

тализаторов, необходимо дооборудование технологической схемы линией выжига кокса и оксихлорирования с заменой компрессорного оборудования. При этом предложен вариант модернизации установки дегидрирования с добавлением оборудования для регенерации катализаторов дегидрирования.

## Литература

1. *Ивашкина Е.Н., Францина Е.В., Романовский Р.В., Долганов И.М., Иванчина Э.Д., Кравцов А.В.* Разработка методики увеличения ресурса работы катализатора дегидрирования высших парафинов на основе нестационарной кинетической модели реактора // Катализ в промышленности. 2012. № 1. С. 40—50.
2. *Луговской А.И., Шапиро Р.Н., Вашенко П.М., Рабинович Г.Б.* Совершенствование окислительной регенерации полиметаллических катализаторов на установках риформинга // Нефтепереработка и нефтехимия. 1984. № 5. С. 6.
3. Способ регенерации катализаторов риформинга на оксиде алюминия или на сульфированном оксиде алюминия [Текст]: пат. 2157728 Рос. Федерация: В01J23/96, С10G35/085 / Шапиро Р.Н., Жарков Б.Б., заявка 99120837/04 от 07.10.1999, дата публикации — 20.10.2000, заявители Шапиро Р.Н., Жарков Б.Б. (RU).
4. *Мелехин В.В., Молотов К.В., Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Чеканцев Н.В., Занин И.К.* Повышение эффективности стадии оксихлорирования Pt-Re-катализаторов риформинга методом математического моделирования // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. 2009. № 12. С. 10—14.
5. Regeneration and stabilization of dehydrogenation catalyst [Текст]: пат. 5695724 США: В01J802 / Shiou-Shan Chen и др., дата публикации 5.12.1997.
6. Tamilnadu Petroproducts Limited [Электронный ресурс]. — Режим доступа: — <http://www.tnpetro.com>
7. *Буянов Р.А.* Закоксовывание катализаторов. Новосибирск: Наука, 1983. 334 с.
8. *Маслянский Г.Н., Шапиро Р.Н.* Каталитический риформинг бензинов: Химия и технология. Л.: Химия, 1985. 224 с.

УДК 66-9.094.3.097

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА НА ТЕМПЕРАТУРНЫЕ РЕЖИМЫ И ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТЬ ТРУБЧАТОГО РЕАКТОРА ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНОЛА В ФОРМАЛЬДЕГИД

© 2013 г. **Е.В. Овчинникова**<sup>1</sup>,  
**В.А. Чумаченко**<sup>1</sup>,  
**Н.Н. Валуйских**<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт катализа СО РАН, г. Новосибирск

<sup>2</sup> ОАО «Акрон», г. Великий Новгород

### Введение

Синтез формальдегида из метанола на оксидных железо-молибденовых (Fe-Mo) катализаторах — это крупнотоннажный, хорошо освоенный промышленный процесс. Высокий экзотермический эффект реакции окисления метанола и необходимость обеспечения условий безопасности процесса обус-

ловливают его реализацию в трубчатых реакторах при низких исходных концентрациях метанола, ниже нижнего предела взрываемости смеси метанол — воздух [1]. В свою очередь низкие исходные концентрации метанола и высокая металлоемкость трубчатых аппаратов приводят к относительно низ-

кой удельной производительности и ограничению мощности производства [1, 2]. Поэтому, несмотря на то, что процесс окисления метанола на оксидных катализаторах достаточно глубоко изучен, сохраняется необходимость в эффективных способах повышения мощности и увеличения производительности процесса.

В литературе рассматриваются условия, позволяющие увеличить исходную концентрацию метанола, ограниченную пределами взрываемости смеси воздух — метанол, например путем замены окислителя на  $N_2O$  [3] или частичной замены газоносителя  $N_2$  на пропан [4]. Вследствие большей теплоемкости пропана по сравнению с  $N_2$  такой прием способствует снижению адиабатического разогрева реакционной смеси.

