

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

Институт химии и инженерной экологии  
Кафедра «Химия, химические процессы и технологии»

## **БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА**

на тему «Модернизация реактора формальдегида для КФК»  
по направлению подготовки 18.03.01 «Химическая технология»  
профиль «Химическая технология органических веществ»

Студент группы: ХТбз-1231 Сучков В.Н.

---

Руководитель: д.х.н., профессор Шукин В.П.

---

**Допустить к защите:**

Заведующий кафедрой: \_\_\_\_\_

Тольятти 2017 г.

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

Институт химии и инженерной экологии  
Кафедра «Химия, химические процессы и технологии»

УТВЕРЖДАЮ:

Зав. кафедрой \_\_\_\_\_ (И.О.Ф.)

(Подпись, дата)

ЗАДАНИЕ

на выполнение бакалаврской работы

Студенту Сучкову Василию Николаевичу

1. Тема «Модернизация реактора получения формальдегида для КФК»
2. Срок сдачи студентом готовой работы 25 мая 2017г.
3. Исходные данные к работе: мощность установки получения КФК  
производительностью 25 тысяч тонн в год.
4. Содержание текстового документа (перечень подлежащих разработке  
вопросов): Представлена технология синтеза КФК и направлении ее  
совершенствования
5. Перечень графического материала и иллюстрационного материала (с  
точным указанием обязательных чертежей):
  - 5.1. Химический механизм образования КФК
  - 5.2. Технологическая схема получения КФК
  - 5.3. Химический реактор синтеза формальдегида
  - 5.4. Таблица материального баланса
  - 5.5. Таблица теплового баланса
  - 5.6. Сравнительные характеристики теплоносителей
6. Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной  
работы  
10 марта 2017г.

Руководитель \_\_\_\_\_ Щукин В.П.  
(подпись, дата)

Задание принял к исполнению \_\_\_\_\_ Сучков В.Н.  
(подпись, дата)

Задание принял к исполнению 12 марта 2017г. (Ф.И.О.)

(подпись, дата)

ИНСТИТУТ ХИМИИ И ИНЖЕНЕРНОЙ ЭКОЛОГИИ  
Кафедра «Химия, химические процессы и технологии»  
УТВЕРЖДАЮ

Заведующая кафедрой

\_\_\_\_\_ Г.И. Остапенко  
(подпись) (И.О. Фамилия)

« \_\_\_\_\_ » 20 \_\_\_\_\_ г.

**КАЛЕНДАРНЫЙ ПЛАН**  
**бакалаврской работы**

Студента:

по теме:

Наименование раздела работы	Плановый срок выполнения раздела	Фактический срок выполнения раздела	Отметка о выполнении	Подпись руководителя
Введение	20.03.17	20.03.17		
Теоретическая часть	3.04.17	3.04.17		
Технологическая часть	10.04.17	10.04.17		
Расчетная часть	24.04.17	24.04.17		
Выполнение чертежей:	10.05.17	10.05.17		
Выполнение плакатов	19.05.17	19.05.17		
Заключение	23.05.17	23.05.17		
Предварительная защита				
Оформление работы				

Руководитель выпускной  
квалификационной работы

\_\_\_\_\_ (подпись)

\_\_\_\_\_ (И.О. Фамилия)

Задание принял к исполнению

\_\_\_\_\_ (подпись)

\_\_\_\_\_ (И.О. Фамилия)

## АННОТАЦИЯ

Выпускная квалификационная работа 63 с., 7 рисунков, 7 таблиц, использовано 43 источника, 6 л. графического материала.

КАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНЫЙ КОНЦЕНТРАТ, КФК, КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ДЕГИДРИРОВАНИЕ МЕТАНОЛА, РЕАКТОР СИНТЕЗА ФОРМАЛЬДЕГИДА, ЖЕЛЕЗОМОЛИБДЕНОВЫЙ КАТАЛИЗАТОР, ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ ОРГАНИЧЕСКИЙ ТЕПЛОНОСИТЕЛЬ – ДАУТЕРМ А, ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ.

Цель работы – выявление потенциальных возможностей для увеличения производительности реактора синтеза формальдегида путем модернизации системы поддержания температурного режима в каталитических трубках реактора.

Графическая часть выполнена на 5 листах и включает технологическую схему установки синтеза карбамидоформальдегидного концентрата, реактор каталитического дегидрирования метанола, сравнение теплоносителей, основные реакции и материальный баланс.

В теоретической части рассмотрены физико-химические основы процесса синтеза карбамидоформальдегидного концентрата, параметры, аппаратное оформление процесса, применяемые катализаторы и теплоносители. Показано, что промышленная установка реализации процесса имеет недостатки, устранение которых позволит повысить эффективность ее работы. В частности, предложена возможность использования высокотемпературного органического теплоносителя для отвода тепла реактора синтеза формальдегида. Проведены технологические расчеты материальных и тепловых балансов и конструкционные и гидравлический расчеты основных размеров реактора синтеза формальдегида.

## РЕФЕРАТ

Выявлены и проанализированы патентные данные по технологии синтеза карбамид-формальдегидных смол и концентратов и отмечена актуальность получения подобных материалов и их экономическая и экологическая перспективность.

Подвергнута более детальному анализу технология использования энергонесущей жидкости, реализованная в промышленных объемах на ОАО «ТольяттиАзот», проведены технологические и конструкционные расчеты. Отмечена возможность создания многокорпусных установок горизонтального типа с использованием батареи трубчатых реакторов с единой системой регулирования температуры в реакторных блоках, способных выдавать экологически чистую и более экономичную продукцию. Создание такого изотермического варианта в трубчатых реакторах возможно при использовании принципа минимизации температурных межстадийных перепадов путем варьирования расходов энергонесущей жидкости через реактор.

Обоснована и предложена замена существующего теплоносителя реактора синтеза формальдегида на высокотемпературный органический теплоноситель.

Работа представляет интерес преподавателям и студентам, работающим в области совершенствования технологии синтеза формальдегида.

## СОДЕРЖАНИЕ

	С.
ВВЕДЕНИЕ.....	7
Глава 1.0. Анализ существующих технологий производства КФК.....	9
1.1 Существующие способы получения КФК .....	9
1.2 Технологическая схема.....	10
1.3 Механизм и кинетика процесса получения формальдегида .....	12
1.4 Катализаторы процесса.....	15
1.5 Теплоносители .....	18
1.5.1 Ароматизированное масло-теплоноситель АМТ-300.....	18
1.5.2 Даутерм.....	20
1.6 Контактные аппараты для окислительного дегидрирования метанола.....	22
Глава 2.0. Технологический процесс синтеза КФК .....	25
2.1 Технологическая схема окисления метанола.....	26
2.1.1 Система диатермического масла.....	30
2.2 Технологическая система получения КФК.....	32
Глава 3.0. Оптимизация процесса синтеза формальдегида.....	37
3.1. Материальный баланс базовой установки.....	37
3.2 Тепловой баланс базовой установки.....	41
3.3 Тепловой баланс проектной установки.....	45
3.4 Материальный баланс проектной установки.....	47
3.5 Расчет основных размеров реактора.....	50
3.6 Гидравлический расчет.....	53
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	58
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	59

## ВВЕДЕНИЕ

Сегодня практически все деревообрабатывающие предприятия России, обладающие цехами по выпуску смол, перешли на использование карбамидоформальдегидного концентрата (КФК). Его внедрение позволило улучшить экономическую и экологическую ситуацию на десятках заводов, производящих плитную продукцию; свести к минимуму количество высокотоксичных формальдегидсодержащих стоков, формирующихся в процессе синтеза различных аминосмол.

Несомненным успехом отечественной отраслевой и заводской науки явилось создание широкого ассортимента смол различного назначения, ингибиторов формальдегидной и солевой коррозии, полимерных наполнителей для вододисперсионных лакокрасочных материалов, антипиренов пропитывающего и вспучивающего типов.

Все это указывает на то, что возможности КФК не исчерпываются синтезом карбамидоформальдегидных смол. А это значит, возрастают требования к качеству получаемого продукта.

Существующие мощности производства КФК в России практически полностью обеспечивают потребности внутренней промышленности. Многие производители метанола предпринимают активные попытки наладить его переработку в формалин и КФК. И даже с учетом увеличения потребления КФК и формальдегидных смол в ближайшем времени в стране будет избыток мощностей КФК и формалина, что создает перспективу экспорта данных продуктов за границу.

На сегодняшний день в России на нескольких крупных предприятиях все еще используются технологии, разработанные 30-40 лет назад. Такие производства малоэффективны и осуществляют значительные выбросы метанола и формальдегида в атмосферу. Небольшие предприятия,

построенные в советское время, используют реакторы, оснащенные устаревшими контрольно-измерительными приборами, что затрудняет автоматизацию регулирования соотношения ввода сырья. Следствием этого является низкое качество продукта с большим разбросом характеристик от синтеза к синтезу.

Все вышеперечисленное указывает на необходимость химической промышленности в разработке новых технологий, технологических схем и оборудования для широкомасштабного синтеза названных веществ. А далее их математическое описание, конкретные конструкции реакторных блоков и т.д. Действующие установки так же должны постоянно совершенствоваться.

Данная дипломная работа, исходя из требований бакалавриата, посвящена патентному поиску, анализу существующих схем синтеза соединений, кинетике и механизму реакций с модернизацией оборудования с целью создания для конкурентного рынка более производительного по формальдегиду, экономичного и экологически более чистого процесса.



## Глава 1.0 Анализ существующих технологий производства КФК

### 1.1 Существующие способы получения КФК

Возрастающие требования к охране окружающей среды на предприятиях деревообработки делают перспективными технологические процессы получения карбамидоформальдегидного концентрата (КФК) с суммарным содержанием карбамида и формальдегида более 80 мас. %. Использование именно такого продукта позволяет полностью исключить образование токсичных сточных вод при синтезе клеевых композиций [1].

Существует способ получения КФК основанный на осуществлении четырех стадий хемосорбции водным раствором карбамида формальдегидсодержащих газов (ФСГ), полученных на серебряном катализаторе. Однако данный метод не гарантирует стабильное качество продукта из-за трудности поддержания в абсорберах необходимого соотношения исходных веществ. Серебряный катализатор является причиной повышенных концентраций метилового спирта в продуктах окислительного дегидрирования метанола в формальдегид [2].

Известен метод получения КФК путем окислительного дегидрирования метанола в трубчатом реакторе на железо-молибденовом катализаторе и дальнейшей хемосорбции ФСГ 50-65 % раствором карбамида с добавкой 0,05-2,0 масс. % амина в трехсекционной колонне. Амин подается одновременно с 12-24% раствором щелочи на одну из тарелок колонны. Мольное соотношение формальдегид:карбамид поддерживается 4,2-6,2 и 2,2-4,4, а рН 7,5-9,3 и 7,4-9,4 соответственно. Изменение рН среды влияет на содержание уроновых и триазиновых производных (рис. 1.1) в готовом продукте. Именно колебания рН по высоте колонны, влияющие на изменение активности и селективности железо-молибденового катализатора, режимов ведения процесса абсорбции, а также качества применяемого

карбамида по буферной емкости, и являются основным недостатком данного метода [3].

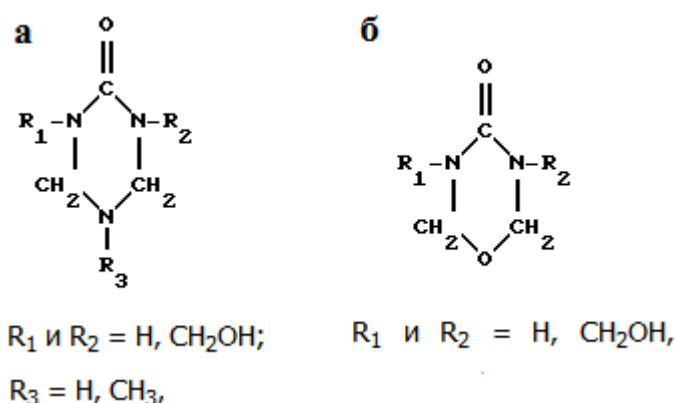


Рисунок 1.1 – Триазиновые (а) и уроновые (б) производные

Другой метод предусматривает использование 50-60% водного раствора карбамида, содержащего 0,05-2,0 масс. % аммиака на 100 масс. % карбамида. рН поддерживается введением буферной добавки в раствор карбамида в количестве 0,05-0,5 масс. % на 100 масс. % карбамида. Основным недостатком данного метода – небольшая (менее 80 масс. %) концентрация карбамида и формальдегида в полученном КФК [4].

## 1.2 Технологическая схема получения КФК

Описанный ниже способ позволяет получать КФК с улучшенными свойствами и фракционным составом.

ФГС, полученный окислительным дегидрированием метанола в формальдегид на железомолибденовом катализаторе, подвергается хемосорбции 50-65% водным раствором карбамида и абсорбции деминерализованной водой в двух последовательных аппаратах. Технологическая схема процесса представлена на рис. 1.2.

Метанол, перешедший в газообразное состояние в испарителях 3.1 и 3.2 и смешанный с воздухом и абгазом, направляется в трубчатые реакторы

1.2 и 2.2. Высокотемпературный теплоноситель, циркулирующий в межтрубном пространстве реакторов, снимает избыточное тепло реакции, которое в дальнейшем используется для получения пара с давлением 1,2 МПа в котлах-утилизаторах 1.1 и 2.1. Выходящие газы после реакторов охлаждаются в испарителях 3.1 и 3.2 и поступают в колонну хемосорбции 4. 50% раствор карбамида подается на верхнюю колонну аппарата. Температура реакции поддерживается циркулирующими благодаря насосам 5, 6 жидкостями и теплообменником 7.  $\frac{1}{4}$  часть неабсорбированного газа, вышедшая из колонны хемосорбции, направляется на каталитический дожиг, остальная часть – в нижнюю часть абсорбера 8. Температурный режим обеспечивается насосом 9 и охладителем 10.

