перечисленным реакциям в работе предлагается добавить следующие:



Наибольший вклад в побочные превращения вносят реакции (1.4.3), (1.4.4), (1.4.5) и (1.4.7)» [5].

Реакции (1.4.1) и (1.4.2) являются равновесными в термодинамическом смысле. Равновесие обоих превращений существенно сдвинуто в сторону образования продуктов реакции. Значение константы равновесия для реакций окислительного дегидрирования значительно выше, чем для простого дегидрирования. Это значит, что реакция (1.4.2) может развиваться до практически полного исчерпания реагента, взятого в недостатке, в данном случае кислорода. Неизрасходованный метанол может подвергаться лишь простому дегидрированию или побочным превращениям. Расчеты, проведенные на основе анализа экспериментальных данных, показали, что доля метанола, израсходованного по реакции (1.4.2), составляет, в условиях процесса на серебряном катализаторе, около 60%, а остальное – по реакции (1.4.1).

Из сопоставления уравнений (1.4.1)-(1.4.13a) можно сделать заключение о тепловом эффекте брутто-превращения метанола. Так, положительный тепловой эффект реакции (1.4.3) в полтора раза превышает по абсолютной величине отрицательный тепловой эффект для реакции (1.4.2). Подавляющее

большинство побочных реакций экзотермичны. Поэтому суммарный тепловой эффект положителен. В условиях технического процесса значение ΔQ составляет 90-110 кДж. На практике, с учетом того, что исходная смесь, попадая в реактор, нагревается более, чем на 500 °С, процесс осуществляется без отвода тепла, т. е. в условиях адиабатического режима.

Рассмотрение стехиометрии реакций (1.4.1)-(1.4.13а) показывает, что ключевые превращения протекают с увеличением объёма, а побочные – как с увеличением, так и с уменьшением объёма реакционной смеси. С учетом большого разбавления азотом, система в целом мало чувствительна к изменению давления (объёма). Термодинамические расчеты показывают, что изменение общего давления от 0,01 до 1 МПа практически не влияет на состав продуктов.

1.4.1. Механизм процесса

Основные превращения происходят на поверхности катализатора. Метанол адсорбируется на поверхности окисленного серебра. На поверхности свободного неокисленного серебра метанол адсорбируется очень слабо, причем с ростом температуры, количество поглощенного продукта уменьшается. В процессе хемосорбции кислорода на атомах серебра на адсорбированный кислород, происходит его диссоциация на атомные ионы (атомарная адсорбция). Выделяют 3 типа (области) адсорбции в зависимости от степени окисления серебра. При степени окисления до 0,1-0,12 см³ O₂ /м² Ag, т.е. в пределах покрытия поверхности монослоем кислорода, один атом кислорода связан с двумя поверхностными атомами серебра (Ag₂^S O):



С увеличением степени окисления до (0,22-0,26) см³ O₂ /м² Ag преобладает соединение, в котором атом кислорода связан с одним атомом поверхностного серебра (Ag^S O или Ag₂^S O₂):



При дальнейшем окислении возникает структура с большим содержанием кислорода на атом серебра:



Каталитическая специфичность серебра обуславливается особым состоянием кислорода на серебре. В то время как на других металлах при активированной адсорбции кислорода образуется только атомные ионы O^- или O^{2-} , вызывающие сгорание исходного продукта до углекислого газа, на серебре образуются поверхностные молекулярные ионы типа O_2^- или O_2^{2-} . Поверхностный ион в состав поверхностного оксида $\text{Ag}^{2+} \text{O}^{2-}$. Атомные ионы, образующие с серебром активные центры при адсорбции метанола на них ослабляют или полностью разрывают химические связи в адсорбированной молекуле. Дальнейшие взаимодействия протекают между двумя хемосорбированными частицами, находящимися на соседних активных центрах или между хемосорбированной частицей и физически адсорбированной или налетающей из объема молекулой.

1.4.2. Термодинамика реакций

Реакции окислительного дегидрирования имеют тепловой эффект, зависящий от доли реакций окисления и особенно дегидрирования. Так как окисление протекает с выделением тепла, введением тех или иных количеств кислорода, можно широко варьировать эффект суммарного превращения. Это является одним из преимуществ окислительного дегидрирования – устраняется эндотермичность процесса и необходимость в постоянном подогреве реакционной массы. Практически для получения формальдегида для поддержания необходимой температуры в зоне контактирования, с учетом возмещения потерь тепла в окружающую среду. Необходимо, чтобы процесс шел на 55% через окисление и на 45% через дегидрирование. Тогда процесс можно осуществлять в реакторе адиабатического типа, не имеющего

поверхности теплообмена. «При таком соотношении реакций дегидрирования и окисления исходная метанола-воздушная смесь должна содержать около 40% (объемные доли) метанола, что находится за верхним пределом взрываемости метанола в воздухе (36,5%)» [10]. Для того, чтобы температура процесса повышалась непропорционально повышению содержания кислорода в спиртовоздушной смеси можно или увеличить дегидрирующую способность катализатора, так как дегидрирование метанола в формальдегид является эндотермической реакцией или снизить температуру реакции охладив катализатор посредством теплообменных поверхностей.

Смещение равновесия реакций окислительного дегидрирования вправо обусловлено связыванием части водорода в воду, которая не принимает участия в равновесии реакций гидрирования – дегидрирования.



Разбавление метанола на 10-12% водой также смещает равновесие в сторону выхода формальдегида, за счет подавления побочных реакций. Образованию побочных реакций препятствует недостаток кислорода в процессе, т.к. глубокое окисление не получает значительного развития. Выход формальдегида на пропущенное сырье достигает 80-85% при степени конверсии метанола 85-90%. При дегидрировании ввиду отщепления водорода всегда происходит увеличение объемов газа, поэтому повышение степени конверсии благоприятствует низкое давление. Поэтому для процессов дегидрирования выбирают давление, близкое к атмосферному, а в некоторых случаях процесс осуществляют в вакууме. В места вакуума можно применять разбавление реакционной массы водяным паром.

В производстве формалина метанол разбавляют на 10-12% водяным паром.