Предлагается также новый для данного процесса мембранный реактор с неподвижным слоем катализатора, который позволяет достичь почти 100 % выхода формальдегида [5]. Несмотря на такие преимущества, как сдвиг термодинамического равновесия в сторону продуктов, независимое управление концентрациями двух реагентов на поверхности катализатора, возможность исключения последующего превращения целевого продукта и т.д., мембранные реакторы не получили широкого применения в промышленных процессах парциального окисления в основном из-за высокой стоимости мембран [6—8].

Ранее максимальная мощность трубчатого аппарата из-за высокой металлоемкости и особенностей системы масляного охлаждения ограничивалась величиной 24—32 т/сут 37 %-ного формалина [1]. Преодолеть такое ограничение начиная с 70-х гг. прошлого столетия пытались многие фирмы.

Фирмой Montedison S.p.A. реализован агрегат мощностью 270 т/сут 37 %-ного формалина из нескольких параллельных трубчатых реакторов, с единым узлом подачи сырья, абсорбционной колонной, теплообменником и др. [9]. Однако такая схема громоздка, лишена гибкости в управлении, не может компенсировать неоднородности, возникающие в

различных реакторах. В патенте [10] была предложена схема из двух расположенных последовательно реакторов с загрузкой в первый реактор серебряного, во второй — оксидного катализатора. Однако серьезным препятствием в реализации такой схемы является необходимость перехода через область взрывоопасных концентраций и большой перепад температур (около 400 °С) между реакторами [1].

В СССР процесс окисления метанола в формальдегид впервые в мировой практике был реализован в реакторе с адиабатическими слоями оксидного катализатора [11], что позволило создать крупнотоннажный промышленный блок мощностью более 180 т/сут 37 %-ного формалина. Впоследствии эта идея была запатентована в Италии применительно к адиабатическому реактору с радиальным течением газа [12] и реализована в опытно-промышленном масштабе. Эта технология также не получила дальнейшего развития.

В настоящее время шведской фирмой Perstorp AB предложена схема производства мощностью 300—350 т/сут 37 %-ного формалина в реакторе с 12,5—14,5 тыс. трубок [13].

Имеются данные, что на некоторых заводах реализована схема общей мощностью 200—250 т/сут 37 %-ного формалина на базе двух последовательно расположенных трубчатых реакторов с оксидным катализатором с промежуточным вводом метанола между реакторами. По сравнению с «параллельной» схемой, такая «последовательная» схема более проста и экономична в расчете на ту же мощность.

Благодаря широкому применению формальдегида для производства смол, пластмасс, связующих, взрывчатых веществ, в сельском хозяйстве, в фармакологии, при выработке кож и др., спрос на него постоянно растет. При общем развитии химической промышленности в азиатских странах особо отмечается спрос на формалин. Однако в условиях неустойчивости экономики, сезонных и локальных колебаний спроса на формалин и продукты его переработки [14], а также неизбежных в процессе производства различных технологических и технических проблем возникает необходимость снижения или увеличения производительности установки. Изменения производительности, безусловно, отражаются на поведении и технологических режимах работы реакторов. Значительные отклонения от проектных показателей могут привести к возникновению в реакторе критических режимов, обусловленных высокой параметрической чувствительностью процесса.

---

**Овчинникова Е.В.** — канд. техн. наук, ст. науч. сотрудник Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск.  
Тел.: (383) 32-69-412. E-mail: evo@catalysis.ru

**Чумаченко В.А.** — канд. техн. наук, старший науч. сотрудник, руководитель группы комплексных технологических проектов того же института. Тел. тот же. E-mail: vachum@catalysis.ru

**Валуйских Н.Н.** — ведущий инженер управления по развитию производства ОАО «Акрон», г. Великий Новгород. Тел.: (8162) 99-72-06.  
E-mail: nvaluykikh@vnov.acron.ru

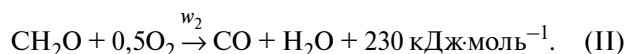
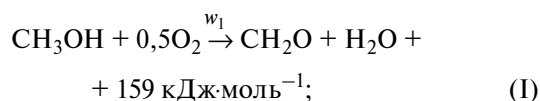
Очевидно, что при снижении мощности снижается общая газовая нагрузка на реактор, в результате чего уменьшается линейная скорость газа в трубках. Чем меньше линейная скорость газа, тем больше неравномерность параметров распределения массы и тепла внутри трубок. Этот случай интересен с точки зрения влияния неравномерности радиального теплопереноса на параметры каталитического процесса.