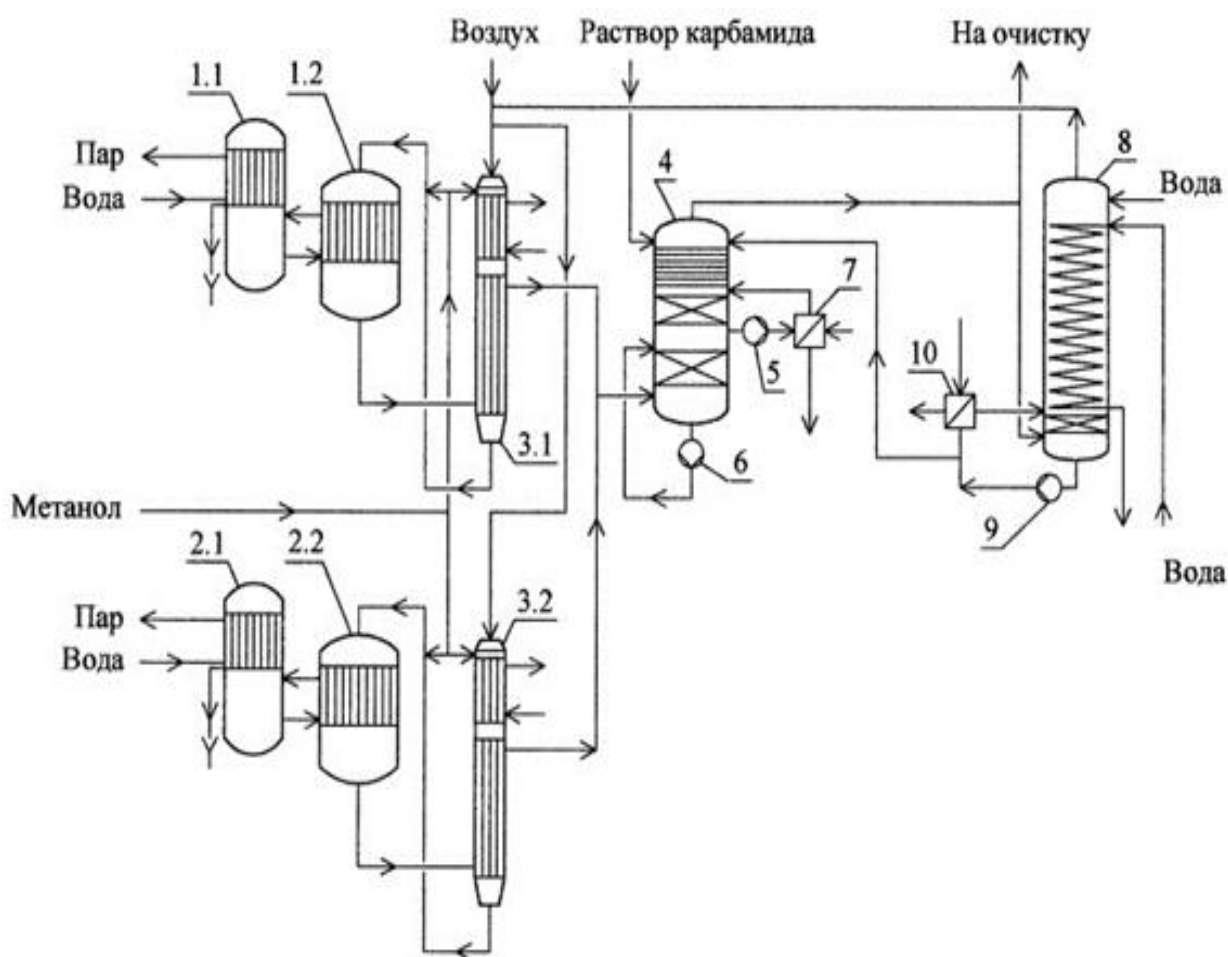


Рисунок 1.2 – Технологическая схема получения КФК

Показатели качества, характеризующие получаемый КФК, представлены в табл. 1.1.

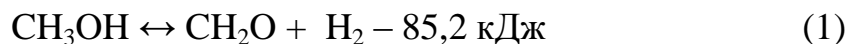
Таблица 1.1. Показатели качества получаемого продукта

массовая доля общего карбамида, масс.%	25,0
массовая доля общего формальдегида, масс.%	60,1
массовая доля метанола, масс.%	0,1
массовая доля метилольных групп, масс.%	30,0
рН	8,0

Описанный метод исключает образование метанолсодержащих сточных вод [5].

### 1.3 Механизм и кинетика процесса получения формальдегида

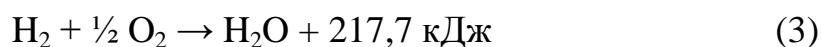
Каталитическое дегидрирование метанола осуществляется по реакции [6, 7]:



Но процесс, протекающий по такому механизму, требует дополнительных затрат тепла, поэтому чаще всего в промышленности формальдегид получают каталитическим окислением метанола кислородом воздуха. При этом протекает реакция:

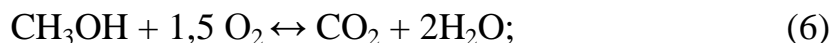
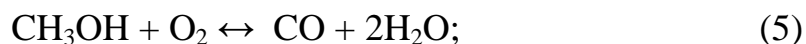
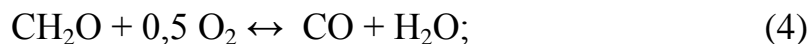


Реакция 2 протекает с выделением тепла, которое расходуется на осуществление реакции 1 [6]. Выделяющийся в результате реакции 1 водород вступает в реакцию с присутствующим в смеси кислородом:



Так как реакции 2, 3 экзотермичны, в процесс вводят меньшее количество кислорода (80% от требуемого теоретически) для точной

регулировки температуры процесса и большего выхода формальдегида. Но, несмотря на это, процесс все равно сопровождается большим количеством побочных реакций [6, 7], основные из которых:



Избирательное течение процесса для получения большего выхода формальдегида достигается путем правильного подбора и изготовления контактной массы [7]. На выход формальдегида влияют структура катализатора, объемная скорость подачи сырья, время контакта метанола с катализатором и др.

Увеличение объемной скорости подачи метанола влечет за собой снижение выхода формальдегида за счет уменьшения степени превращения сырья. Увеличение времени контакта в реакторе увеличивает глубину протекания процесса и влечет за собой рост числа побочных реакций. Продукты реакции следует быстро охлаждать после контакта с катализатором во избежание дальнейшего разложения формальдегида.

На рис 1.3 показана зависимость конверсии метанола от температуры процесса при различном времени контакта меньше 0,15 сек.

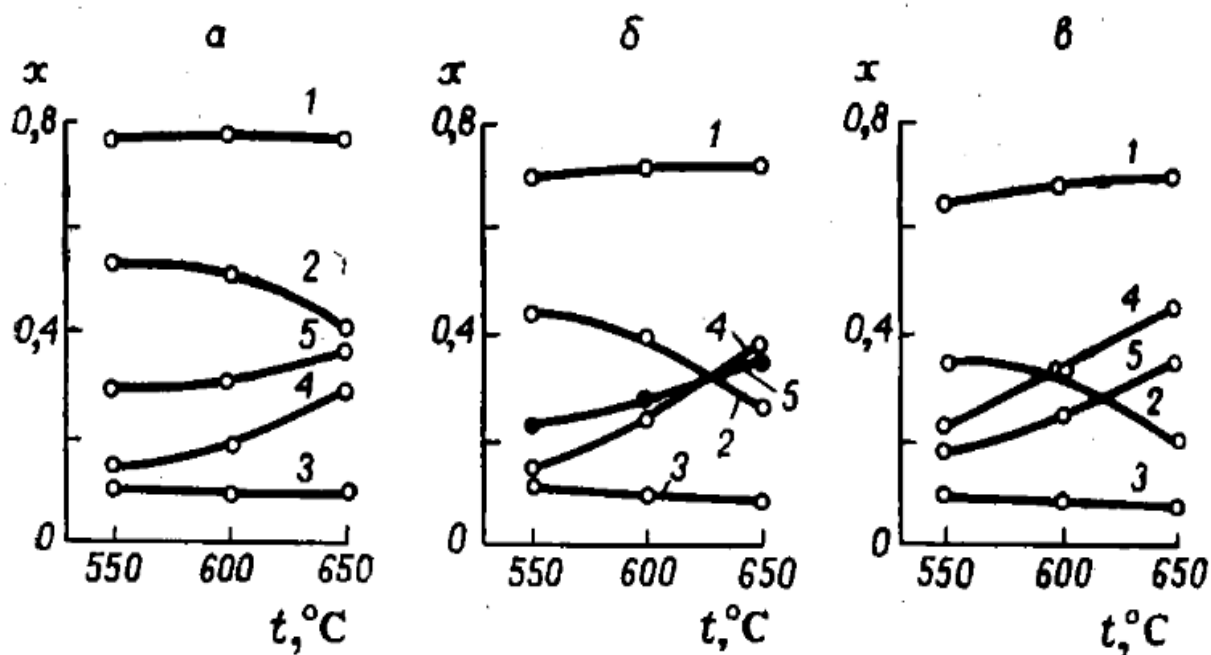


Рисунок 1.3 - Зависимость конверсии метанола от температуры процесса

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

Из рис. 1.3 видно, что, чем меньше степень превращения метанола в формальдегид, тем больше выход оксидов углерода и водорода.

Скорость каталитической реакции синтеза формальдегида из метанола во много раз превышает скорость дегидрирования этих же веществ. Рис. 1.4 показывает зависимость логарифмов коэффициентов скоростей реакций от температуры.

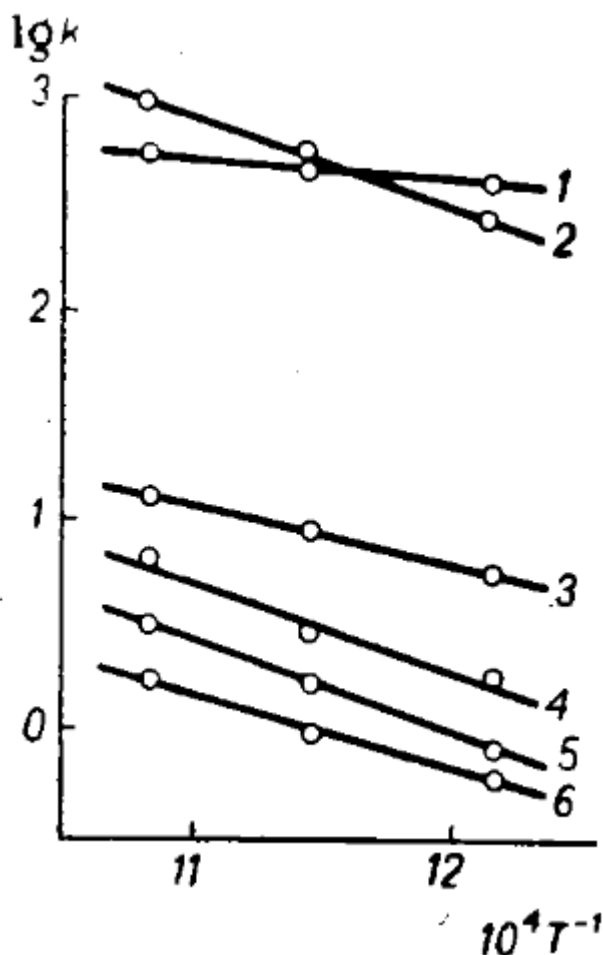


Рисунок 1.4 – Зависимость коэффициентов скоростей реакций от температуры

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

#### 1.4 Катализаторы процесса

Окисление органических соединений может проводиться в присутствии различных катализаторов. Могут использоваться катализаторы мягкого окисления – серебро, оксид меди (I), оксид ванадия и др. А также катализаторы жесткого окисления, обеспечивающие полное сгорание органических веществ до углекислого газа и воды [8-25].

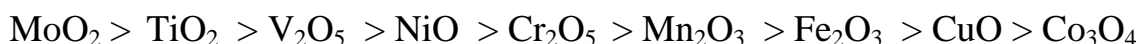
Для синтеза формальдегида из метанола существует целый ряд катализаторов. В их числе катализаторы на основе серебра, меди, окислов ванадия, хрома, низкотемпературный железо-молибденовый катализатор [26].

Чаще всего в химической промышленности используются катализаторы на основе переходных металлов – Ti, Mn, V, Co, Fe, Cu, Mo, Ag, Pb, Cr и др. – и их оксиды. Причем оксиды обладают более низкой активностью, но являются более стабильными и устойчивыми к действию ядов по сравнению с чистыми металлами [27].

Исследование каталитических свойств одинарных, двойных и тройных оксидов металлов [28] показало, что их активность возрастает в ряду:



А избирательность (выход формальдегида) уменьшается в ряду:



В качестве модельной реакции окисления метанола чаще всего приводится реакция с использованием в качестве катализатора меди. Однако медный катализатор требует предварительной активации из-за неактивности чистой меди [29]. Помимо этого на поверхности катализатора во время работы может образовываться монослой субоксидного кислорода, разрушение которого требует повышения температуры до 500°C, что снижает интенсивность реакции.

100%-ую селективность реакции окисления метанола до формальдегида может обеспечить катализатор на основе тетраоксида сурьмы [30]. Плюсом данного катализатора является и возможность его использования в довольно широком диапазоне температур. Но, несмотря на



описанные преимущества, данный катализатор обладает и рядом недостатков: высокая температура процесса (от 360°C и выше) и небольшая скорость изотопного обмена кислородом.