Наличие водяных паров в реакционной массе ведет к снижению парциальных давлений реагентов и росту равновесной степени конверсии

1.4.3. Кинетика реакций

Кинетику реакций представим в таблице № 1.4.3.1

Таблица 1.4.3.1 - кинетика реакций

Температура процесса	Область протекания реакции	Выход (селективность по формальдегиду)	Конверсия метанола	Механизм реакции
200	Кинетическая	3,6%	4,6%	Окислительный
200-240	Кинетическая	1%	1,5-2%	Окислительный
290-300	Переходная	-	-	-
370-400	Внешне диффузионная	-	-	-
600-700	Вне диффузионная область	91-93%.	80%	Окислительного дегидрирования

При температурах 600-700 °С конверсия метанола лимитируется скоростью подвода веществ к катализатору – это означает, что реакция протекает во вне диффузионной области. При температурах менее 300 °С процесс протекает в кинетической области. При температурах 200 – 400 °С выход формальдегида уже составляет около 1%, а степень превращения метанола 1,5 – 2%. По окислительному механизму протекают реакции при температуре 200 °С при этом селективность по формальдегиду составляет 3,6%, а конверсия метанола 4,6%. В переходной области протекают реакции при температурах 290 – 300 °С. Самопроизвольное зажигание катализатора происходит при температуре 300 °С, при этом происходит самопроизвольное повышение температуры до 600 – 700 °С по исходному соотношению спиртовоздушной смеси. Изменением объёмной скорости подачи сырья, а именно её увеличением удаётся понизить температуру до 350 °С, что способствует переносу процесса в кинетическую область, но формальдегид в данном случае является лишь промежуточным продуктом. Так как время контакта составляет всего 0,006 секунд формальдегид накапливается, но при

последующем увеличении происходит расход и конечным продуктом реакции в данном случае является углекислый газ. В области внешней диффузии процесс перемещается при температуре 370 – 400 °С. Причиной протекания реакции в диффузионной области является разность концентраций веществ, участвующих в реакции на поверхности катализатора и реагентов в потоке реагентов. Разогретый катализатор сам служит источником тепла для поддержания высоких температур реакции, так же благоприятным фактором служит быстрое химическое взаимодействие молекул кислорода и метанола при этом быстро происходит израсходование молекул кислорода на проведение реакции. Для того, чтобы температура повышалась непропорционально повышению содержания кислорода в спиртовоздушной смеси можно или увеличить дегидрирующую способность катализатора, так как дегидрирование метанола в формальдегид является эндотермической реакцией или снизить температуру реакции охладив катализатор посредством теплообменных поверхностей.

Выход формальдегида на промышленных установках имеет значение больше 90% при температуре 600 – 700 °С, а содержание H_2 в отходящих газах составляет 18 – 20%. Данные значения по селективности и соответственно активности катализатора указывают на то, что проведение процесса в области диффузии является преимущественным. Так же возрастают значения производительности серебрясодержащего катализатора, возможность проведения процесса без подвода тепла, за счёт самопроизвольного разогрева катализатора. Во время прохождения реагирующих веществ через слой катализатора постепенно увеличивается содержание водорода и углекислого газа, при этом уменьшается количество формальдегида. Для понижения эффекта данного нежелательного процесса предусмотрен подконтактный холодильник, где происходит охлаждение при температуре не более 170 °С. При соотношении спиртовоздушной смеси в пределах значений 0,68:0,7 [11] достигается максимальный выход формальдегида 90%.

1.5. 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 формальдегида. Список найденных патентов представлен в таблице №1.5.1. В таблице № 1.5.2 указана краткая характеристика выбранного решения.

Таблица 1.5.1– Список изобретений, относящихся к исследуемой теме.

Номер	Название	Патентообладатель	Источник
1	2	3	4
Патент № 2267479 Заявлено 18.03.2004	«Способ получения формальдегида» [12].	ОАО «Нижекамскнефтехим»	Интернет
Патент № 2002129651 Заявлено 04.11.2002	«Способ получения формальдегида» [13].	ОАО «Нижекамскнефтехим»	Интернет
Патент № 1554307 Заявлено 31.10.1986	«Способ получения формальдегида» [14].	Дыкман Аркадий Самуилович	Интернет
Патент № 2404959 Заявлено 23.04.2009	«Способ получения формальдегида» [15].	Учреждение Российской академии наук Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН (ИНХС РАН)	Интернет

Продолжение таблицы 1.5.1.

1	2	3	4
Патент № 2114097 Заявлено 14.01.1997	«Способ получения формальдегида» [16].	Институт катализа им.Г.К.Борескова РАН	Интернет СО

Таблица 1.5.2 – Характеристика выбранного решения.

Номер патента	Название	Цель	Сущность
1	2	3	4
№ 2267479	«Способ получения формальдегида» [12].	«Повышение конверсии и селективности процесса на серебросодержащем катализаторе» [12].	«По предлагаемому способу формальдегид получают путем окислительного дегидрирования метанола кислородом воздуха при высокой температуре на серебросодержащем катализаторе в реакторе со стационарным слоем катализатора, содержащем распределитель газового потока, с

Продолжение таблицы 1.5.2.

1	2	3	4
			<p>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» [12].</p>

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.

2. ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

2.1. Характеристика сырья и готовой продукции

Серебряный катализатор очень чувствителен к различным примесям и особенно к каталитическим ядам, поэтому поступающие в процесс метанол, воздух, вода или водяной пар, вводимые в состав рабочей смеси, должны быть исключительно чистыми, это увеличивает выход формальдегида и удлиняет срок работы катализатора. В таблице 2.1.1 представлены «характеристики исходного сырья, материалов и полупродуктов» [17].

Таблица 2.1.1 – «Характеристика исходного сырья, материалов и полупродуктов» [17].

Наименование сырья, материалов и полупродуктов	Государственный или отраслевой стандарт, СТП, ТУ, регламент	Показатели по стандарту, обязательные для проверки	Регламентируемые показатели с допустимыми отклонениями
1	2	3	4
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. pH	не более 0,005 не более 0,05 6,5 – 7,5
3. Катализатор «Серебро на пемзе»	Регламент производства катализатора «Серебро на пемзе» ТР-И-8-31-15	3.1. Величина гранул, мм 3.2. Массовая доля серебра, %	3÷7 6÷50

Продолжение таблицы 2.1.1.

1	2	3	4
		3.3. Массовая доля железа, % не более 3.4. Насыпной вес, г/см ³ , не менее 3.5. Каталитические свойства: -выход формальдегида на пропущенный метанол, массовая доля, %, не менее -выход формальдегида на разложенный метанол, массовая доля, %, не менее	0,05 0,5 70 85
4. Кислота азотная концентрированная	ГОСТ 701-89	4.1. Массовая доля азотной кислоты, %	98,2
5. Едкий натр	ГОСТ 2263-79	5.1. Массовая доля едкого натра (марка «PP»), %	не менее 42

Продолжение таблицы 2.1.1.