Необходимость превышения установленной нагрузки на реактор может возникнуть как в результате временного роста спроса на продукт, так и по причине снижения активности катализатора. Однако увеличение максимальной мощности реактора и производства в целом, как правило, бывает ограничено возможностями технологического оборудования и условиями процесса.

В настоящей статье на примере крупнотоннажного производства формалина в двух трубчатых реакторах, соединенных по «последовательной» схеме (далее — *агрегат*), рассмотрены особенности его работы в случаях: 1) необходимости снизить мощность установки, 2) необходимости увеличить мощность установки свыше проектных 100 %. Показано, какими технологическими приемами и насколько можно изменить максимальную мощность реактора с учетом возможных ограничений. В работе сопоставлены результаты расчетов для послойной загрузки трубок катализатором с различным разбавлением инертным материалом и загрузки катализатором без разбавления. Исследования базировались на математической модели трубчатого реактора и кинетической модели процесса, разработанных в Институте катализа СО РАН.

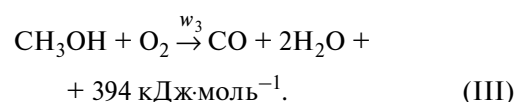
## 1. Кинетическая модель окисления метанола в формальдегид на оксидных катализаторах

В процессе окисления метанола в формальдегид на оксидном Fe-Mo катализаторе протекают две последовательные необратимые реакции [15]:



В ранней работе по кинетике окисления метано-

ла в формальдегид [15] приведены уравнения скоростей образования продуктов (формальдегида и СО) типа уравнения Ленгмюра — Хиншельвуда в предположении, что реакции протекают на двух различных активных центрах. Позднее эта кинетическая модель была дополнена уравнением окисления метанола до СО [16]:



При исследовании окисления  $\text{CH}_3\text{OH}$  на катализаторе  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  [17] также показано, что СО образуется преимущественно при прямом окислении  $\text{CH}_3\text{OH}$ , а не  $\text{CH}_2\text{O}$ .

В настоящее время известны более детальные схемы реакции и кинетические уравнения, описывающие образование не только основных продуктов, но и таких побочных продуктов, как метилформиат (МФ), диметилвый эфир (ДМЭ), ацетальдегид (АА) и др. [17—20]. Однако вследствие очень низкой селективности Fe-Mo катализаторов по этим побочным продуктам их учет вносит весьма малый вклад в расчет основных показателей процесса окисления метанола в формальдегид.

В.Н. Бибиным [16] была разработана кинетическая модель скоростей реакции (формулы (1)—(2)) и определены ее параметры для зерен разной крупности. В широкой области варьирования условий реакции на зернах Fe-Mo катализатора разных размеров (марка ИК-6-2, ТУ 6-09-5501—86) основным продуктом был формальдегид, побочными продуктами — СО и  $\text{H}_2\text{O}$ ; других продуктов в пределах точности эксперимента не наблюдалось.

Кинетические уравнения скоростей образования формальдегида и монооксида углерода по схеме реакций (формулы (I)—(III)) имеют следующий вид [16]:

$$W_{\text{Ф}} = w_1 - w_2 = \frac{K_1 C_{\text{М}}}{1 + a_1 C_{\text{М}} + a_2 C_{\text{В}} + a_3 \frac{C_{\text{М}}}{C_{\text{К}}}} - \frac{K_2 C_{\text{Ф}}}{1 + b_1 C_{\text{М}} + b_2 C_{\text{В}} + b_3 \frac{C_{\text{Ф}}}{C_{\text{К}}}}; \quad (1)$$

$$W_{\text{СО}} = w_2 + w_3 = \frac{K_2 C_{\text{Ф}}}{1 + b_1 C_{\text{М}} + b_2 C_{\text{В}} + b_3 \frac{C_{\text{Ф}}}{C_{\text{К}}}} + \frac{K_3 C_{\text{М}}}{1 + b'_1 C_{\text{В}} + b'_2 \frac{C_{\text{М}}}{C_{\text{К}}}}. \quad (2)$$

Расчеты промышленных реакторов трубчатого, комбинированного и адиабатического типов с использованием этой кинетической модели были полностью подтверждены результатами натуральных экспериментов. В данной работе мы также использовали эту кинетическую модель.