Механизм и кинетика окисления метанола на марганецсодержащих катализаторах диоксидом углерода были исследованы в работе [31]. Возможность использования данного катализатора объясняется желанием получить дополнительное количество окиси углерода (II) для дальнейшего использования ее в реакции карбонилирования для образования метилформиата. Однако такой процесс требует высоких температур, характеризуется малой конверсией метанола и низкой селективностью катализаторов по формальдегиду.

Широко известен процесс получения формальдегида на серебряном катализаторе [32]. Данный катализатор чувствителен к примесям и за длительный период работы значительно меняет свои физические свойства. Основным недостатком является высокая температура продуктов на выходе из реактора, что требует быстрого их охлаждения во избежание дальнейшего разложения формальдегида. Также процесс должен осуществляться в присутствии паров воды для уменьшения отложений кокса на катализаторе.

Некоторые оксидные катализаторы – например, оксид молибдена – характеризуется высокой избирательностью, но обладает малой активностью. Оксид железа, наоборот, являясь активным, имеет малую избирательность. В связи с этим именно комбинация нескольких оксидов позволяет добиться и хорошей избирательности процесса, и высокой активности катализатора [26].

Железо-молибденовый катализатор обеспечивает окисление метанола при более низких температурах по сравнению с другими катализаторами. По сравнению с серебром данный катализатор менее чувствителен к загрязнению примесями метанола [10].

Железо-молибденовый катализатор получают смешиванием солей трехвалентного железа соляной, азотной или серной кислот с аммонийными солями молибденовой кислоты. Катализатор содержит в себе 82%  $\text{MoO}_3$  и 18%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Избыток триоксида молибдена в составе катализатора предотвращает образование молибдата железа с недостатком молибдена, обладающим невысокой селективностью при окислении метанола в формальдегид [33].

Снижение активности и избирательности катализатора наблюдается при повышении рабочей температуры до 400 °С.

## 1.5 Теплоносители

### 1.5.1 Ароматизированное масло-теплоноситель АМТ-300

Данный теплоноситель представляет собой высокотемпературное нефтяное масло – продукт глубокой переработки нефти с высоким содержанием ароматических углеводородов. Помимо данного класса углеводородов в состав теплоносителя входят различные моюще-диспергирующие присадки, ингибиторы окисления и коррозии, а также присадки, повышающие скорость отвода тепла от нагретой поверхности [34].

АМТ-300 – жидкий теплоноситель, получаемый на основе экстрактов фенольной очистки дистиллятов сернистой нефти с последующей депарафинизацией и сернокислотной, адсорбционной или гидрокаталитической доочисткой. Применяется в закрытых системах обогрева, исключая контакт с воздухом, с максимальной рабочей температурой 310 °С.

Основные характеристики масла-теплоносителя АМТ-300 представлены в табл. 1.2.

Таблица 1.2. Характеристики АМТ-300

Показатели	АМТ-300
Плотность при 20°C, не более	960
Показатель преломления, не менее	1,54
Кинематическая вязкость при 100°C, мм <sup>2</sup> /с, не более	5,9
Температура, °С: - застывания - вспышки в закрытом тигле, не ниже - самовоспламенения, не ниже	-30 175 285
Содержание - механических примесей - воды	Отсутствие Отсутствие
Кислотное число, мг КОН/г, не более	0,03
Цвет, ед. ЦНТ, не более	6
Фракционный состав, °С: - 5% (об.) выкипает, не ниже - 95% (об.) выкипает, не выше	330 475

Достоинства теплоносителя АМТ-300:

- Возможность применения до 300°C;
- Низкие температура застывания и вязкость, обеспечивающие прокачиваемость при температурах до -25°C;
- Низкий процент коксуемости, обеспечивающий длительную работу оборудования;
- Благодаря присадкам являются ингибиторами коррозии цветных металлов и ржавления;

- В процессе работы вязкость теплоносителя практически не меняется [35].

Применение АМТ-300 требует соблюдения мер противопожарной безопасности.

### 1.5.2 Даутерм

Высокотемпературный органический теплоноситель (ВОТ), применяемый для нагрева сырья до высокой температуры при атмосферном давлении, Даутерм А представляет собой смесь стабильных органических соединений – дифенила и дифенилоксида [36]. Значения давления паров данных веществ практически одинаковы, из-за чего в смеси они работают как одно соединение [37].

Даутерм А, состоящий из 73,5% дифенилоксида и 26,5% дифенила, применим в пределах рабочих температур от 15 до 400°C и давлении от атмосферного до 10,6 бар [38].

Данный теплоноситель не вреден для организма человека, не оказывает коррозионного действия на сталь и не образует отложений на поверхности нагрева. Эксплуатируется и в паровой, и в жидкой фазах. В течение длительного воздействия высоких температур даутерм А частично разлагается, но после регенерации может вновь использоваться в качестве теплоносителя. Максимальная степень разложения ВОТ, определяющая его работу, равна 15%.

Температура кипения даутерма А 258°C позволяет подводить тепло к нагреваемому объекту при данной температуре и нормальном атмосферном давлении во всей системе нагрева, что и является основным преимуществом данного теплоносителя.

Немаловажным свойством, отличающим даутерм А от дифенила и дифенилоксида, является его низкая температура плавления 12°C. Именно благодаря такому значению теплоноситель в системе не застывает при неожиданной остановке оборудования. При остывании даутерма А ниже температуры 12°C он сжимается в объеме, что исключает поломку трубопроводов. Однако следует учитывать это свойство при местном разогреве застывшей смеси.

Основные характеристики даутерм А:

- высокая температура насыщения при малом давлении;
- теплота парообразования в 9 раз меньше теплоты парообразования воды. Но пар при этом имеет большой удельный вес, в следствие чего одинаковые объемы воды и пара характеризуются равным количеством тепла;
- обладает большой текучестью. Поэтому системы, в которых работает теплоноситель, должны быть герметичными;
- не может быть использован в оборудовании из чугуна и цветных металлов;

Схема нагрева парами даутерм А изображена на рис. 1.5. Оборудование представлено испарителем D, теплообменником P и сосудом R.

Жидкий даутерм А насосом С из емкости R подается в испаритель D. Пары теплоносителя поступают в рубашку аппарата P, отдавая свое тепло нагреваемому сырью. После чего конденсат самотеком возвращается в испаритель.

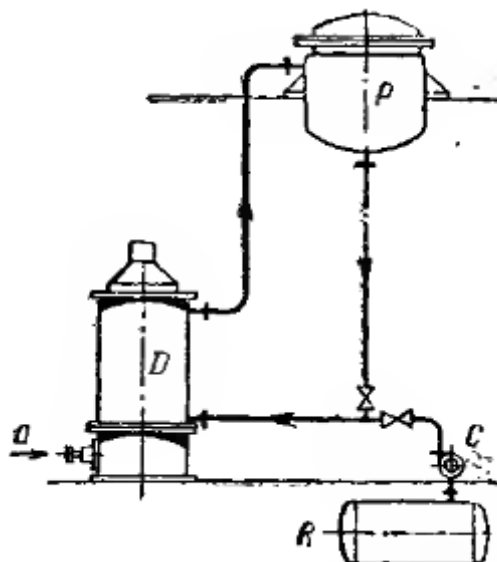


Рисунок 1.5 – Схема установки при обогреве парами Даутерма А

Из-за большой текучести теплоносителя в установке применяется стальная вварная арматура, аналогичная применимой арматуре для перегретого пара. Однако при работе с даутермом А возникает необходимость в специальном уплотнительном материале [36].

#### 1.6 Контактные аппараты для окислительного дегидрирования метанола

Процесс каталитического окисления метанола может быть осуществлен в реакторах трех типов [26]:

1) Трубчатые реакторы. При этом катализатор загружается в трубки реактора, а в межтрубное пространство подается теплоноситель для охлаждения продуктов реакции и самого катализатора.

2) Комбинированные реакторы. В нижней части реактора расположена трубчатая часть, заполненная катализатором. Под трубчатой частью находится еще один слой катализатора, в котором происходит процесс доокисления непрореагировавшего в трубчатой части сырья.

3) Многослойные (многополочные, многосекционные) реакторы. Данный тип реакторов характеризуется наличием нескольких слоев катализатора, работающих без охлаждения. Продукты реакции адиабатически разогреваются и охлаждаются после каждого слоя.

Чаще всего в промышленности применяются трубчатые реакторы (рис. 1.6)

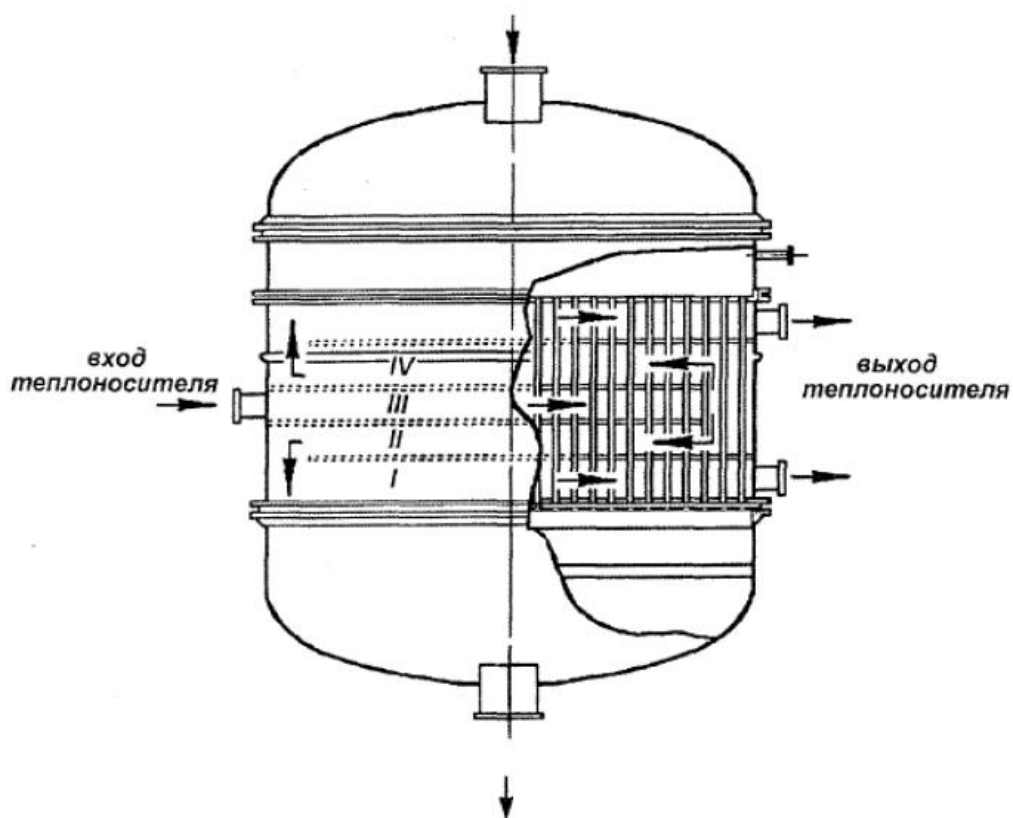


Рисунок 1.6 – реактор синтеза формальдегида

На основании расчетов и опыта внутренний диаметр трубок принимают от 15-25 мм. При этом их длина может составлять 800-1400 мм [39, 40].

На рис. 1.7 представлен общий вид реактора окислительного дегидрирования метанола на ОАО «Тольяттиазот».

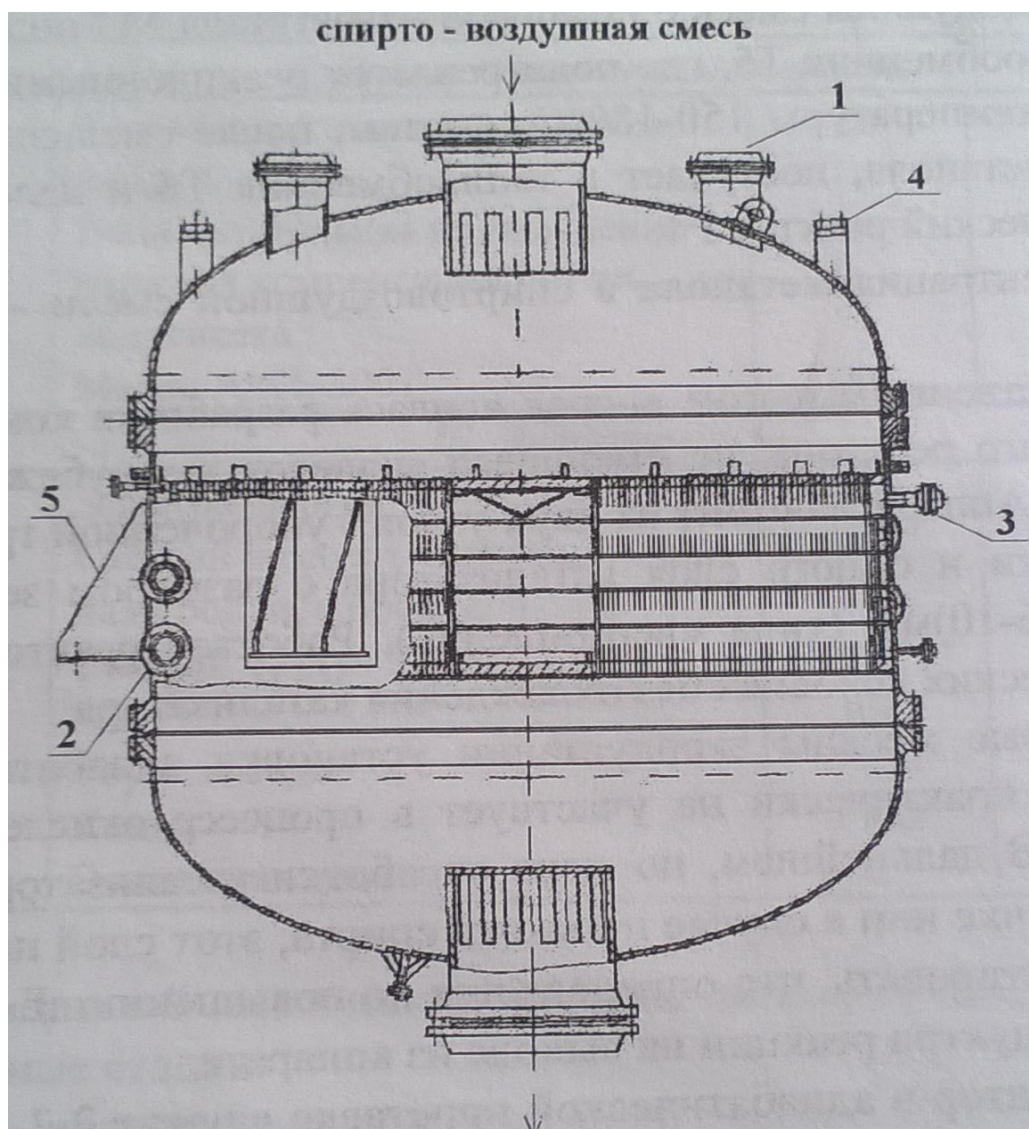


Рисунок 1.7 – Реактор каталитического окисления метанола ОАО  
«Тольяттиазот»

*1 – мембрана, 2, 3 – штуцера ввода теплоносителя, 4 – смотровое  
окно, 5 – опора*

Диаметр данного аппарата составляет 4 м, количество установленных внутри реактора трубок – 10800. Длина трубок составляет 1,1 м, а диаметр - 25×2 мм. Суммарная площадь теплообмена равна 803 м<sup>2</sup>. 75% длины трубок заполнены железомолибденовым катализатором, остальные 25% (верхняя часть трубок) – керамической насадкой.