1	2	3	4
6. Обратная вода.	Технологический регламент установки оборотного водоснабжения.	6.1.Содержание взвешенных частиц, мг/дм ³ 6.2.Общая жесткость, ммоль/дм ³	не более 20 не более 5
7. Пар	Технологический регламент производства тепла, пара и воды.	7.1. Давление, кгс/см ² 7.2. Температура, °С	18 - 25 + 350
8. Природный газ.	Технологический регламент	8.1.Состав, объёмная доля, %: - метан - этан - пропан - бутан - азот -двуокись углерода 8.2. Плотность кг/м ³	86 - 97 1,5 - 4 1 - 6 0 - 4 1 - 2 0 – 1 0,741

2.2. Технологическая схема

Метанол из отделения Д-1-И-1 товарно-сырьевого цеха (ТСЦ) насосом № 14/1-3, метанол-возврат из емкости № 21/1 насосом № 2/1-2 и паровой конденсат из коллектора конденсата насосом № 34/1-3 непрерывно подаются по отдельным трубопроводам, которые перед входом в испаритель № 4/1 (4/2) объединяются, образуя метанольную шихту.

Общий расход метанола, подаваемого из отделения Д-1-И-1 в отделение И-16 на все системы окисления метанола, регистрируется прибором «ROTAMASS» поз. 318а.

Плотность метанольной шихты (пропорциональна концентрации метанола) измеряется плотномерами. Концентрация метанола в метанольной шихте в пределах 65÷80 % масс. Выдерживается подачей конденсата в испаритель № 4/1 (4/2).

В испарителе № 4/1 (4/2) при температуре 60÷90 °С происходит испарение метанольной шихты, за счет тепла конденсации вторичного пара давление 0,7 кгс/см², подаваемого в межтрубное пространство испарителя № 4/1 (4/2) из сепаратора № 6а/1 (6а/2). Конденсат из испарителя № 4/1 (4/2) поступает в емкость № 32.

Пары шихты смешиваются с подаваемым под глухую тарелку испарителя № 4/1 (4/2) воздухом от воздухонагнетателя № 7/1,5,6, образуя спиртовоздушную смесь.

Атмосферный воздух поступает в верхнюю часть испарителя № 4/1 (4/2) из общего коллектора воздуха от воздухонагнетателя № 7/1,5,6.

При оптимальном режиме в испаритель № 4/1 (4/2) на 6000 м³/час воздуха должно подаваться около 4,5 т/час метанола (в пересчете на 100 %).

Спиртовоздушная смесь поступает из испарителя № 4а/1 (4а/2), расположенный над испарителем № 4/1 (4/2), где перегревается до температуры 105÷130 °С за счет тепла конденсации сетевого пара давление 6,0 кгс/см², подаваемого в межтрубное пространство перегревателя № 4а/1 (4а/2).

Из перегревателя № 4а/1 (4а/2) спиртовоздушная смесь через огнепреградитель № 5/1 (5/2) поступает в контактный аппарат № 6/1 (6/2).

Контактный аппарат № 6/1 (6/2) состоит из зоны контактирования и подконтактного холодильника. Реакторы снабжены кожухами и работают в температурном интервале 450-650 °С, причем наиболее благоприятная температура составляет около 635°С. Конструкция реакторов позволяет управлять температурным режимом при помощи охлаждающих трубок Фильда,

через которые пропускается вода или пар. На входе в каждый реактор установлены пламягасители, препятствующие обратному проскоку пламени. Пуск реакторов обычно производится при помощи электрических запалов.

В зоне контактирования на медных сегментах, находящихся на верхней трубной решетке подконтактного холодильника, находится катализатор «Серебро на пемзе», высота слоя которого $80 \div 130$ мм.

Для инициирования реакции при пуске системы на слой катализатора устанавливается электрозапал.

В зоне контактирования спиртовоздушной смеси с катализатором «Серебро на пемзе», при температуре $600 \div 700$ °С происходят реакции простого и окислительного дегидрирования метанола, с образованием формальдегида и ряда рабочих продуктов.

Температура в зоне контактирования (в слое катализатора) выдерживается заданной за счет изменения соотношения метанола: воздух в спиртовоздушной смеси.

При постоянной подачи воздуха в систему регулирование температуры в слое катализатора осуществляется за счет изменения интенсивности испарения метанола в испарителе № 4/1 (4/2).

Давление (температура конденсации вторичного пара) в межтрубном пространстве испарителя № 4/1 (4/2) выдерживается в пределах $0,3 \div 0,4$ кгс/см³ частичным сбросом вторичного пара из подконтактного холодильника аппарата №ба/1 (ба/2) в теплообменник № 29/1 (29/2) через клапан регулятора температуры поз. 821 (821/2) в зоне контактирования.

Образовавшийся контактный газ из зоны контактирования поступает в трубное пространство подконтактного холодильника аппарата № 6/1 (6/2).

Для снижения интенсивности образования побочных продуктов контактный газ охлаждается до температуры ниже 250 °С за счет тепла испарения конденсата, подаваемого в межтрубное пространство подконтактного холодильника из коллектора конденсата.

Вторичный пар из сепаратора № 6а/1 (6а/2) поступает на испарение метанольной шихты в испаритель № 4/1 (4/2), а избыточное количество через клапан регулятора температуры поз. 821/1 (821/2) в зоне контактирования аппарата № 6/1 (6/2) выводится на конденсацию в теплообменник № 29/1 (29/2)

В теплообменнике № 29/1 конденсация осуществляется за счет подачи в трубное пространство оборотной воды, а в теплообменнике № 29/2 за счет подогрева в трубном пространстве метанольного формалина, подаваемого на питание колонн № 202, 146 или 502 из емкости № 21/2-3.

Из подконтактного холодильника контактный газ направляется на дальнейшее охлаждение и абсорбцию (поглощение) формальдегида и метанола в нижнюю секцию поглотителя № 15/1 (15/2).

Поглотитель № 15/1 (15/2) разделен на три секции. В нижней секции поглотителя № 15/1 (15/2) встроен внутренний холодильник, в трубное пространство которого подается оборотная вода. Вторая и третья секции поглотителя состоят из 4-х струйно-вихревых тарелок.

Поглощение контактного газа в поглотителе № 15/1 (15/2) осуществляется по противоточной схеме – контактный газ проходит снизу-вверх, а паровой конденсат (слабая формальдегидная вода) поступает в верхнюю часть поглотителя и стекает вниз.

В нижней секции поглотителя № 15/1 (15/2) происходит поглощение основного количества формальдегида, непрореагировавшего метанола и охлаждение контактного газа до 80 °С.