## 2. Математическая модель трубчатого реактора

В качестве математического описания процесса окисления метанола в трубчатом реакторе с неподвижным зернистым слоем катализатора использована двумерная квазистационарная математическая модель, представляющая собой систему дифференциальных уравнений материального и теплового баланса с граничными условиями и учитывающая следующие основные физические и химические факторы [21]:

- теплоперенос по радиусу трубки за счет теплопроводности, по длине трубки — за счет конвекции;
- массоперенос по радиусу трубки за счет диффузии, по длине трубки — за счет конвекции;
- теплообмен между наружной поверхностью трубки и хладагентом;
- изменение теплофизических свойств реакционной смеси в соответствии с изменением температуры по слою катализатора;
- скорость химических превращений согласно кинетической модели окисления метанола в формальдегид на оксидном катализаторе [16] и выделение тепла в результате протекания экзотермических реакций.

Такая математическая модель дает возможность рассчитывать аксиальные и радиальные профили температур и концентраций в слое катализатора и анализировать зависимость технологических показателей процесса от входных параметров.

Отметим важную особенность расчетов трубчатых реакторов. Указанная математическая модель, как и иные аналогичные модели, позволяет определять условия протекания каталитического процесса в единичной трубке в предположении идентичного поведения всех других трубок контактного аппарата. Это предполагает равномерное распределение и однородность потока по всему сечению трубчатого реактора. Однако часто конструкция промышленного аппарата и/или устройства ввода сырья создает неоднородности распределения скоростей,

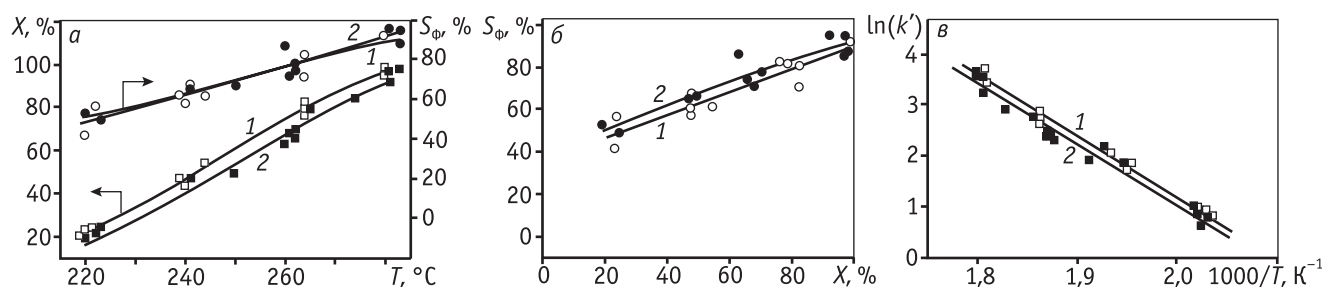
температур и концентраций в реакторе. В случае экзотермических процессов с высокой параметрической чувствительностью, к которым относится и процесс окисления метанола в формальдегид, такие неоднородности могут приводить к устойчивым или временным отклонениям от штатных технологических режимов с негативными последствиями. С целью устранения неоднородностей потоков в конструкции реакторов предусматривают специальные смесительные и распределительные устройства, а для равномерного заполнения трубок катализатором используют загрузочные устройства. Расчет таких устройств производится с помощью методов вычислительной гидродинамики [22] и широко используется при проектировании химических реакторов.

## 3. Катализатор

В рассматриваемом здесь агрегате синтеза формальдегида применяется зарубежный промышленный катализатор  $F$  в форме колец  $4,5 \times 4,5 \times 1,25$  мм (диаметр  $\times$  высота  $\times$  толщина стенки). Катализатор  $F$  характеризуется атомным соотношением  $\text{Mo/Fe} = 1,8 \div 2,5$  и площадью удельной поверхности  $S_{\text{уд}} = 5,3 \div 6,8$  м<sup>2</sup>/г, что соответствует характеристикам катализатора ИК-6-2.