## Глава 2.0 Технологический процесс синтеза КФК ОАО

### «Тольяттиазот»

Производство карбамидоформальдегидного концентрата (КФК-) проектной производительностью 25 тыс. т/год имеет следующие технологические участки:

- узел синтеза формальдегида с узлами получения газовой смеси и получения питательной воды;
- узел высокотемпературного теплоносителя;
- узел приготовления раствора карбамида;
- узел приготовления раствора щелочи;
- узел синтеза КФК с узлом очистки абсорбционных газов и узлом дожигания газов в атмосферу;
- узел сбора дренажей;
- узел промежуточного хранения КФК;
- узел получения горячей воды;
- склад отгрузки готовой продукции;
- эстакады налива КФК в железнодорожные цистерны и автоцистерны.

Установка по производству КФК имеет две параллельно работающие конверсионные линии метанола, с одним общим узлом хемосорбции получаемого формальдегида и общими вспомогательными узлами.

## 2.1 Технологическая схема окисления метанола

Метанол со склада метанола подается по трубопроводу 500.М.150 в емкости поз. Е-1/1,2. Из емкостей поз. Е-1/1,2 метанол расходуется на все технологические нитки КФК.

Метанол от емкости Е-1<sub>1,2</sub> насосом поз. 3Н-2/1,2 по трубопроводу с давлением 0,85 – 1,235 МПа подается к узлам впрыска метанола 3-ей и 4-ой технологических ниток.

На каждой технологической нитке расход метанола поддерживается в пределах 0,06-0,14 кг метанола на 1 кг рециклового газа.

Метанол впрыскивается в трубопровод газовой смеси после теплообменника поз. 3/4Т-8 через рабочие форсунки (на 3-ей технологической нитке – 4 форсунки, на 4-ой технологической нитке установлено 8 форсунок). Количество подключаемых форсунок зависит от обеспечения задаваемого расхода метанола.

На трубопроводе спирто-воздушной смеси после теплообменника-рекуператора поз. 3/4Т-9 установлены две пусковые форсунки, через которые производится подача метанола при пуске технологической нитки.

Максимальное соотношение – 0,132 кг метанола /1 кг рециклового газа сигнализируется. При соотношении 0,145 кг метанола /1 кг рециклового газа инициируется группа блокировок на остановку данной технологической нитки КФС.

Рецикловый газ от газодувки поз. 3/4М-6 с температурой не более 110 °С и давлением не больше 0,075 МПа (0,75 кгс/см<sup>2</sup>), подается на приготовление газовой смеси (ГВС). Давление меньше 0,03 МПа

(0,3 кгс/см<sup>2</sup>) сигнализируется. При давлении 0,02 МПа (0,2 кгс/см<sup>2</sup>) инициируется блокировка на полную остановку агрегата.

Расход рециклового газа от газодувки поз. 3/4М-6 равен 15000 – 23000 кг/час. Минимальный расход - 15000 кг/час сигнализируется. При расходе меньше 10000 кг/час инициируется блокировка на полную остановку агрегата.

Далее рецикловый газ смешивается с воздухом от воздуходувки поз. 3/4В-11 с температурой 46 – 110 °С и давлением не более 86 кПа. Падение давления воздуха до 40 кПа сигнализируется. При падении давления воздуха до 20 кПа инициируется блокировка на полную остановку агрегата.

Температура воздуха на всасе воздуходувки поддерживается в пределах 5-40 °С перепуском избыточного воздуха с линии нагнетания на всас. Воздух подается с таким расходом, чтобы поддерживалось заданное соотношение (2,5-2,9) кг воздуха / 1 кг метанола.

Объемная концентрация кислорода в газозудушной смеси поддерживается в пределах 9-11 %. Минимальная – 8 % и максимальная – 12 % объемные концентрации кислорода сигнализируются. При объемной концентрации кислорода 13 % при объёмной доле метанола 6,5 %, а также при минимальной концентрации кислорода -7 % инициируется блокировка на полную остановку агрегата.

Образовавшаяся при смешении рециклового газа и воздуха газозудушная смесь (ГВС) поступает в нижнюю часть трубного пространства теплообменника поз. 3/4Т-8, где подогревается до 120-187 °С водяным паром с давлением не более 1,4 МПа (14,0 кгс/см<sup>2</sup>) и температурой 197,4 °С, поступающим от котла-утилизатора поз. 3/4Т-11.

Из верхней части теплообменника поз. 3/4Т-8 ГВС с температурой 120-187 °С поступает на узел впрыска метанола – вертикальный газопровод между теплообменником 3/4Т-8 и 3/4Т-9 с форсунками. Температура ГВС на выходе из теплообменника поз. 3/4Т-8 непрерывно контролируется и регистрируется. Минимум - 120 °С и максимум - 187 °С сигнализируются. Форсунки расположены строго по оси газопровода, обеспечивая направление факела распыленного метанола сверху-вниз, по ходу движения ГВС.

В этой зоне происходит испарение метанола, и температура образующейся спирто-воздушной смеси (СВС) снижается до 75 °С.

С этой температурой СВС поступает в теплообменник-рекуператор поз. 3/4Т-9, в межтрубное пространство, где подогревается теплом реакционных газов, поступающих из реактора поз. 3/4Р-10 по трубному пространству поз. 3/4Т-9, до температуры 120-187 °С.

Часть газовойоздушной смеси может подаваться сразу после теплообменника 3/4Т-8, минуя узел впрыска метанола и теплообменник 3/4Т-9 по трубопроводу 403(303).ГВС.200.К в трубопровод СВС 401(301).СГ.600.К перед реактором 3/4Р-10. Температура СВС на входе в реактор должна быть в пределах 120-210 °С. Снижение температуры до 120 °С сигнализируется.

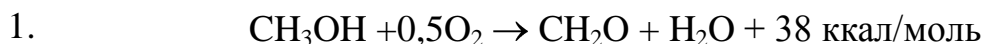
Объемная концентрация метанола в СВС на входе в реактор 6-8,5 % об. (6,79-9,35 % масс.), что ниже нижнего концентрационного предела взрываемости смеси паров метанола в циркулирующем аб. газе.

Реактор представляет собой цилиндрический аппарат диаметром 4000 мм, имеющий 10812 шт. реакционных труб диаметром 25x2 мм и длиной 1100 мм. Спиртовоздушная смесь поступает под крышку аппарата и равномерно распределяется по реакционным трубам, заполненным железомолибденовым катализатором

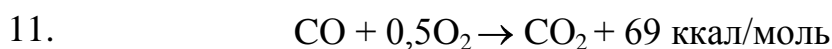
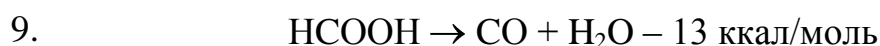
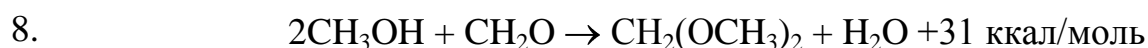
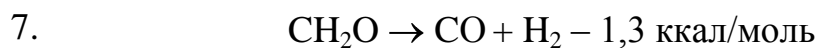
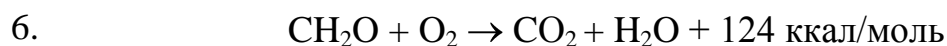
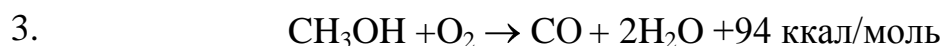
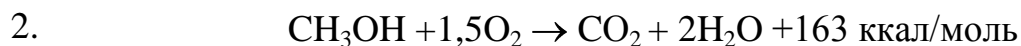
Верхняя и нижняя часть реакционных трубок заполнены инертными керамическими кольцами, остальной объем – кольцами железо-молибденового катализатора.

В верхней части трубок сырьевой газ нагревается теплом уходящего масла и усредняет состав, далее на гранулах катализатора происходит конверсия метанола до формальдегида с выделением тепла реакции, которое от газовой фазы через стенку трубки передается охлаждающему маслу, циркулирующему по межтрубному пространству.

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



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



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

Температура катализатора в трубном пространстве контролируется в 15-ти трубках, охватывающих 5 равных зон по высоте засыпки.

Температура в слое катализатора поддерживается не более 380 °С. Температура более 410 °С сигнализируется.

Температура формальдегид содержащих газов 240 – 320 °С на выходе из реактора измеряется датчиком поз. 3/4TRAS-148. Минимальная – 240 °С и максимальная – 320 °С температуры сигнализируются, при значении больше 340 °С инициируется блокировка на полную остановку технологической нитки.

Далее реакционные газы проходят трубное пространство теплообменника поз. 3/4Т-9, где нагревают сырьевую газовую смесь, и, охлаждаясь до 120 – 225 °С, поступают на хемосорбцию формальдегида раствором карбамида в колонну поз. 3/4 К-31 для получения КФК.

Минимальная – 120 °С и максимальная – 225 °С температуры формальдегид содержащего газа после теплообменника-рекуператора поз. 3/4Т-9 сигнализируются.

### 2.1.1 Система диатермического масла

Тепло экзотермической реакции конверсии метанола в формальдегид отводится диатермическим маслом, циркулирующим в межтрубном пространстве реактора поз. 3/4Р-10.

Масло от насосов поз. 3/4Н-12/1,2 с давлением не менее 0,35МПа (3,5 кгс/см<sup>2</sup>) и не больше 0,703 МПа (7,03 кгс/см<sup>2</sup>) по прибору 3/4PR-823 и температурой не более 280 °С поступает в межтрубное пространство реактора поз. 3/4Р-10.

Масло подается в межтрубное пространство реактора тангенциально в 4-е зоны расположенные по высоте одна над другой. Выход масла осуществляется из центральной зоны реактора  $\varnothing$  600 мм, свободной от реакционных труб. Масло в каждую зону с расходом не менее 60 м<sup>3</sup>/ч подается через арматуру, настраиваемую в зависимости от температуры горячей точки по показаниям расходомеров.

Нагретое масло от всех 4-ех горячих зон собирается в верхней камере межтрубного пространства реактора, которая по высоте соответствует засыпке трубок керамикой, где частично отдается тепло, входящему в реактор потоку (СВС), и по двум симметричным коллекторам подается в сборник-сепаратор поз. 3/4Е-13. Температура масла не более 295 °С на каждом коллекторе.

В сепараторе поз. 3/4Е-13 от масла отделяются летучие фракции, также данный сборник служит для контроля уровня наполнения масляного контура при работе и запуске системы.

Для исключения образования пожароопасной смеси в объеме аппарата поз. 3/4Е-13 и качественного удаления продуктов деструкции масла в газовое пространство аппарата подается азот.

Далее горячее масло поступает в трубное пространство котла-утилизатора поз. 3/4Т-11, где отдает свое тепло кипящему в межтрубном пространстве конденсату, при этом образуется водяной пар с давлением не больше 1,4 МПа (14,0 кгс/см<sup>2</sup>) и температурой не больше 197,4 °С.

Температура масла после котла-утилизатора 220 – 280 °С. Выход температуры масла за пределы регулирования сигнализируются.

Охлажденное конденсатом масло поступает из котла-утилизатора поз. 3/4Т-11 в коллектор всаса циркуляционных масляных насосов поз. 3/4Н-12/1,2. Маслонасосами теплоноситель подается на охлаждение реактора поз. 3/4Р-10.

Водяной пар из котла-утилизатора поз. 3/4Т-11 с давлением не больше 1,4 МПа (14,0 кгс/см<sup>2</sup>) поступает в межтрубное пространство пароподогревателя поз. 3/4Т-8 для подогрева ГВС.

Избыток пара выдается в цеховой коллектор пара. Часть пара низкого давления из цехового коллектора используется для обогрева оборудования и трубопроводов.