Орошение нижней части поглотителя № 15/1 (15/2) производится формалином, который из нижней части поглотителя насосом № 24/1-2 (24/3-4) подается в верхнюю часть нижней секции поглотителя, предварительно охлаждаясь в холодильнике № 16/1 (16/2), в трубное пространство которого подается оборотная вода. Избыточное количество метанольного формалина, как готовая фракция метанольного формалина от нагнетательной линии насоса № 24/1-2 (24/3-4), предварительно охлаждаясь в холодильнике № 16/1 (16/2), подается в емкость № 21/2-3. Контактный газ из нижней секции поглотителя №

15/1 (15/2) через газоход в глухой тарелке поступает во вторую и третью секции поглотителя для дальнейшего поглощения формальдегида и метанола. Орошение второй и третьей секции поглотителя производится слабой формальдегидной водой, которая насосами № 26/1-2 (26/3-4), № 28/3-4 (28/1-2), соответственно забирается с глухих тарелок и через холодильники № 17/1 (17/2), 18/1 (18/2) подается в верхнюю часть второй и третьей секции.

Холодильник № 17/1 (17/2) охлаждается оборотной водой, холодильник № 18/1 (18/2) охлаждается речной водой, подаваемых в трубное пространство холодильников.

Температура циркулирующей слабой формальдегидной воды на выходе из холодильников № 16/1 (16/2), № 17/1 *17/2, 18/1 (18/2) выдерживается не выше 80 °С, 60 °С соответственно подачей оборотной воды в межтрубное пространство в холодильников № 16, 17 и 45 °С подачей речной воды в межтрубное пространство в холодильника № 18/1 (18/2). Температура в кубе поглотителя № 15/1 (15/2) и температура циркулирующей формальдегидной воды после холодильников № 15, 17, 18

Для окончательного поглощения формальдегида и метанола контактный газ из верхней части поглотителя № 15/1 (15/2) поступает в нижнюю часть скруббера № 25/1 (25/2), который орошается конденсатом, подаваемым насосом № 34/1-3, через холодильник № 18а/1 (18а/2) в верхнюю часть скруббера № 25/1 (25/2). Холодильник № 18а/1 (18а/2) охлаждается речной водой, подаваемой в трубное пространство холодильника.

Количество конденсата (около 0,1÷1,5 т/час), подаваемого на орошение, зависит от содержания формальдегида в кубовой части скруббера № 15/1 (15/2)

Образовавшаяся в результате абсорбции слабая формальдегидная вода насосом № 27/1-2 (27/3-4) через холодильник № 20/1 (20/2) попадает в верхнюю часть скруббера № 25/1 (25/2). Охлаждение слабой формальдегидной воды в холодильнике № 20/1 (20/2) осуществляется за счет циркуляции по трубному пространству рассола с температурой минус 5 °С.

Несконденсированная часть контактного газа после поглощения формальдегида и метанола из скруббера № 25/1 (25/2), пройдя огнепреградитель, установленный на выхлопной трубе скруббера № 25/1 (25/2), сжигается на факеле – свече.

3. РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

3.1. Материальный баланс

На основании данных регламента зададимся производительностью по формалину 65000 т. Произведем расчет отходящих газов на 100 м³. Результаты представим в таблице 3.1.1.

Таблица 3.1.1 - Расчет отходящих газов на 100 м³

	% об.	м ³	% МОЛ	кмоль	кг	% масс
N ₂	73,7	73,7	73,7	3,29	92,12	89,26
O ₂	0,5	0,5	0,5	0,022	0,704	0,68
H ₂	21,0	21,0	21,0	0,94	1,88	1,82
CH ₄	0,8	0,8	0,8	0,036	0,576	0,56
CO ₂	4,0	4,0	4,0	0,18	7,92	7,67
Σ	100	100	100	4,468	103,2	100

На каждые 100 м³ отходящих газов в систему подают воздух в количестве:

$$G_{\text{воздуха}} = 73,7/0,79 = 93,3 \text{ м}^3$$

Состав компонентов, содержащихся в 93,3 м³ воздуха представлен в таблице 3.1.2.

Таблица 3.1.2 - Состав компонентов, содержащихся в 93,3 м³

Компоненты	Воздух (93,3 м ³)			
	Объемы %	м ³	кмоль	кг
N ₂	79	73,7	3,290	92,12
O ₂	21	19,6	0,874	27,96
H ₂	-	-	-	-
CH ₄	-	-	-	-
CO ₂	-	-	-	-
Всего	100	93,3	4,164	120,08

Уравнения реакций процесса:

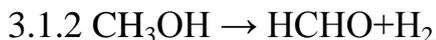


Схема потоков (рис.3.1.1), где:

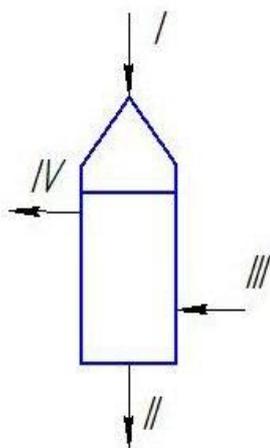


Рисунок 3.1.1 – Схема потоков

I поток – сырьё; II поток – отходящие газы; III поток – хладагент; IV поток – отводимое тепло хладагентом

По данным таблиц 3.1.1 и 3.1.2 и исходя из мольных соотношений веществ, реагирующих и получаемых по уравнениям (3.1.1-3.1.4), рассчитаем расход кислорода и спирта в процессе окисления и количество образующегося формальдегида.

На реакции окисления расходуется кислорода:

$$G_{\text{O}_2} = 0,874 - 0,022 = 0,852 \text{ кмоль}$$

Рассчитаем количество спирта пошедшего на реакции окисления.

По уравнению реакции (3.1.4) количество спирта составит 0,036 кмоль, (т.к. из 1 моля спирта образуется 1 моль метана).

По уравнению реакций (3.1.3) количество спирта составит 0,178 кмоль, (т.к. из 1 моля спирта образуется 1 моль CO_2).

По уравнению реакций (3.1.2) с учетом реакции (3.1.4) расход спирта составит $0,937+0,036 = 0,973$ кмоль.

По уравнению реакций (3.1.1) с учетом реакции (3.1.3) количество спирта составит:

$$G_{\text{СНЗОН}} = 2*(0,852-1,5*0,178) = 1,170$$

$$G_{\text{СНЗОН}} = 2,357 \text{ кмоль.}$$

$$G_{\text{СНЗОН}} = 75,42 \text{ кг.}$$

Рассчитаем количество образовавшегося формальдегида по уравнению реакций (3.1.1 – 3.1.2).

По уравнению реакции (3.1.1) образуется 1,170 кмоль формальдегида.