Проведено сравнение активности катализаторов  $F$  и ИК-6-2 в реакции окисления метанола. Катализаторы испытывались в виде фракции  $0,5$ — $1,0$  мм, этот размер близок к толщине стенки кольца ( $\approx 1$  мм). Исследования проводились в изотермическом проточном реакторе в диапазоне температур  $219$ — $283$  °С при начальной концентрации метанола  $5,4$  об.% и объемной скорости смеси метанол — воздух  $17000$  ч<sup>-1</sup>. Основным продуктом был формальдегид, побочным продуктом — СО. Следы побочных продуктов СО<sub>2</sub>, МФ и ДМЭ отсутствовали (в пределах точности измерений).

Экспериментальные зависимости конверсии метанола ( $X$ ) и селективности по формальдегиду ( $S_{\text{Ф}}$ ) от температуры приведены на рис. 1, а. Конверсия на катализаторе  $F$  выше, а селективность практически не отличается от показателей на катализаторе ИК-6-2, при этом с повышением температуры увеличивается как  $X$ , так и  $S_{\text{Ф}}$ . В результате на  $S_{\text{Ф}}$  оказывают влияние два параметра:  $T$  и  $X$ . Известно, что селективность по формальдегиду снижается с повышением конверсии при постоянной температуре и увеличении времени контакта [15]. В этом случае



**Рис. 1.** Сравнение катализаторов  $F$  (1) и ИК-6-2 (2) в окислении метанола в формальдегид:  $a$  – зависимость  $S_{\Phi}$  (●; ○) и  $X$  (■; □) от температуры;  $b$  – зависимость  $S_{\Phi}$  от конверсии (по данным рис. 1,  $a$ );  $v$  – температурная зависимость константы скорости первого порядка  $k'$  в аррениусовских координатах.  $T = 219 \div 283$  °C;  $C_M^0 = 5,4$  об.%; объемная скорость смеси  $1700 \text{ ч}^{-1}$

делать вывод о равенстве  $S_{\Phi}$  на двух катализаторах (см. рис. 1,  $a$ ) не вполне корректно.

Для сравнения  $S_{\Phi}$  и активности катализатора  $F$  относительно ИК-6-2, экспериментальные результаты были приведены в виде зависимостей  $S_{\Phi}$  от  $X$  (см. рис. 1,  $b$ ) и наблюдаемой константы скорости первого порядка  $k'$  в аррениусовских координатах (см. рис. 1,  $v$ ).

Из экспериментальных данных, представленных на рис. 1, можно сделать вывод о симбатном характере изменения активности и селективности обоих исследованных катализаторов, причем константы скорости  $k'$  окисления метанола на катализаторе  $F$  на 8–10 % выше (см. рис. 1,  $v$ ), а  $S_{\Phi}$  на 4–5 % ниже, чем на катализаторе ИК-6-2 (см. рис. 1,  $b$ ).

В результате сравнения активности и селективности катализаторов  $F$  и ИК-6-2 с одинаковым соотношением  $\text{Mo/Fe}$ , одинаковой удельной поверхностью, в одинаковых условиях реакции получены практически идентичные кинетические зависимости (см. рис. 1), что позволило нам использовать систему кинетических уравнений (1), (2).