## 2.2 Технологическая система получения КФК

Получение КФК в системе абсорбционной колонны поз. 3/4К-31 можно представить как сумму трех последовательных физико-химических процессов:

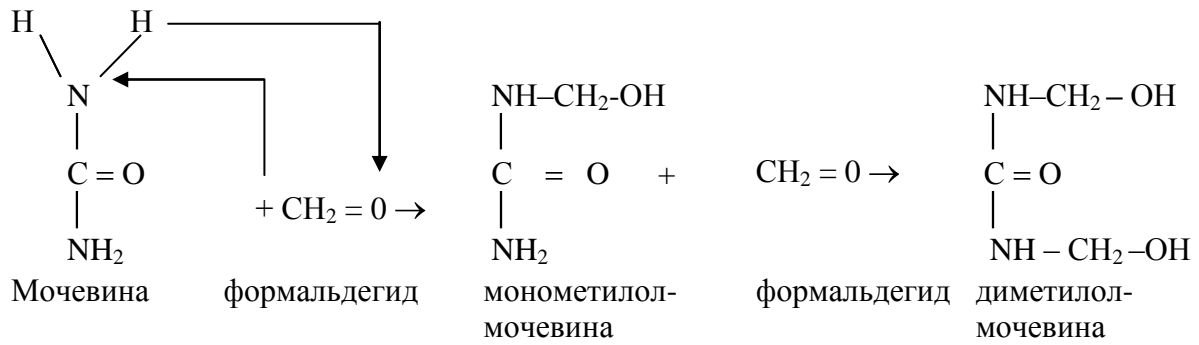
- водная абсорбция формальдегида из реакционного газа;

хемосорбция эквимолекулярной части формальдегида карбамидом с образованием метилолмочевин;

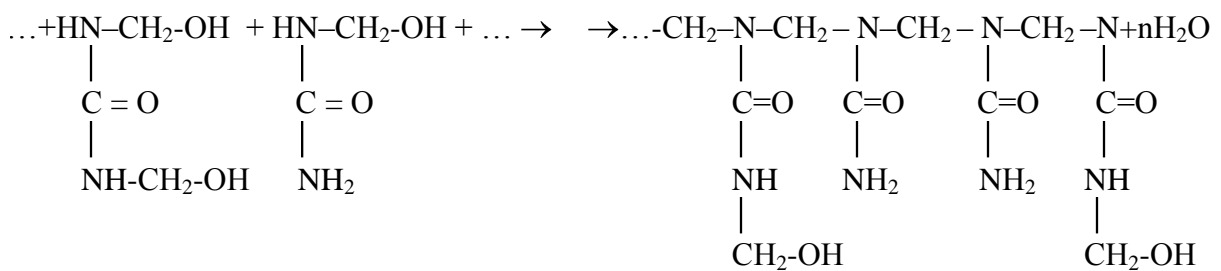
- вынос избыточной балансовой воды из реакционной фазы хемосорбера поз. 3/4К-31 абгазами в санитарную зону колонны с дальнейшей ее конденсацией и выводом из процесса.

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





Затем аминогруппы  $-\text{NH}-$  и метилольные группы  $-\text{CH}_2-\text{OH}$  моно- или диметилмочевин взаимодействуют друг с другом, выделяя воду:



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

Колонна абсорбции поз. 3/4К-31 является аппаратом насадочного типа. Диаметр колонны внутренний 2,6 м, общая высота 36,7 м. 1-ая массообменная полка, расположенная над кубовой частью колонны засыпана стальными кольцами Палля, размером 50x50x1 мм, на высоту 4,0 м, что соответствует объему 10,4 м<sup>3</sup>. Циркулирующий раствор КФК-85, поступающая через распределительную тарелку на насадку, взаимодействуя с формальдегидсодержащими газами (ФСГ) сливается в куб колонны. 2-ая полка засыпана аналогичной насадкой на высоту 2,335 м, что соответствует объему 6,071 м<sup>3</sup>. Циркулирующий раствор КФК-60, поступающая через распределительную тарелку на насадку, взаимодействуя с ФСГ, сливается на глухую тарелку 2-ой секции.

Избыток жидкой фазы по переливным устройствам глухой тарелки перетекает на распределительную оросительную тарелку 1-ой насадки.

Для прохода газовой фазы от нижней части аппарата в глухой тарелке имеются три патрубка.

Далее по высоте колонны расположен пакет из 12-и ситчатых тарелок. 3-я полка колонны – санитарная зона. Она также засыпана стальными кольцами Палля 50x50x1 мм, высота засыпки 2,890 м, что соответствует объему 7,514 м<sup>3</sup>. Верхняя зона также имеет глухую тарелку, снабженную патрубками для прохода газа.

Реакционный газ из трубного пространства теплообменника рекуператора поз. 3/4Т-9 с температурой 110 – 225 °С поступает под 1-ю насадку кубовой части колонны поз. 3/4К-31 и движется вверх через массообменные устройства, на которых происходит хемосорбция формальдегида полупродуктом, поступающим со 2 насадки колонны, с образование конечного продукта.

Температура газа на выходе из первой насадки 64-70 °С. Орошение 1-ой зоны хемосорбера поз. 3/4К-31 производится циркуляционным насосом поз. 3/4Н-32/1,2 через теплообменник поз. 3/4Т-33. Температура раствора после поз. 3/4Т-33 - 70 -72 °С.

Температура КФК в кубе колонны не более 74 °С. Контролируется рН циркулирующего раствора на 1-ой насадке хемосорбера на уровне рН = 8 – 8,2. Расход орошения 128 - 150 м<sup>3</sup>/час на кубовую зону.

Газовая фаза после прохождения 1 насадки поступает на насадку 2-ой секции. Орошение 2-ой насадки колонны поз. 3/4К-31 производится циркуляционным насосом поз. 3/4Н-50/1,2 через теплообменник поз. 3/4Т-54. Температура раствора после поз. 3/4Т-54 57 – 62 °С. Уровень на переливной тарелке 20 – 80 % контролируется датчиком поз. 3/4LRS-411/2. При минимальном уровне -10 %, инициируется блокировка на остановку циркуляционных насосов поз 3/4Н-50<sub>1,2</sub>.

pH циркулирующего раствора на 2-ой насадке хемосорбера на уровне pH 8,5 –8,7. Расход орошения не менее 144 м<sup>3</sup>/час на 2 насадку колонны. Температура газа на выходе из 2-ой насадки 60 - 65 °С. Далее газовая фаза поступает на тарельчатую часть колонны поз. 3/4К-31.

Для регулирования плотности продуктов и корректировки водного баланса процесса на тарелку №12 предусмотрена подача частично обессоленной воды в количестве не менее 400 кг/час. Во время нормальной работы на 12 тарелку вместо частично обессоленной воды подается сконденсировавшаяся жидкость (санитарный раствор, процессный конденсат) от нагнетания насоса 3/4Н-51.

На тарелки № 3,6,9,12 предусмотрена подача раствора карбамида из сборника поз. 3/4Е-29 насосом поз. 3/4Н-30.

Раствор карбамида с расходом в зависимости от концентрации и нагрузки по метанолу подается для поддержания необходимого соотношения расхода метанола и расхода раствора карбамида. Рабочее соотношение при концентрации 55 % составляет 0,634 кг раствора карбамида / 1 кг метанола.

Далее газовая фаза проходит на санитарную насадку № 3, где происходит тонкая очистка инертной части потока от вредных примесей и конденсируется избыточная балансовая влага.

Избыток балансовой воды выводится и используется на растворение карбамида, а избыток выводится в органическую канализацию.

Орошение 3-ей насадки колонны поз. 3/4К-31 производится циркуляционным насосом поз. 3/4Н-51/1,2 через теплообменник поз. 3/4Т-34. Температура раствора после поз. 3/4Т-34 - 30 - 39 °С. Расход орошения 157 м<sup>3</sup>/час на насадку.

Температура абгаза на выходе из сан. зоны колонны поз. 3/4К-31 - 39 – 45 °С. Избыток абгаза (1/5 часть) поступает в систему дожигателя агрегата или выбрасывается из системы агрегата непосредственно в атмосферу.

Оставшаяся часть газа с температурой 25÷45 °С, используется для приготовления газоздушной смеси (ГВС) поступает на всас газодувки поз. 3/4М-6.

### Глава 3.0 Оптимизация процесса синтеза формальдегида

Основной стадией процесса получения КФК, влияющей на качество и выход целевого продукта, является стадия окислительного дегидрирования метанола. Модернизация данного узла технологической схемы позволит увеличить выход формальдегида, а, следовательно, выход КФК.

Модернизация узла синтеза формальдегида в данной работе заключается в смене существующего теплоносителя, используемого в реакторах окислительного дегидрирования метанола, на высокотемпературный органический теплоноситель марки Даутерм А, а также изменении схемы потоков теплоносителя в реакторе.

Для подтверждения улучшенной эффективности процесса синтеза формальдегида с учетом предложенных новшеств были рассчитаны материальный и тепловой балансы базовой и проектной установки. Определены основные размеры предлагаемого реактора и потеря гидравлического сопротивления в слое катализатора.

Графический материал представлен технологической схемой процесса получения КФК, чертежами реакторов синтеза формальдегида базовой и проектной установки.

#### 3.1 Материальный баланс реактора окисления метанола

Составлен исходя из условий:

1. Степень окисления метилового спирта в формальдегид составляет 97%, а общая степень окисления (за счет основной и побочных реакций) 99%;

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

3. В спирто-воздушной смеси (СВС), поступающей на окисление, на  $1,5 \text{ м}^3$  воздуха приходится 1 кг метанола;

4. Температура СВС, поступающей в контактный аппарат,  $130^\circ\text{C}$ , на выходе из контактного аппарата  $280^\circ\text{C}$ ;

5. На основании существующего регламента производительность по метанолу составляет  $1915 \text{ кг/ч}$ .

Количество спирта, окисленного до формальдегида:

$$G_{\text{СНЗОН}_1} = 0,97 \cdot 1915 = 1857,55 \text{ кг/ч},$$

$$g_{\text{СНЗОН}_1} = 1857,55/32 = 58,05 \text{ кмоль/ч}.$$

Количество спирта, пошедшее на образование побочных продуктов:

$$G_{\text{СНЗОН}_2} = 1915 - 1857,55 - (1-0,99) \cdot 1915 = 38,3 \text{ кг/ч},$$

$$g_{\text{СНЗОН}_2} = 38,3 / 32 = 1,197 \text{ кмоль/ч}.$$

Количество неокисленного спирта:

$$G_{\text{СНЗОН}_3} = 1915 \cdot (1-0,99) = 19,15 \text{ кг/ч},$$

$$g_{\text{СНЗОН}_3} = 19,15 / 32 = 0,598 \text{ кмоль/ч}.$$

Количество полученного формальдегида:

$$g_{\text{НСОН}} = g_{\text{СНЗОН}_1} = 58,05 \text{ кмоль/ч};$$

$$G_{\text{НСОН}} = 58,5 \cdot 30 = 1755 \text{ кг/ч}.$$

По условию на  $1915 \text{ кг/ч}$  приходится  $2872,5 \text{ м}^3$  воздуха. Исходя из этого рассчитываем количество кислорода и азота, поступающих в контактный аппарат:

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

$$g_{O_2} = 861,75 / 32 = 26,93 \text{ кмоль/ч};$$

$$G_{N_2} = 0,79 \cdot 2872,5 \cdot 28 / 22,4 = 2836,59 \text{ кг/ч};$$

$$g_{N_2} = 2836,59 / 28 = 101,31 \text{ кмоль/ч}.$$

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

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

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

$$G_{CO_2} = 1,197 \cdot 0,1 \cdot 44 / 2,7 = 1,95 \text{ кг/ч};$$

$$g_{CO_2} = 1,95 / 44 = 0,044 \text{ кмоль/ч};$$

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

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

В контактный аппарат поступает атомарного кислорода  $2 \cdot 26,93 = 53,86$  кмоль/ч вместе с воздухом и 59,84 кмоль/ч в составе метанола. Суммарное количество кислорода, пришедшее в реактор 113,7 кмоль/ч. На образование формальдегида расходуется 58,05 кмоль/ч кислорода. На образование побочных продуктов расходуется  $2 \cdot 0,266$  (на HCOOH) +  $2 \cdot 0,044$  (на CO<sub>2</sub>) + 0,044 (на CO) = 0,664 кмоль/ч. В составе неокисленного спирта осталось кислорода 0,598 кмоль/ч. Следовательно, на образование воды по реакции  $H_2 + 0,5O_2 = H_2O$  расходуется  $(113,7 - 58,05 - 0,664 - 0,598) / 2 = 26,79$  кмоль/ч молекулярного кислорода.

Количество воды, образовавшейся в результате реакции окисления:

$$g_{H_2O} = 26,79 \cdot 2 = 53,59 \text{ кмоль/ч};$$

$$G_{H_2O} = 53,59 \cdot 18 = 964,69 \text{ кг/ч}.$$

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

$$G_{H_2} = 5,78 \cdot 2 = 13,156 \text{ кг/ч}.$$

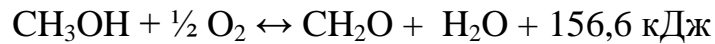
На основании расчетов составляем материальный баланс установки (табл. 3.1).