По уравнению реакции (3.1.2) образуется 0,972 кмоль формальдегида.

$$G_{\text{формальдегида}} = 0,972+1,170 = 2,142 \text{ кмоль}$$

$$G_{\text{формальдегида}} = 64,26 \text{ кг}$$

Потери формалина:

$$64,26*0,02 = 1,2852 \text{ кг количество поступившего формальдегида.}$$

$$G_{\text{формальдегида}} = 64,26-1,2852 = 63 \text{ кг.}$$

$$\text{Тогда, } G_{\text{формалина}} = 63/0,362 = 174 \text{ кг}$$

Найдём содержание метилового спирта в формалине:

$$174*7,96*10^{-2} = 13,85 \text{ кг.}$$

Общий расход метилового спирта:

$$G_{\text{СНЗОН}} = 75,36+13,85=89,21 \text{ кг.}$$

Найдём количество воды в формалине:

$$G_{\text{H}_2\text{O}} = 174*55,82*10^{-2} = 97,1 \text{ кг.}$$

Количество воды, поступающей со спиртом:

$$G_{\text{H}_2\text{O}} = 89,21/0,98-89,21 = 91,03-89,21 \approx 1,8 \text{ кг.}$$

По уравнениям реакций найдём количество образующейся воды:

По уравнению реакции (3.1.1) образуется 1,170 кмоль воды.

По уравнению реакции (3.1.3) $2*0,178 = 0,356$ кмоль воды.

По уравнению реакции (3.1.4) 0,035 кмоль воды.

$$G_{\text{H}_2\text{O}} = 1,561 \text{ кмоль}$$

$$G_{H_2O} = 28 \text{ кг.}$$

Рассчитаем количество воды, которое требуется для получения формалина, указанного выше состава:

$$G_{H_2O} = 97,1 - (28 + 1,8) = 67,3 \text{ кг.}$$

Расчет проведён на 100 м^3 отходящих газов или на 174 кг формалина.

Проведем расчет материального баланса на заданную производительность [18].

Произведем перерасчет годовой производительной мощности в кг/час. Примем, что календарная продолжительность года 365 суток, простой оборудования по графику планового производительного ремонта 32 суток. Отсюда эффективное время работы оборудования:

$$\tau_{эф} = (365 - 32) * 24 = 7992 \text{ часа}$$

Часовая производительность оборудования:

$$G_{CH_2O} = (65000 * 1000) / 7992 = 8133,13 \text{ кг/ч.}$$

Рассчитаем количество поступающего метилового спирта в кг/ч.

$$G_{CH_3OH} = 91,03 * 8133,13 / 174 = 4254,94 \text{ кг/ч.}$$

Рассчитаем количество воды, поступающей со спиртом:

1,8 кг или 1,97% в составе спирта

$$G_{H_2O} = 4254,94 * 1,97 / 100 = 83,82 \text{ кг/ч}$$

Тогда количество метанола составит:

$$G_{CH_3OH} = 4254,94 - 83,82 = 4171,12 \text{ кг/ч.}$$

Количество поступающего воздуха в кг/ч.

$$G_{\text{воздуха}} = 120,08 * 8133,13 / 174 = 5612,79 \text{ кг/ч.}$$

Тогда количество N_2 и O_2 составит:

$$G_{N_2} = 5612,79 * 0,79 = 4434,10 \text{ кг/ч}$$

$$G_{O_2} = 5612,79 - 4434,10 = 1178,69 \text{ кг/ч.}$$

Количество поступающей воды в кг/ч.

$$G_{H_2O} = 67,3 * 8133,13 / 174 = 3145,75 \text{ кг/ч.}$$

Рассчитаем количество отходящих газов в кг/ч.

$$G_{\text{отх.газы}} = 103,2 * 8133,13 / 174 = 4823,79 \text{ кг/ч.}$$

Тогда состав отходящих газов:

$$G_{N_2} = 4823,79 * 89,26 / 100 = 4305,71 \text{ кг/ч};$$

$$G_{O_2} = 4823,79 * 0,68 / 100 = 32,80 \text{ кг/ч};$$

$$G_{H_2} = 4823,79 * 1,82 / 100 = 87,79 \text{ кг/ч}$$

$$G_{CH_4} = 4823,79 * 0,56 / 100 = 21,01 \text{ кг/ч}$$

$$G_{CO_2} = 4823,79 * 7,67 / 100 = 369,98 \text{ кг/ч}$$

Состав формалина:

$$G_{CH_3OH} = 8133,13 * 6 / 100 = 487,99$$

$$G_{CH_2O} = 8133,13 * 37 / 100 = 3009,26$$

$$G_{H_2O} = 8133,13 * 57 / 100 = 4635,88$$

Рассчитаем потери формальдегида в кг/ч.

$$G_{\text{формальдегида}} = 1,2852 * 8133,13 / 174 = 60,07 \text{ кг/ч.}$$

Рассчитаем селективность по формальдегиду (S) и конверсию (K) метанола.

Для расчета селективности процесса найдем количество прореагировавшего метанола:

$$G_{CH_3OH} = 4171,12 - 487,99 = 3683,13 \text{ кг/ч, тогда}$$

$$S = \frac{3009,26}{3683,13} * 100\% = 81,70\%$$

$$K = \frac{3683,13}{4171,12} * 100\% = 88,30\%$$

В таблице 3.1.3 – представлен материальный баланс реакционного узла.

Таблица 3.1.3 – Материальный баланс реакционного узла

Приход	Кг/ч	Расход	Кг/ч
Метанол:	4254,94	Отходящие газы:	4823,79
Метанол	4171,12	N ₂	4305,71
Вода	83,82	O ₂	32,80
Воздух:	5612,79	H ₂	87,79
N ₂	4434,10	CH ₄	21,01
O ₂	1178,69	CO ₂	369,98
Вода	3145,75	Формалин:	8133,13
		Метанол	487,99
		Формальдегид	3009,26
		Вода	4635,88
		Потери	60,07
Σ	13013,48	Σ	13016,99

3.2. Энергетический баланс

Общая формула для расчета теплового баланса:

$$Q_1 + Q_2 + Q_3 = Q_4 + Q_5, \quad (3.1)$$

где

Q₁ – теплота сырья,

Q₂ – теплота реакции,

Q₃ – отводимое тепло хладагентом,

Q₄ – теплота реакционных газов,

Q₅ – потери.

Расчет теплоты сырья:

Физическая теплота сырья определяется по формуле:

$$Q_1 = c_p \cdot G \cdot t; \quad (3.2)$$

c_p – теплоемкость при данной температуре, Дж/К·кг;

G – количество вещества, кг/ч;

t – температура, К.