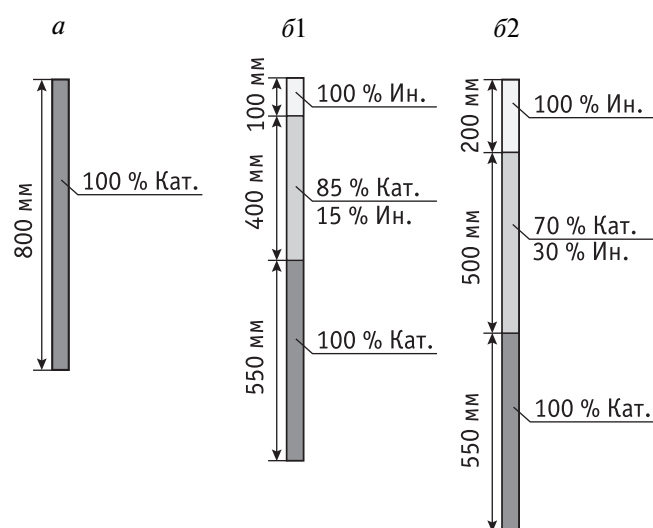
В соответствии с полученными корреляциями по наблюдаемым константам скорости (см. рис. 1,  $v$ ) и селективности (см. рис. 1,  $b$ ) для катализатора  $F$  были уточнены значения предэкспоненциальных множителей констант скоростей в уравнениях (1) и (2); значения температурных коэффициентов констант (энергии активации) не изменялись.

Максимально допустимая температура на катализаторе  $F$ , обусловленная его термической стабильностью, считается равной 410 °C. При прогнозировании стабильной работы реактора окисления метанола в формальдегид с учетом возможных локальных перегревов катализатора в трубке нами было принято, что температура в слое катализатора должна быть в диапазоне 360–380 °C.

#### 4. Исходные данные для расчетов реакторов

Рассмотрены различные варианты расположения катализатора в трубчатых реакторах синтеза формальдегида, которые схематично показаны на рис. 2. Приняты следующие обозначения: 100 % Кат. и 100 % Ин. — полная загрузка катализатором и инертным материалом соответственно; 85 % Кат./15% Ин. и 70 % Кат./30 % Ин. — загрузка разбавленным катализатором, содержащим 15 и 30 % инертного материала соответственно. В расчетах активность катализатора задавалась в соответствии с его содержанием в слое путем умножения константы скорости на соответствующий поправочный коэффициент.

Загрузка неразбавленным катализатором на всю высоту трубки (рис. 2, схема  $a$ ) — часто встречающийся в промышленности вариант загрузки труб-



**Рис. 2.** Варианты загрузки катализатора (Кат.) и инертного материала (Ин.) в современных трубчатых реакторах

чатого реактора (далее — *реактор*). Такая загрузка в нашей работе рассматривается в качестве «модельной», что позволяет наглядно представить температурные режимы работы реактора в случаях уменьшения мощности производства.

При загрузке современных промышленных трубчатых реакторов в основном используют различные варианты разбавления катализатора керамическими кольцами в качестве инертного материала. Загрузка «инерта» перед слоем катализатора и разбавление «инертном» части слоя катализатора в области «горячей точки» позволяют эффективно регулировать температурный режим в трубках. Такой вариант загрузки принят нами для исследования *агрегата*: первый из двух реакторов (P1) загружен по схеме, приведенной на рис. 2, б1, а второй (P2) — по схеме, приведенной на рис. 2, б2.

Отвод реакционного тепла осуществляется с помощью высокотемпературного органического теплоносителя (ВОТ), циркулирующего в межтрубном пространстве. Согласно промышленным данным технически допустима эксплуатация хладагента при максимальной температуре  $T_W = 400$  °С [23]. Однако вследствие высокой параметрической чувствительности процесса даже при более низких температурах хладагента температура катализатора в «горячей точке»  $T_{Г.Т.}$  может превысить допустимый предел его термостойкости. Поэтому в большинстве случаев пределы повышения температуры хладагента  $T_W$  определяются ограничением на величину  $T_{Г.Т.}$

Расчеты *реактора* (рис. 2, а) производились при следующих значениях параметров: высота слоя катализатора  $L = 800$  мм, исходная концентрация метанола  $C_M^0 = 6,5$  об.%, кислорода  $C_{O_2}^0 = 7,0$  об.%, линейная скорость 0,9—2,2 м/с, внутренний диаметр трубки 21,3 мм, температура спирто-воздушной смеси (СВС) на входе в реактор  $T_{ВХ} = 170$  °С, температура хладагента  $T_W = 270$  °С.