Таблица 3.1 – Материальный баланс установки

Приход				Расход			
	кг/ч	кмоль/ч	%		кг/ч	кмоль/ч	%
Метанол	1915	59,84	34,1	Формальдегид	1755	58,05	31,3
				Пары спирта	19,15	0,598	0,34
Воздух:				Муравьиная к-та	12,236	0,266	0,22
- O <sub>2</sub>	861,75	26,93	15,4	Водяные пары	964,69	53,59	17,18
- N <sub>2</sub>	2836,59	101,31	50,5	Неконд. газы:			
				CO <sub>2</sub>	1,95	0,044	0,035
				CO	1,24	0,044	0,022
				H <sub>2</sub>	13,156	6,578	0,23
				N <sub>2</sub>	2836,59	101,31	50,5
				Потери	9,328		0,173
Всего:	5613,34	188,08	100	Всего:	5613,34	220,48	100



### 3.2 Тепловой баланс базовой установки



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

$$Q_p = g_{\text{НСОН}} \cdot 156,5, \quad (3.1)$$

где  $g_{\text{НСОН}}$  – количество образовавшегося формальдегида, моль.

$$Q_p = 58,05 \cdot 1000 \cdot 156,5 = 9\,084\,825 \text{ кДж/ч.}$$

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

$$C_{\text{оп}} = a + bT + c/T^2 \quad (3.2)$$

или

$$C_{\text{оп}} = a + bT + cT^2 + dT^3 \quad (3.3)$$

$$C_{\text{СН}_3\text{ОН}} = 15,28 + 105,2 \cdot 10^{-3} \cdot 393 + (-31,04 \cdot 10^{-6}) \cdot 393^2 = 51,829 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К};$$

$$C_{\text{O}_2} = 31,46 + 3,39 \cdot 10^{-3} \cdot 393 + (-3,77 \cdot 10^{-5}) \cdot 393^2 = 26,96 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К};$$

$$C_{\text{N}_2} = 27,87 + 4,27 \cdot 10^{-3} \cdot 393 + 0 \cdot 393^2 = 29,55 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}.$$

Физическое тепло веществ, поступающих в реактор:

$$Q = c \cdot g \cdot T \quad (3.4)$$

$$Q_{\text{СН}_3\text{ОН}} = 51,829 \cdot 59,84 \cdot 393 = 1\,218\,868 \text{ кДж/ч};$$

$$Q_{\text{O}_2} = 26,96 \cdot 26,93 \cdot 393 = 285\,330 \text{ кДж/ч};$$

$$Q_{\text{N}_2} = 29,55 \cdot 101,31 \cdot 393 = 1\,176\,528 \text{ кДж/ч}.$$

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

$$Q_{\text{пр}} = Q_p + Q_{\text{CH}_3\text{OH}} + Q_{\text{O}_2} + Q_{\text{N}_2} \quad (3.5)$$

$$Q_{\text{пр}} = 9\,084\,825 + 1\,218\,868 + 285\,330 + 1\,176\,528 = 11\,765\,551 \text{ кДж/ч.}$$

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

$$C_{\text{CH}_2\text{O}} = 18,82 + 58,38 \cdot 10^{-3} \cdot 603 + (-15,61 \cdot 10^{-6}) \cdot 603^2 = 48,35 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К};$$

$$C_{\text{CH}_3\text{OH}} = 15,28 + 105,2 \cdot 10^{-3} \cdot 603 + (-31,04 \cdot 10^{-6}) \cdot 603^2 = 67,43 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К};$$

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

$$C_{\text{H}_2\text{O}} = 30 + 10,71 \cdot 10^{-3} \cdot 603 + (-0,33 \cdot 10^{-5}) \cdot 603^2 = 35,26 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К};$$

$$C_{\text{CO}_2} = 44,14 + 9,04 \cdot 10^{-3} \cdot 603 + (-8,53 \cdot 10^{-6}) \cdot 603^2 = 18,57 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К};$$

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

$$C_{\text{H}_2} = 27,28 + 3,26 \cdot 10^{-3} \cdot 603 + 0,502 \cdot 10^{-6} \cdot 603^2 = 31,07 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К};$$

$$C_{\text{N}_2} = 27,87 + 4,27 \cdot 10^{-3} \cdot 603 + 0 \cdot 603^2 = 30,44 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}.$$

Физическое тепло продуктов реакции:

$$Q_{\text{CH}_2\text{O}} = 48,35 \cdot 58,05 \cdot 603 = 1\,692\,450 \text{ кДж/ч};$$

$$Q_{\text{CH}_3\text{OH}} = 67,43 \cdot 0,598 \cdot 603 = 24\,315 \text{ кДж/ч};$$

$$Q_{\text{HCOOH}} = 70,15 \cdot 0,266 \cdot 603 = 11\,252 \text{ кДж/ч};$$

$$Q_{\text{H}_2\text{O}} = 35,26 \cdot 53,59 \cdot 603 = 1\,139\,419 \text{ кДж/ч};$$

$$Q_{\text{CO}_2} = 18,57 \cdot 0,044 \cdot 603 = 492 \text{ кДж/ч};$$

$$Q_{\text{CO}} = 29,21 \cdot 0,044 \cdot 603 = 775 \text{ кДж/ч};$$

$$Q_{H_2} = 31,07 \cdot 6,578 \cdot 603 = 123\,240 \text{ кДж/ч};$$

$$Q_{N_2} = 30,44 \cdot 101,31 \cdot 603 = 1\,859\,577 \text{ кДж/ч}.$$

Суммарное физическое тепло продуктов реакции:

$$Q_{\text{расх}} = \sum Q_{\text{прод}} \quad (3.6)$$

$$Q_{\text{расх}} = 1\,692\,450 + 24\,315 + 11\,252 + 1\,139\,419 + 492 + 775 + 123\,240 + 1\,859\,577 = 4\,851\,520 \text{ кДж/ч}.$$

Потери тепла в реакторе примем равными 5% от общего:

$$Q_{\text{потерь}} = 0,05 \cdot 11\,765\,551 = 588\,277,55 \text{ кДж/ч}.$$

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

$$Q_{\text{отв}} = Q_{\text{пр}} - Q_{\text{расх}} - Q_{\text{потерь}} \quad (3.7)$$

$$Q_{\text{отв}} = 11\,765\,551 - 4\,851\,520 - 588\,277,55 = 6\,325\,753,45 \text{ кДж/ч}.$$

Определим расход теплоносителей Даутерм А (НТФ) и АТМ-300:

$$G_{\text{тепл}} = Q_{\text{отв}} / C(T_2 - T_1) \quad (3.8)$$

Базовая установка использует в качестве теплоносителя масло АМТ-300. Температурный режим процесса с использованием данного теплоносителя ограничен температурой кипения масла, равной 300. Оптимальная температура реакции на железо-молибденовом катализаторе составляет 350°C. Такой температурный режим процесса может обеспечить использование в качестве теплоносителя ВОТ Даутерм А, рабочая температура которого в состоянии насыщенной жидкости достигает 300°C, а в паровой фазе – 400°C.

Согласно регламенту масло АМТ-300 входит в реактор с температурой 270°C. Температура выхода из реактора – 300°C.

$$G_{\text{АМТ-300}} = 6\,325\,753,45 / (2,48 \cdot (300-270)) = 85\,023 \text{ кг/ч};$$

Даутерм поступает в реактор в виде кипящей жидкости с температурой 260°C.

$$G_{\text{Даутерм}} = 6\,325\,753,45 / (2,373 \cdot (300-260)) = 66\,642 \text{ кг/ч}.$$

Согласно полученным значениям Даутерм А более предпочтителен для использования в качестве теплоносителя, чем масло АМТ-300, из-за меньшего расхода.

Тепловой баланс процесса представлен в табл. 3.2.

Таблица 3.2. Тепловой баланс реактора окисления метанола

Приход	кДж/ч	%	Расход	кДж/ч	%
$Q_{\text{CH}_3\text{OH}}$	1 218 868	10,36	$Q_{\text{CH}_2\text{O}}$	1 692 450	14,385
$Q_{\text{O}_2}$	285 330	2,43	$Q_{\text{CH}_3\text{OH}}$	24 315	0,207
$Q_{\text{N}_2}$	1 176 528	9,99	$Q_{\text{HCOOH}}$	11 252	0,096
$Q_p$	9 084 825	77,22	$Q_{\text{H}_2\text{O}}$	1 139 419	9,684
			$Q_{\text{CO}_2}$	492	0,004
			$Q_{\text{CO}}$	775	0,007
			$Q_{\text{H}_2}$	123 240	1,047
			$Q_{\text{N}_2}$	1 859 577	15,805
			$Q_{\text{отв}}$	6 325 753,45	53,765
			$Q_{\text{потерь}}$	588 277,55	5,000
Итого:	11 765 551		Итого:	11 765 551	100,000

### 3.3 Тепловой баланс проектной установки

Исходя из полученных значений расходов теплоносителей, мы можем сделать вывод о том, что более выгодным является использование теплоносителя Даутерм А из-за его меньшего расхода по сравнению с маслом АМТ-300.

В данном разделе осуществим перерасчет теплового баланса базовой установки, заменив теплоноситель марки АМТ-300 на Даутерм А, но не меняя расход теплоносителя. Т.е. примем расход Даутерма А равным расходу масла АМТ-300:

$$G_{\text{Даутерм}} = G_{\text{АМТ-300}} = 85\,023 \text{ кг/ч.}$$

Найдем количество избыточного тепла, которое может отвести такое количество теплоносителя:

$$Q_{\text{отв}} = G_{\text{Даутерм}} \cdot C(T_2 - T_1) \quad (3.8)$$

$$Q_{\text{отв}} = 85\,023 \cdot 2,373 \cdot (300 - 260) = 8\,070\,384 \text{ кДж/ч.}$$

Основываясь на полученном значении и тепловом балансе базовой установки, осуществим расчет теплового баланса проектной установки.

Согласно расчетам тепло, отводимое теплоносителем, составляет 53,765% от всего тепла, выводимого из реактора. Тогда:

$$Q_{\text{расх}} = Q_{\text{отв}} \cdot 100\% / 53,765\% \quad (3.9)$$

$$Q_{\text{CH}_2\text{O}} = Q_{\text{расх}} \cdot 14,385/100$$

$$Q_{\text{CH}_3\text{OH}} = Q_{\text{расх}} \cdot 0,207/100$$

$$Q_{\text{HCOOH}} = Q_{\text{расх}} \cdot 0,096/100$$

$$Q_{\text{H}_2\text{O}} = Q_{\text{расх}} \cdot 9,684/100$$

$$Q_{\text{CO}_2} = Q_{\text{расх}} \cdot 0,004/100$$

$$Q_{\text{CO}} = Q_{\text{расх}} \cdot 0,007/100$$

$$Q_{\text{H}_2} = Q_{\text{расх}} \cdot 1,047/100$$

$$Q_{\text{N}_2} = Q_{\text{расх}} \cdot 15,805/100$$

$$Q_{\text{расх}} = 8070384 \cdot 100/53,765 = 15\,010\,477 \text{ кДж/ч}$$

$$Q_{\text{CH}_2\text{O}} = 15\,010\,477 \cdot 14,385/100 = 2\,159\,257 \text{ кДж/ч};$$

$$Q_{\text{CH}_3\text{OH}} = 15\,010\,477 \cdot 0,207/100 = 31\,072 \text{ кДж/ч};$$

$$Q_{\text{HCOOH}} = 15\,010\,477 \cdot 0,096/100 = 14\,410 \text{ кДж/ч};$$

$$Q_{\text{H}_2\text{O}} = 15\,010\,477 \cdot 9,684/100 = 1\,453\,614 \text{ кДж/ч};$$

$$Q_{\text{CO}_2} = 15\,010\,477 \cdot 0,004/100 = 600 \text{ кДж/ч};$$

$$Q_{\text{CO}} = 15\,010\,477 \cdot 0,007/100 = 10502 \text{ кДж/ч};$$

$$Q_{\text{H}_2} = 15\,010\,477 \cdot 1,047/100 = 157\,159 \text{ кДж/ч};$$

$$Q_{\text{N}_2} = 15\,010\,477 \cdot 15,805/100 = 2\,372\,405 \text{ кДж/ч}.$$

$$Q_{\text{потерь}} = 0,05 \cdot 15\,010\,477 = 750\,524 \text{ кДж/ч}$$

Тепло, поступающее в реактор:

$$Q_{\text{пр}} = Q_{\text{расх}} \tag{3.10}$$

$$Q_{\text{CH}_3\text{OH}} = Q_{\text{пр}} \cdot 10,36/100$$

$$Q_{\text{O}_2} = Q_{\text{пр}} \cdot 2,43/100$$

$$Q_{\text{N}_2} = Q_{\text{пр}} \cdot 9,99/100$$

$$Q_{\text{p}} = Q_{\text{пр}} \cdot 77,22/100$$

$$Q_{\text{пр}} = 15\,010\,477 \text{ кДж/ч};$$

$$Q_{\text{СНЗОН}} = 15\,010\,477 \cdot 10,36/100 = 1\,555\,085 \text{ кДж/ч};$$

$$Q_{\text{O}_2} = 15\,010\,477 \cdot 2,43/100 = 364\,755 \text{ кДж/ч};$$

$$Q_{\text{N}_2} = 15\,010\,477 \cdot 9,99/100 = 1\,499\,547 \text{ кДж/ч}.$$

$$Q_p = 15\,010\,477 \cdot 77,22/100 = 11\,591\,090 \text{ кДж/ч}.$$

Тепловой баланс процесса представлен в табл. 33.