Для нахождения теплоёмкости компонентов, зададимся температурой 873К [19]. Рассчитаем теплоёмкости компонентов сырья с помощью формулы:

$$c_p^{\cdot} = A_0 + A_1 \cdot (T/1000) + A_2 \cdot (T/1000)^2 + A_3 \cdot (T/1000)^3 + A_{-2} \cdot (T/1000)^{-2}; \quad (3.3)$$

где:

$A_0, A_1, A_2, A_3, A_{-2}$ – термодинамические коэффициенты, кДж/К·кмоль

T – температура, К

Тепловые характеристики входящего потока представлены в таблице 6.1.

Таблица 3.2.1 – Тепловые характеристики входящего потока

Компонент	$A_0,$ кДж/К·к моль	$A_1,$ кДж/К·км оль	$A_2,$ кДж/К·к моль	$A_3,$ кДж/К· кмоль	$A_{-2},$ кДж/К·к моль	$c_p^{\cdot},$ кДж/К·кмо ль
CH_3OH	-10,5	182,0	-111,6	28,8	0,83	83,58
N_2	31,0	-12,4	24,7	-10,5	0,00	32,01
O_2	20,5	26,7	-15,6	3,1	0,20	34,24
H_2O	30,2	6,7	6,5	-2,3	0,08	39,57

Переведем молярную удельную теплоёмкость в массовую

$$c_p = c_p^{\cdot} / M, \quad (3.4)$$

где M – молярная масса вещества, кг/моль

$$c_p(CH_3OH) = 83,58/32 = 2,6118 \text{ кДж/(кг·К)}$$

$$c_p(N_2) = 32,01/28 = 1,1432 \text{ кДж/(кг·К)}$$

$$c_p(O_2) = 34,24/32 = 1,0700 \text{ кДж/(кг·К)}$$

$$c_p(H_2O) = 39,57/18 = 2,1983 \text{ кДж/(кг·К)}$$

Рассчитаем физическое тепло сырья при $T = 873\text{К}$:

$$Q(CH_3OH) = 2,6118 \cdot 4171,12 \cdot 873 = 9,5106 \cdot 10^6$$

$$Q(N_2) = 1,1432 \cdot 4434,10 \cdot 873 = 4,4253 \cdot 10^6$$

$$Q(O_2) = 1,0700 \cdot 78,69 \cdot 873 = 0,0735 \cdot 10^6$$

$$Q(H_2O) = 2,1983 \cdot 83,82 \cdot 873 = 0,1609 \cdot 10^6$$

$$Q_1 = (9,5106 + 4,4253 + 0,0735 + 0,1609) \cdot 10^6 = 14,1703 \cdot 10^6 \text{ кДж/ч} = 3936,19$$

кВт/ч

Тепло реакции:

Тепловой эффект реакции окисления метанола составляет 147,4 кДж/кг

$$Q_2 = 147,4 \cdot 1,9401 \cdot 8133,13 = 2,3258 \cdot 10^6 \text{ кДж/ч} = 646,06 \text{ кВт/ч}$$

Расчет теплоты продуктов:

Средняя удельная теплоемкость для отходящих газов составляет 9,8882 кДж/К·кмоль. В таблице № 3.2.2 укажем мольную теплоемкость каждого компонента

Таблица 3.2.2 – Мольная теплоемкость

Компонент	c_p , кДж/К·кмоль
N ₂	8,959
O ₂	5,779
H ₂	18,83
CH ₄	5,927
CO ₂	9,946

Рассчитаем физическое тепло продуктов реакции

$$Q_4 = 9,8882 \cdot 873 \cdot 4823,79 = 41,6409 \cdot 10^6 \text{ кДж/ч} \text{ или } 11566,91 \text{ кВт/ч}$$

Расчет отводимого тепла хладагентом:

$$Q_3 = Q_4 + Q_5 - Q_1 - Q_2$$

Примем потери тепла в окружающую среду 5%, тогда

$$Q_5 = 0,05 \cdot Q_3$$

Следовательно, тепло отводимое хладагентом будет равно

$$Q_3 = (Q_4 - Q_1 - Q_2) / 0,95$$

$$Q_3 = (11566,91 - 3936,19 - 646,06) / 0,95 = 7352,27 \text{ кВт/ч}$$

Рассчитаем количество воды, идущей на охлаждение реакционной смеси

$$G_{H_2O} = \frac{Q_3}{c_{pH_2O} \cdot \Delta t}; \text{ кг/ч} \quad (3.5)$$

Где c_{pH_2O} – теплоемкость воды, Δt – разность температур

$$G_{H_2O} = 0,06 \cdot 10^6 / 4200 \cdot 368 = 4,26 \text{ кг/ч}$$

Потери тепла в окружающую среду:

$$Q_5 = 0,05 \cdot 7352,27 = 367,61 \text{ кВт/ч}$$

В таблице 3.2.3 представлен энергетический баланс реактора.

Таблица 3.2.3 – Энергетический баланс реактора

Приход	кВт/ч	Расход	кВт/ч
теплота сырья	3936,19	теплота реакционных газов	11566,91
теплота реакции	646,06	потери	367,61
физическое тепло хладагента	7352,27		
Σ	11934,52	Σ	11934,52

3.3. Расчет материального баланса по патентным данным

По данным патента № 2267479 указанным в примере 1, после установки в реактор насадки, в качестве распределителя газового потока, селективность процесса по формальдегиду составляет 90,38%, конверсия по метанолу - 82%. Произведем расчет с данными технологическими показателями.

Исходя из значения селективности 90,38% по формальдегиду, количество его составит:

$G_{CH_2O} = 3009,26 / 0,9038 = 3329,56 \text{ кг/ч}$, найдем количество формалина и рассчитаем его состав:

$$G_{\text{формалина}} = 3329,56 \cdot 100 / 37 = 8998,81 \text{ кг/ч}$$

Количество воды составит:

$$G_{H_2O} = 8998,81 \cdot 57 / 100 = 5129,32 \text{ кг/ч}$$

Содержание метанола в формалине:

$$G_{CH_3OH} = 8998,81 \cdot 6 / 100 = 539,92 \text{ кг/ч}$$

Рассчитаем количество поступающего метилового спирта в кг/ч.

$$G_{\text{СН}_3\text{ОН}} = 91,03 * 8998,81 / 174 = 4707,83 \text{ кг/ч.}$$

Рассчитаем количество воды, поступающей со спиртом:

1,8 кг или 1,97% в составе спирта

$$G_{\text{H}_2\text{O}} = 4707,83 * 1,97 / 100 = 92,74 \text{ кг/ч}$$

Тогда количество метанола составит:

$$G_{\text{СН}_3\text{ОН}} = 4707,83 - 92,74 = 4615,09 \text{ кг/ч.}$$

Количество поступающего воздуха в кг/ч:

$$G_{\text{воздуха}} = 120,08 * 8998,81 / 174 = 6210,21 \text{ кг/ч}$$

Тогда количество N_2 и O_2 составит:

$$G_{\text{N}_2} = 6210,21 * 0,79 = 4906,06 \text{ кг/ч}$$

$$G_{\text{O}_2} = 6210,21 - 4906,06 = 1304,15 \text{ кг/ч}$$

Количество поступающей воды в кг/ч

$$G_{\text{H}_2\text{O}} = 67,3 * 8998,81 / 174 = 3480,57 \text{ кг/ч}$$

Рассчитаем количество отходящих газов в кг/ч:

$$G_{\text{отх.газы}} = 103,2 * 8998,81 / 174 = 5337,23 \text{ кг/ч.}$$

Тогда состав отходящих газов:

$$G_{\text{N}_2} = 5337,23 * 89,26 / 100 = 4764,01 \text{ кг/ч;}$$

$$G_{\text{O}_2} = 5337,23 * 0,68 / 100 = 36,30 \text{ кг/ч;}$$

$$G_{\text{H}_2} = 5337,23 * 1,82 / 100 = 97,14 \text{ кг/ч}$$

$$G_{\text{СН}_4} = 5337,23 * 0,56 / 100 = 29,88 \text{ кг/ч}$$

$$G_{\text{CO}_2} = 5337,23 * 7,67 / 100 = 409,36 \text{ кг/ч}$$

Потери формальдегида составят:

$$G_{\text{потерь}} = 1,2852 * 8998,81 / 174 = 66,5 \text{ кг/ч}$$

Составим таблицу материального баланса:

Таблица 3.3.1 – Материальный баланс

Приход	кмоль/ч	Кг/ч	Расход	кмоль/ч	Кг/ч
<u>Метанол:</u>	149,37	4707,83	<u>Отходящие</u>		
Метанол	144,22	4615,09	<u>газы:</u>	231	5337,23
Вода	5,15	92,74	N ₂	170,14	4764,01
<u>Воздух:</u>	215,97	6210,21	O ₂	1,13	36,30
N ₂	175,22	4906,06	H ₂	48,57	97,14
O ₂	40,75	1304,15	CH ₄	1,86	29,88
			CO ₂	9,30	409,36
Вода	193,4	3480,57	<u>Формалин:</u>	412,81	8998,81
			Метанол	16,87	539,92
			Формальдегид	110,98	3329,56
			Вода	284,96	5129,32
			Потери	2,22	66,5
∑	558,74	14398,61	∑	646,03	14402,54

3.4. Расчет нерегулярной насадки

Рассчитаем диаметр контактного аппарата [20]:

Для этого найдем объёмный расход спиртовоздушной смеси согласно материальному балансу:

$$V_{\text{см}} = 558,74 * 22,4 = 12512,8 \text{ м}^3/\text{ч} = 3,5 \text{ м}^3/\text{с}$$

Линейная скорость движения (w)1,5 м/с [5]

Площадь сечения аппарата (S):

$$S = V_{\text{см}} / w \tag{3.6}$$

$$S = 3,5 / 1,5 = 2,33 \text{ м}^2$$

Диаметр аппарата (D):

$$D = 1,13 * \sqrt{S}; \tag{3.7}$$

$$D = 1,13 * \sqrt{2,33} = 1,72 \text{ м};$$

Радиус реакционной зоны соответственно равен 0,86 м или 860 мм

Исходя из данных патента №2267479 лучшим вариантом является нерегулярная насадка: с толщиной слоя (h) 50 мм, с элементами в виде шаров диаметром (d) 3 мм. Зададимся параметрами инертной насадки
Керамические шары RP-99 [21]:

Насыпная плотность ($\rho_{\text{насып.}}$)2000 кг/м³

Плотность частиц ($\rho_{\text{ч}}$)3,56 г/см³

Максимальная рабочая температура (T_{max}).....1800 С⁰

Для нахождения необходимого количества в кг, рассчитаем её необходимый объём, для этого воспользуемся формулой объёма цилиндра:

$$V_{\text{н}} = \pi * R^2 * h; \quad (3.8)$$

где:

R – радиус равный половине диаметра аппарата (D), мм;

h – толщина слоя насадки, мм;

$$V_{\text{н}} = 3,14 * (860)^2 * 50 = 116117200 \text{ мм}^3 = 0,12 \text{ м}^3$$

Исходя из значения насыпной плотности насадки рассчитаем её массу по формуле:

$$m = \rho_{\text{насып.}} * V_{\text{н}}; \quad (3.9)$$

где: $\rho_{\text{насып.}}$ - насыпная плотность насадки, кг/м³; $V_{\text{н}}$ – объём насадки, м³;

$$m = 2000 * 0,12 = 240 \text{ кг}$$

Исходя из расчета видно, что для увеличения селективности процесса необходимо перед слоем катализатора установить инертную нерегулярную насадку, выполненную в виде керамических шаров диаметром 3 мм, с высотой слоя в 50 мм и в количестве 240 кг.

4. Аналитический контроль производства

Таблица 4.1 – «Аналитический контроль технологического процесса»
[16].

№	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	8
1.	Метанольная шихта	Из линии подачи метанольной шихты в испаритель № 4/1,2	Состав Массовая доля метанола	Хроматографический № 369 -//-	Не нормируется 65÷80 % масс	2 раза в сутки	ЛКП изопрена, СКИ
2.	Метанольный формалин	Из линии нагнетания насоса № 24/1-4	Массовая доля: - CH ₂ O - CH ₃ OH	Хроматографический № 369 -//-	Не нормируется Не более 18,0 % масс	3 раза в сутки	ЛКП изопрена, СКИ

Продолжение таблицы 4.1.

1	2	3	4	5	6	7	8
5.	Воздух производственных помещений	В насосном отделении	Метанол Формальдегид	Хроматографический № 506 Линейно-колорист. № 620	Не более 5,0 мг/м ³ Не более 0,5 мг/м ³	1 раз в сутки	-//-

5. Безопасность и экологичность производства

Производство формалина относится к категории взрывопожароопасных производств, осуществляется по непрерывной схеме.