Таблица 3.3. Тепловой баланс проектируемой установки

Приход	кДж/ч	%	Расход	кДж/ч	%
$Q_{\text{СНЗОН}}$	1 555 085	10,36	$Q_{\text{СН}_2\text{O}}$	2 159 257	14,385
$Q_{\text{O}_2}$	364 755	2,43	$Q_{\text{СНЗОН}}$	31 072	0,207
$Q_{\text{N}_2}$	1 499 547	9,99	$Q_{\text{НСOOH}}$	14 410	0,096
$Q_p$	11 591 090	77,22	$Q_{\text{H}_2\text{O}}$	1 453 614	9,684
			$Q_{\text{CO}_2}$	600	0,004
			$Q_{\text{CO}}$	10502	0,007
			$Q_{\text{H}_2}$	157 159	1,047
			$Q_{\text{N}_2}$	2 372 405	15,805
			$Q_{\text{отв}}$	8 070 384	53,765
			$Q_{\text{потерь}}$	750 524	5,00
Итого:	15 010 477	100,00	Итого:	15 010 477	100,00

### 3.4 Материальный баланс проектируемой установки

Из полученного теплового баланса проектной установки рассчитаем количество метанола, поступающего в реактор:

$$g_{\text{СНЗОН}} = Q_{\text{СНЗОН}} / C_{\text{СНЗОН}} \cdot T \quad (3.11)$$

$$g_{\text{CH}_3\text{OH}} = 1\,555\,085 / 51,829 \cdot 393 = 76,35 \text{ кмоль/ч};$$

$$G_{\text{CH}_3\text{OH}} = 76,35 \cdot 32 = 2443,2 \text{ кг/ч}.$$

Таким образом, смена теплоносителя АМТ-300 на Даутерм А позволяет увеличить производительность реактора по метанолу на:

$$(2443,2 - 1915) \cdot 100\% / 1915 = 27,5\%.$$

На основании полученного значения количества метанола и материального баланса базовой установки рассчитываем материальный баланс проектируемой установки.

$$G_{\text{пр}} = G_{\text{CH}_3\text{OH}} \cdot 100 / 34,1 \quad (3.12)$$

$$G_{\text{O}_2} = G_{\text{пр}} \cdot 15,4 / 100$$

$$G_{\text{N}_2} = G_{\text{пр}} \cdot 50,5 / 100$$

$$G_{\text{пр}} = 2443,2 \cdot 100 / 34,1 = 7164,8 \text{ кг/ч};$$

$$G_{\text{O}_2} = 7164,8 \cdot 15,4 / 100 = 1103,4 \text{ кг/ч};$$

$$g_{\text{O}_2} = 1103,4 / 32 = 34,48 \text{ кмоль/ч};$$

$$G_{\text{N}_2} = 7164,8 \cdot 50,5 / 100 = 3618,2 \text{ кг/ч};$$

$$g_{\text{N}_2} = 3618,2 / 28 = 129,22 \text{ кмоль/ч}.$$

Массовый расход продуктов, покидающих реактор:

$$G_{\text{расх}} = G_{\text{пр}} \quad (3.13)$$

$$G_{\text{CH}_2\text{O}} = G_{\text{расх}} \cdot 31,3 / 100$$

$$G_{\text{CH}_3\text{OH}} = G_{\text{расх}} \cdot 0,34 / 100$$

$$G_{\text{НСООН}} = G_{\text{расх}} \cdot 0,22 / 100$$



$$G_{H_2O} = G_{расх} \cdot 17,18/100$$

$$G_{CO_2} = G_{расх} \cdot 0,035/100$$

$$G_{CO} = G_{расх} \cdot 0,022/100$$

$$G_{H_2} = G_{расх} \cdot 0,23/100$$

$$G_{N_2} = G_{расх} \cdot 50,5/100$$

$$G_{потерь} = G_{расх} \cdot 0,173/100$$

$$G_{расх} = 7164,8 \text{ кг/ч};$$

$$G_{CH_2O} = 7164,8 \cdot 31,3/100 = 2242,58 \text{ кг/ч};$$

$$g_{CH_2O} = 2242,58 / 30 = 74,75 \text{ кмоль/ч};$$

$$G_{CH_3OH} = 7164,8 \cdot 0,34/100 = 24,36 \text{ кг/ч};$$

$$g_{CH_3OH} = 24,36 / 32 = 0,76 \text{ кмоль/ч};$$

$$G_{HCOOH} = 7164,8 \cdot 0,22/100 = 15,76 \text{ кг/ч};$$

$$g_{HCOOH} = 15,76 / 46 = 0,34 \text{ кмоль/ч};$$

$$G_{H_2O} = 7164,8 \cdot 17,18/100 = 1230,91 \text{ кг/ч};$$

$$g_{H_2O} = 1230,91 / 18 = 68,39 \text{ кмоль/ч};$$

$$G_{CO_2} = 7164,8 \cdot 0,035/100 = 2,51 \text{ кг/ч};$$

$$g_{CO_2} = 2,51 / 44 = 0,057 \text{ кмоль/ч};$$

$$G_{CO} = 7164,8 \cdot 0,022/100 = 1,57 \text{ кг/ч};$$

$$g_{CO} = 1,57 / 28 = 0,056 \text{ кмоль/ч};$$

$$G_{H_2} = 7164,8 \cdot 0,23/100 = 16,79 \text{ кг/ч};$$

$$g_{H_2} = 16,79 / 2 = 8,39 \text{ кмоль/ч};$$

$$G_{N_2} = 7164,8 \cdot 50,5/100 = 3618,2 \text{ кг/ч};$$

$$g_{N_2} = 3618,2 / 28 = 129,22 \text{ кмоль/ч};$$

$$G_{\text{потерь}} = 7164,8 \cdot 0,173/100 = 12,39 \text{ кг/ч}.$$

Материальный баланс проектной установки представлен в табл. 3.4.

Таблица 3.4. Материальный баланс проектной установки

Приход				Расход			
	кг/ч	кмоль/ч	%		кг/ч	кмоль/ч	%
Метанол	2443,2	76,35	34,1	Формальдегид	2242,58	74,75	31,3
				Пары спирта	24,36	0,76	0,34
Воздух:				Муравьиная к-та	15,76	0,34	0,22
- O <sub>2</sub>	1103,4	34,48	15,4	Водяные пары	1230,91	68,39	17,18
- N <sub>2</sub>	3618,2	129,22	50,5	Неконд. газы:			
				CO <sub>2</sub>	2,51	0,057	0,035
				CO	1,57	0,056	0,022
				H <sub>2</sub>	16,79	8,39	0,23
				N <sub>2</sub>	3618,2	129,22	50,5
				Потери	12,39		0,173
Всего:	7164,8	240,05	100	Всего:	7164,8	281,96	100

### 3.5 Определение основных размеров реактора

Основные характеристики действующего реактора:

Габариты 5135 x 5135 x 4770 мм;

D = 4000 мм;

Поверхность теплообмена  $812 \text{ м}^2$ ;

Число реакционных труб – 10764 шт;

$$d_{\text{тр}} = 25 \times 2 \text{ мм};$$

$$h_{\text{тр}} = 1100 \text{ мм}$$

Расчет основных размеров проектируемого реактора ведется по методике [43].

1. Объем катализатора, находящегося в реакторе:

$$V_{\text{к}} = V_{\text{с}}/\omega, \quad (3.14)$$

где  $V_{\text{с}}$  – объемный расход сырья;

$\omega$  – объемная скорость подачи сырья.

Найдем  $\omega$ , исходя из данных существующего регламента. Общий объем загруженного катализатора составляет  $V_{\text{к}} = 3,8 \text{ м}^3$ . Объем СВС поступающей в реактор базовой установки:

$$V_{\text{с}} = V_{\text{СНЗОН}} + V_{\text{возд}} \quad (3.15)$$

$$V_{\text{СНЗОН}} = g_{\text{СНЗОН}} \cdot 22,4 \quad (3.16)$$

Объем сырья базовой установки:

$$V_{\text{СНЗОН}} = 22,4 \cdot 59,84 = 1340,5 \text{ м}^3$$

$$V_{\text{с}} = 1340,5 + 2872,5 = 4213 \text{ м}^3.$$

$$\omega = V_{\text{с}}/V_{\text{к}}$$

$$\omega = 4213/4,12 = 1022 \text{ ч}^{-1}$$

Согласно исследованиям объемная скорость подачи СВС в реактор окисления метанола может достигать  $17000\text{ч}^{-1}$  [41].

Рассчитаем объем СВС на входе в реактор проектируемой установки:

$$V_c = 22,4 \cdot (76,35 + 34,48 + 129,22) = 5377 \text{ м}^3.$$

Объем катализатора:

$$V_k = 5377/1022 = 5,2 \text{ м}^3$$

2. Общее число трубок в реакторе:

$$N = V_k / (0,785 \cdot l \cdot d^2), \quad (3.17)$$

где  $l$  – длина трубки, 1,1 м;

$d$  – внутренний диаметр трубки, 0,023 м.

$$N = 5,2 / (0,785 \cdot 1,1 \cdot 0,023^2) = 11\,517 \text{ шт.}$$

3. Число трубок, расположенных по диаметру реактора:

$$n = \sqrt{(4 \cdot N - 1) / 3} \quad (3.19)$$

$$n = \sqrt{(4 \cdot 11517 - 1) / 3} = 124 \text{ шт}$$

4. Диаметр реактора

$$D = (n + 1) \cdot b,$$

где  $b$  – расстояние между центрами трубок (32 мм по [33]).

$$D = (124 + 1) \cdot 0,032 = 4,0 \text{ м}$$

5. Устанавливаем, достаточно ли площадь поверхности теплообмена реакционных трубок для отвода тепла.

$$F_{\text{необх}} = Q / (K \cdot \Delta t_{\text{ср}}), \quad (3.20)$$

где  $Q$  – тепловая нагрузка;

$K$  – коэффициент теплопередачи,  $100 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$  [42];

$\Delta t_{\text{ср}}$  – средняя разность температур теплоносителей.

$$\Delta t_{\text{ср}} = (\Delta t_{\text{г}} - \Delta t_{\text{м}}) / \ln(\Delta t_{\text{г}} / \Delta t_{\text{м}}) \quad (3.21)$$

$$120 \text{ }^\circ\text{C} \longrightarrow 330 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$300 \text{ }^\circ\text{C} \longleftarrow 260 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$\Delta t_{\text{г}} = 300 - 120 = 180 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$\Delta t_{\text{м}} = 330 - 260 = 70 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$\Delta t_{\text{ср}} = (180 - 70) / \ln(180 / 70) = 116 \text{ }^\circ\text{C} = 389 \text{ К}$$

$$F_{\text{необх}} = 8\,070\,384\,000 / (3600 \cdot 100 \cdot 389) = 57,63 \text{ м}^2$$

$$F_{\text{расч}} = n \cdot \pi \cdot d \cdot l \quad (3.21)$$

$$F_{\text{расч}} = 11517 \cdot 3,14 \cdot 0,025 \cdot 1,1 = 995 \text{ м}^2$$

Полученное значение диаметра аппарата соответствует диаметру реактора базовой установки и позволяет увеличить, согласно расчету, число реакционных труб до рассчитанного значения. Рассчитанная поверхность теплообмена превышает требуемую в 17 раз.

### 3.5 Гидравлический расчет

При расчете гидравлического сопротивления пористых и зернистых слоев, образуемых гранулами катализатора, используют формулу [42]:

$$\Delta p_c = \lambda \cdot H \cdot a \cdot \omega_0^2 \cdot \rho / (8 \cdot \varepsilon^3), \quad (3.22)$$

где  $H$  – высота слоя;

$a$  – удельная поверхность, равная поверхности частиц катализатора в единице объема, занятого слоем;

$\varepsilon$  – порозность слоя: для керамических колец она равна 0,7-0,8, для металлических – 0,9 [42];

$\omega_0$  – фиктивная скорость, равная отношению объемного расхода СВС к площади поперечного сечения слоя;

$\lambda$  – коэффициент сопротивления;

$\rho$  – плотность СВС.

Плотность СВС при средней температуре определяем по формуле:

$$\rho_{\text{см}} = \frac{\rho_{\Gamma} \cdot V_{\Gamma} + \rho_{\text{В}} \cdot V_{\text{В}}}{V_{\Gamma} + V_{\text{В}}}; \quad (3.23)$$

Плотность паров метанола,  $\text{г/см}^3$ , может быть найдена по формуле [43]:

$$\lg \rho = 4,44 \cdot (T/337,9 - 1) - 2,439 \quad (3.24)$$

$$\lg \rho = 4,44 \cdot (393/337,9 - 1) - 2,439 = -1,71$$

$$\rho = 0,019 \text{ г/см}^3 = 19 \text{ кг/м}^3$$

$$\rho_{\text{см}} = (1710 \cdot 19 + 3667 \cdot 0,92) / 5377 = 6,66 \text{ кг/м}^3.$$

$$\lambda = 133/\text{Re} + 2,34 \quad (3.25)$$

Критерий Рейнольдса в данном случае:

$$\text{Re} = 4 \cdot \rho \cdot \omega_0 / a \cdot \mu \quad (3.26)$$

$\mu$  - динамическая вязкость - рассчитывается по формуле [36]:

$$\mu = \frac{\mu_1}{1 + \frac{1}{m_1} \cdot m_2 \cdot A_{1,2}} \cdot \frac{\mu_2}{1 + \frac{1}{m_2} \cdot m_1 \cdot A_{1,2}} \quad (3.27)$$

$$A_{1,2} = \frac{1 + \left(\frac{\mu_1}{\mu_2}\right)^{1/2} \cdot \left(\frac{M_1}{M_2}\right)^{1/4}}{\frac{4}{2} \cdot \left(1 - \frac{M_1}{M_2}\right)^{1/2}} \quad (3.28)$$

$$A_{\text{возд., метанол}} = 1,26$$

$$\mu = 2558 \cdot 10^{-8} / (1 + 4721 \cdot 1,26 / 2443,2) + 1563 \cdot 10^{-8} / (1 + 2443,2 \cdot 1,26 / 4721) = 1048 \cdot 10^{-8} \text{ Па}\cdot\text{с}$$

Фиктивная скорость:

$$\omega_0 = V / n \cdot s \quad (3.29)$$

$$\omega_0 = 5377 / 11517 \cdot 0,0005 = 934 \text{ м/ч} = 0,26 \text{ м/с.}$$

Загрузка катализатора в реактор осуществляется следующим образом (табл. 3.5):

Таблица 3.5 Профиль загрузки катализатора и керамики в слоях реакционных трубок реактора от нижней трубной доски

№ слоя	Наименование катализатора	Высота загрузки, м
4	Керамические кольца марки ССКВ-60	0,28
3	Смесь катализатора Мiх 65 %КН44LА+ССКВ-60	0,3
2	Катализатор КН-26LВ /КН-26	0,44
1	Кольца керамические марки ССКВ-60	0,08

## 1. Расчет потери напора на первом участке

$$a = 1000 \text{ м}^2/\text{м}^3$$

$$\varepsilon = 0,7$$

$$\text{Re} = 4 \cdot 6,66 \cdot 0,26 / 1000 \cdot 1048 \cdot 10^{-8} = 661$$

$$\lambda = 133/661 + 2,34 = 2,54$$

$$\Delta p_{c1} = 2,54 \cdot 0,08 \cdot 1000 \cdot 0,26^2 \cdot 6,66 / (8 \cdot 0,7^3) = 33,34 \text{ Па.}$$

## 2. Расчет потери напора на втором участке

$$a = 630 \text{ м}^2/\text{м}^3$$

$$\varepsilon = 0,9$$

$$\text{Re} = 4 \cdot 6,66 \cdot 0,26 / 630 \cdot 1048 \cdot 10^{-8} = 1049$$

$$\lambda = 133/1049 + 2,34 = 2,46$$

$$\Delta p_{c2} = 2,46 \cdot 0,44 \cdot 630 \cdot 0,26^2 \cdot 6,66 / (8 \cdot 0,9^3) = 52,64 \text{ Па.}$$

## 3. Расчет потери напора на третьем участке

$$a = (0,65 \cdot 630 + 0,35 \cdot 1000) / 1 = 759,5 \text{ м}^2/\text{м}^3$$

$$\varepsilon = 0,65 \cdot 0,9 + 0,35 \cdot 0,7 = 0,83$$

$$\text{Re} = 4 \cdot 6,66 \cdot 0,26 / 759,5 \cdot 1048 \cdot 10^{-8} = 870$$

$$\lambda = 133/870 + 2,34 = 2,49$$

$$\Delta p_{c3} = 2,49 \cdot 0,3 \cdot 759,5 \cdot 0,26^2 \cdot 6,66 / (8 \cdot 0,83^3) = 55,83 \text{ Па.}$$

## 4. Расчет потери напора на пятом участке

$$a = 1000 \text{ м}^2/\text{м}^3$$



$$\varepsilon = 0,7$$

$$Re = 4 \cdot 6,66 \cdot 0,26 / 1000 \cdot 1048 \cdot 10^{-8} = 661$$

$$\lambda = 133/661 + 2,34 = 2,54$$

$$\Delta p_{c1} = 2,54 \cdot 0,28 \cdot 1000 \cdot 0,26^2 \cdot 6,66 / (8 \cdot 0,7^3) = 116,69 \text{ Па.}$$

Общие потери напора:

$$\Delta p = \Delta p_{c1} + \Delta p_{c2} + \Delta p_{c3} + \Delta p_{c4} \quad (3.30)$$

$$\Delta p = 33,34 + 52,64 + 55,83 + 116,69 = 258,5 \text{ Па}$$

Так как потеря напора в слое катализатора не превышает предельно допустимых значений 0,45 МПа, то к проектированию принимаем ранее рассчитанную форму реактора.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В представленной работе были рассмотрены возможности модернизации технологии промышленного получения КФК. В бакалаврской работе поставлена задача, основные результаты и подходы к решению которой состоят в следующем:

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

2. Выявлен недостаток существующей технологии синтеза КФК, а именно недостаточная эффективность работы реакторного блока синтеза формальдегида;

3. Предложено и обосновано расчетами использование в качестве теплоносителя реактора синтеза формальдегида вместо существующего масла АМТ-300 высокотемпературного органического теплоносителя марки «Даутерм А»;

4. Рассчитано, что использование Даутерма А в качестве теплоносителя позволит увеличить мощность существующего реактора по метанолу на 27,5%;

5. Основываясь на полученных данных, был произведен расчет основных размеров реактора. Предложен реактор диаметром  $D = 4$  м с числом реакционных труб 11 517 шт. длиной 1,1 м. Рассчитанная поверхность теплообмена предложенной конструкции превышает необходимую в несколько раз;

6. Правильность выбора конструкции реактора подтверждена гидравлическим расчетом.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Махлай В.Н.. Химия и технология карбамидоформальдегидного концентрата./В.Н. Махлай, С.В. Афанасьев. - Самара. Изд. Сам. научн. центра РАН. 2007. - 234 с.
2. Патент РФ № 2331654. С. В. Афанасьев, В. Н. Махлай, В. А. Семенова, А. В. Макаров. Способ получения карбамидоформальдегидного концентрата. 2007.
3. Патент РФ №2142964. Способ получения карбамидоформальдегидного концентрата. Афанасьев С.В.; Матюнин С.П.; Виноградов А.С.; Махлай В.Н. и др. 1999.
4. Патент РФ №2196147. Способ получения карбамидоформальдегидного концентрата. С. В. Афанасьев, В. Н. Махлай, В. А. Семенова. 2003.
5. Патент РФ №2418008. Способ получения карбамидоформальдегидного концентрата. В.Н. Махлай, С.В. Афанасьев, О.С. Рощенко. 2009.
6. Основы технологии нефтехимического синтеза. А.И. Динцес. Л.А. Потоловский Основы технологии нефтехимического синтеза [Текст] / под ред. проф. А.И. Динцеса и проф. Л.А. Потоловского. - М. : Гостоптехиздат, 1960. - 852 с. : ил.
7. Катализ в кипящем слое. Под ред. проф. Мухленова И.П. Изд-во «Химия», Л., 1971, 312 с.
8. Научные основы производства катализаторов / под ред. Р. А. Буянова. – Новосибирск: Наука (Сибирское отделение), 1982. – 214 с.
9. Щукин, Е. Д. Коллоидная химия / Е. Д. Щукин, А. В. Перуев, Е. А. Амелин. – М.: Изд-во Московского университета, 1982. – 348 с.
10. Дзисько, В. А. Физико-химические основы синтеза оксидных катализаторов / В. А. Дзисько, А. П. Карнаухова, Д. В. Тарасова. – Новосибирск: Наука, 1978. – 384 с.
11. Дзисько, В. А. Основы методов приготовления катализаторов / В. А. Дзисько. – Новосибирск.: Наука, 1983. – 263 с.

12. Пахомов, Н. А. Научные основы приготовления катализаторов: введение в теорию и практику / Н. А. Пахомов. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2011. – 262 с.
13. Научные основы приготовления катализаторов. Творческое наследие и дальнейшее развитие работ профессора И.П. Кирилова: монография / под ред. А. П. Ильина. – Иваново: ФГБОУ ВО Иван. гос. хим.-технол. ун-т, 2008. – 156 с.
14. Криворучко, О. П. Развитие теории кристаллизации малорастворимых гидроксидов и ее применение в научных основах приготовления катализаторов / О. П. Криворучко, Р. А. Буянов // Материалы Всесоюзной школы по катализаторам: ч. 3. – Новосибирск. – 1981. – с. 122.
15. Marshal, D. J. Hydrothermal synthesis of iron molybdates / D. J. Marshall // Bell Telephone Laboratorie. – 1966. – p. 294-295.
16. Кулебакин, В. Г. Активация вскрытия минерального сырья / В. Г. Кулебакин. – Новосибирск: Наука, 1999. – 264 с.
17. Lei Zhang Pancake-like  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  microstructures: microwave-assisted hydrothermal synthesis, magnetic and photocatalytic properties / Lei Zhang, Xiao-Feng Cao, Ma Ying-Lee [et. al.] // New J. Chem. – 2010. – V 34. – p. 2027-2033.
18. Beale, Andrew M. An iron molybdate catalyst for methanol to formaldehyde conversion prepared by a hydrothermal method and its characterization / Andrew M. Beale, Simon D. M. Jacques, Elena Sacaliuc-Parvalescu, Matthew G. O'Brien, Paul Barnes, Bert M. Weckhuysen // Applied Catalysis A: General. – 2009. – V 363. – p. 143-152.
19. Технология катализаторов / под ред. И. П. Мухленова. – Л.: Химия, 1989. – 272 с.
20. Крылов, О. В. Гетерогенный катализ: учебное пособие для вузов / О. В. Крылов. – М.: ИКЦ “Академкнига”, 2004. – 679 с.

21. Григорьева, Т. Ф. Механохимический синтез в металлических системах / Т. Ф. Григорьева. – Новосибирск: Параллель, 2003. – 311 с.
22. Galkin, A. A. Unusual approaches to the preparation of heterogeneous catalysts and supports using water in subcritical and supercritical states / A. A. Galkin // *Kinetics and Catalysis*. – 2001. – Vol. 42. – №. 2. – p. 154.
23. Болдырев, В. В. Фундаментальные основы механохимической активации / В. В. Болдырев. – Новосибирск: Изв. СО РАН, 2009. – 343 с.
24. В.В. Коробочкин, Е.П. Ковалевский // Материалы IV Российской конференции с участием стран СНГ «Научные основы приготовления катализаторов». – Стерлитамак. – 2000. – с. 144.
25. Романова, Р. Г. Использование электрохимических технологий для синтеза и модифицирования носителей и катализаторов / Р. Г. Романова, А. А. Ламберов, И. Х. Гибадуллин, И. Г. Шмелев, В. Ф. Сопин // Материалы IV Российской конференции с участием стран СНГ. Научные основы приготовления катализаторов. – Стерлитамак. – 2000. – с. 164.
26. Афанасьев С.В., Махлай С.В. Карбамидоформальдегидный концентрат: Технология. Переработка. Монография. – Самара: изд-во СНЦ РАН, 2012. 298 с.
27. Мирзабекова, С. Р. О кинетике и механизме окислительного дегидрирования метанола в формальдегид диоксидом углерода на катализаторе Cr–Mo–Mn/SiO<sub>2</sub> / С. Р. Мирзабекова, А. Х. Мамедов, В. С. Алиев // *Кинетика и катализ*. – 1993. – Т. 34. – №6. – с. 1043-1048.
28. А.с. №167855 СССР, МПК С 07 с. Способ получения формальдегида. /Попов Б.И., Бесков В.С., Лахмостов В.С. №869033/232-4. Заявл. 06.12.1963, опубл. 05.2.1965. Бюл. №3.
29. Просвирин, И. П. Изучение медного катализатора окисления метанола в формальдегид / И. П. Просвирин, Е. П. Тихомиров, А. М. Сорокин [и др] // *Кинетика и катализ*. – 2003. – Т. 44. – №5. – с. 724-730.
30. Абаджиева, Н. Окисление метанола в формальдегид на Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> / Н.

- Абаджиева, Д. Г. Клиссурски // Кинетика и катализ. – 1987. – Т. 3. – № 3. – с. 735-736.
31. Мирзабекова, С. Р. О кинетике и механизме окислительного дегидрирования метанола в формальдегид диоксидом углерода на катализаторе Cr–Mo–Mn/SiO<sub>2</sub> / С. Р. Мирзабекова, А. Х. Мамедов, В. С. Алиев // Кинетика и катализ. – 1993. – Т. 34. – №6. – с. 1043-1048.
32. Крайтон, Б. Анализ промышленных процессов получения формальдегида из метанола / Б. Крайтон // Химия и бизнес. – 2006. – Т.78. – № 6. – с. 42-45.
33. Регламент установки КФК ОАО «Тольяттиазот». 13.05.2013
34. Топлива, смазочные материалы, технические жидкости. Ассортимент и применение: Справочник/И.Г. Анисимов, К.М. Бадыштова, С.А. Бнатов и др.; Под ред. В.М. Школьников. Изд. 2-е перераб. И доп. – М.: Издательский центр «Техинформ», 1999. – 596 с.: ил.
35. ТУ 0253-025-70351853-2009. Масла индустриальные РЗ СМ серии ИГП
36. Б. Балайка, К. Сикора. Процессы теплообмена в аппаратах химической промышленности. М.: «Металлургизда», 1962. – 353 с.
37. Брошюра С-Пб. Даутерм А. Изд-во: С-Пб, 2015. 3 с.
38. Кореньков Г. Л., Реутов С. В., Патрикеева Н. И., Смирнова Т. Н.. Основное технологическое оборудование химической промышленности США. Москва: НИИТЭХим, 1970. 235 с
39. А.с. №189824 СССР, МПК С 07 с. Способ получения формальдегида./Гиневич Г.И., Накрохин Б.Г., Матрос Ю.Ш. и др. №839393/23-4. Заявл. 30.05.1963, опубл. 16.12.1966. Бюл. №1.
40. А.с. №267621 СССР, МПК С 07 f. Способ окисления метилового спирта /Бесков В.С., Лахмостов В.С., Попов Б.И. №847648/23-6. Заявл. 16.07.1963, опубл. 02.04.1970. Бюл.№13.
41. Е.В. Овчинникова, В.А. Чумаченко, Н.Н. Валуйских. Исследование влияния параметров процесса на температурные режимы и

производительность трубчатого реактора окисления метанола в формальдегид. Катализ в промышленности. 2013

42. Дытнерский Ю.И. Процессы и аппараты химической технологии ч.1. - М.:Химия, 1995.
43. Рудин М.Г., Смирнов Г.Ф. Проектирование нефтеперерабатывающих и нефтехимических заводов. 1984.