Пожароопасность и взрывоопасность производства формалина обусловлена применением в производстве продуктов, способных образовывать при возможных авариях взрывоопасные концентрации паров, а также при наличии источника зажигания (импульса пламени, искры, грозových разрядов, статического электричества) гореть. Опасность образования взрывоопасной смеси на стадии испарения метанола в спиртоиспарителе и смешения с воздухом при нарушении установленного соотношения подаваемого метанола, воздуха и воды. Опасность загрязнения окружающей среды и отравления персонала обусловлена возможностью выброса в воздух рабочей зоны вредных веществ (метанола, формалина) в случае разгерметизации оборудования, в результате нарушения правил эксплуатации, норм технологического режима, порядка проведения ремонтных работ.

Метанол, применяемый в производстве, а также продукты, получаемые в процессе окисления его, токсичны, а при определенных концентрациях в воздухе образуют взрывоопасные и огнеопасные смеси.

Наличие на наружных установках производства формалина трубопроводов и аппаратов, поверхности которых имеют высокие температуры, представляет опасность получения термических ожогов при отсутствии изоляции.

Наиболее опасными местами в производстве формалина являются:

- спиртоиспарители для испарения метанольной шихты – ввиду возможности образования взрывной концентрации в случае нарушения соотношения – метанол: воздух;
- реактор – ввиду высокотемпературного процесса каталитического окисления метанола в формальдегид;

- насосное отделение – ввиду большого количества насосов и возможности создания загазованности помещения.

В силу указанных особенностей и во избежание несчастных случаев, взрывов, пожаров эксплуатация производства должна осуществляться в строгом соблюдении правил техники безопасности, норм технологического режима.

В таблице 5.1 представлена характеристика выбросов в атмосферу.

Таблица 5.1 – Выбросы в атмосферу

Наименование выброса, отделение, аппарат, диаметр и высота выброса, номер источника выброса	Периодичность	Температура, °С	Состав выброса	ПДК вредных веществ в атмосферном воздухе, мг/м ³	Допустимое количество нормируемых компонентов вредных веществ, выбрасываемых в атмосферу, г/с
1	2	3	4	5	6
Насосное отделение ВС-2 h-18м d-0,42м	Постоянно	не выше 25	формальдегид	0,035	0,11200
			ДМД	0,01	0,01000
			ТМК	0,3	0,02600
			метанол	1,0	0,15000
			МДГП	1,2	0,04300

Продолжение таблицы 5.1.

1	2	3	4	5	6
Наружная установка h-26м	Постоян- но	окру- жающей среды	формальдегид	0,035	0,11200
			ДМД	0,01	0,01000
			ТМК	0,3	0,02600
			метанол	1,0	0,15000
			МДГП	1,2	0,04300
Свеча 25/1 h-20 d- 0,32м	Постоян- но	не выше 30 (до факела)	углерода		
			оксид	5,0	0,35000
			азота диоксид	0,085	0,0042
			азота оксид	0,4	0,0788
Свеча 25/2 h-20м d- 0,32м	Постоян- но	не выше 30 (до факела)	углерода		
			оксид	5,0	0,35000
			азота диоксид	0,085	0,0042
			азота оксид	0,4	0,0788
Свеча 15/3 h-20м d- 0,32м	Постоян- но	не выше 30 (до факела)	углерода		
			оксид	5,0	0,35000
			азота диоксид	0,085	0,0042
			азота оксид	0,4	0,0788

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе был предложен способ оптимизации технологии получения формальдегида на Ag - содержащих катализаторах. Оптимизация заключается в увеличении селективности процесса. Повышение селективности достигается благодаря установке в реактор перед слоем катализатора инертной нерегулярной насадки, которая, за счет распределения сырья по всему объему реактора, сохраняет температуру процесса и тем самым увеличивает пробег катализатора.

В основной части работы был рассмотрен химизм процесса окислительной конверсии метанола, подробно рассмотрены механизм, кинетика и термодинамика протыкаемых 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 реактора, помимо основных характеристик аппарата рассчитана необходимая масса инертной нерегулярной насадки, которая позволяет увеличить селективность процесса до 90%

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Краева Е. // Химический журнал. - 03.2016
2. Андрианов В. // Нефтегазовая вертикаль. - 2014. - №17-18. - С. 115.
3. ГОСТ 1625-89. Формалин технический.
4. Formaldehyde production. Patent US №: 614763, IPS: A, pub. date. 14.11.2000.
5. Огородников С.К. Формальдегид: Химия, 1984. – 280 с.
6. Conversion of methanol to formaldehyde combination catalysts. Patent US №: 2519788, IPS: A, pub. date. 22.08.1950.
7. C. Brookes, M. Bowker, P. P. Wells. Catalysts for the Selective Oxidation of Methanol. // Catalysts. - 2016.- С. 1-3.
8. Preparation of formaldehyde by oxidative dehydrogenation of methanol in the presence of dinitrogen oxide. Patent US №: 5401884, IPS: A, pub. date. 39.03.1995.
9. Formaldehyde process. Patent US №: 4343954, IPS: A, pub. date. 10.08.1982.
10. Накрохин Б. Г., Накрохин В. Б. Технология производства формалина из метанола. – Новосибирск, 1995. – 444 с.
11. Юкельсон И. И. Технология основного органического синтеза: Химия, 1968. – 848 с.
12. Способ получения формальдегида. Патент РФ №: 2267479, МПК: C07C047/04, C07C047/052, опубл. 10.01.2016.
13. Способ получения формальдегида. Патент РФ №: 2002129651, МПК: C07C047/052, C07C045/29, опубл. 04.11.2002.
14. Способ получения формальдегида. Патент РФ №: 1554307, МПК: C07C047/052, опубл. 10.09.1995.
15. Способ получения формальдегида. Патент РФ №: 2404959, МПК: C07C47/04, C07C45/00, опубл. 27.11.2010.

16. Способ получения формальдегида. Патент РФ №: 2114097, МПК: C07C047/052, опубл. 27.06.1998.
17. Технологический регламент ТР-37-04 получения формальдегида цеха № И-16, производства ООО «СИБУР Тольятти», 2004. - 152 с.
18. Справочник нефтехимика. Под ред. С.К. Огородникова. – Л.: Химия, 1978. Т.2. – 592 с.
19. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного и нефтехимического синтеза: учебник для вузов. – М: Химия, 1981. – 608 с.
20. Гутник С.П., Сосонко В.Е., Гутман В.Д. Расчеты по технологии органического синтеза: учебное пособие для техникумов. – М.: Химия, 1988. – 272 с.
21. Инертная насадка http://bts.net.ua/column/packing/gas/packing_rasching/ceramic_balls. [дата обращения 28.04.2017]