Как отмечено выше, под *агрегатом* здесь понимаются два расположенных последовательно трубчатых реактора P1 и P2 с дополнительным вводом метанола в реакционную смесь перед реактором P2. Для выравнивания потока на входе в слой, нагрева СВС до температуры начала реакции, защиты от возможных проскоков капель метанола, а также для разбавления катализатора применяются керамические кольца примерно одинаковых размеров с частицами катализатора. Общая высота слоев катализатора в реакторах P1 и P2 равна 950 и 1050 мм

Таблица 1  
Параметры газовой смеси, поступающей в агрегат

П, %	Реактор	Состав смеси, об.%			$V_{\Sigma}$ , %	U, м/с
		Рец.	$C_M^0$	$C_{O_2}^0$		
100	P1	34,1	5,74	13,86		1,78
	P2	–	8,53	9,6	100,0	1,62
92	P1	34,5	5,75	14,11		1,73
	P2	–	7,75	10,00	96,5	1,60
80	P1	34,1	5,75	13,99		1,64
	P2	–	6,75	10,00	89,4	1,50
74	P1	35,0	5,75	13,94		1,59
	P2	–	6,25	10,00	87,0	1,41

Примечание. П – производительность; Рец. – газ рецикла;  $V_{\Sigma} = V_{\text{рец}} + V_{\text{возд}} + V_{M1} + V_{M2}$ ; U – линейная скорость в трубках

соответственно, а с учетом «инерта» — 1050 и 1250 мм (рис. 2, б1 и б2).

Общий поток расходуемого сырья, подаваемого в *агрегат*, состоит из газа рецикла, «свежих» воздуха, метанола (M) на входе в реактор P1 и метанола на входе в реактор P2. Реакционная смесь ( $V_{\Sigma}$ ), включающая газы рецикла ( $V_{\text{рец}}$ ), «свежие» потоки метанола ( $V_M$ ) и воздуха ( $V_{\text{возд}}$ ), подается в реактор P1 с концентрацией  $C_M^0 = 5,7$  об.% и  $C_{O_2}^0 = 13,94$  об.% соответственно. Относительно низкая концентрация  $C_M^0$  перед реактором P1 компенсируется более высокой концентрацией  $C_M^0 = 6,25 \div 8,5$  об.% перед реактором P2 за счет добавления свежего метанола. На входе в P2 концентрация  $C_{O_2}^0$  не превышает 10 об.%. Температуры реакционной смеси на входе в реакторы P1 и P2 различны: на входе в P1  $T_{ВХ} = 170$  °С, а на входе в P2  $T_{ВХ} = 160$  °С. Линейные скорости в реакторах P1 и P2 составляют 1,6—1,8 м/с и 1,4—1,6 м/с соответственно. Линейная скорость в реакторе P2 ниже за счет увеличения на 15 % количества трубок по сравнению с реактором P1. Производительность *агрегата* (П) может быть повышена как путем увеличения общего потока, так и путем увеличения концентрации  $C_M^0$  перед реактором P2 (табл. 1).

## 5. Влияние радиального переноса тепла в трубках на показатели каталитического процесса

Линейная скорость газа внутри трубок влияет на значение коэффициента эффективной радиальной

теплопроводности, а следовательно, на аксиальные и радиальные профили температуры в слое катализатора.

Эффективные коэффициенты радиальной теплопроводности и диффузии в слое катализатора определялись по следующим зависимостям [21]:

$$\lambda_{r_{core}} = \lambda_{r_{bed}} + \frac{\lambda_{r_{gas}}}{k} \text{RePr};$$

$$D_{r_{core}} = D_{r_{bed}} + \frac{D_{r_{gas}}}{k} \text{ReSc},$$

где  $\lambda_{r_{bed}}$ ,  $D_{r_{bed}}$  — коэффициенты теплопроводности и диффузии в непродуваемом слое соответственно;  $k$  — коэффициент, учитывающий соотношение диаметра трубки реактора и диаметра частицы:

$$k = \frac{8}{1,78} \left[ 2 - \left( 1 - \frac{2}{D_{tube}/d_p} \right)^2 \right].$$

Критерии Рейнольдса (Re), Прандтля (Pr) и Шмидта (Sc) определяются следующим образом:

$$\text{Re} = \frac{d_p u_l \rho_f}{\mu}, \quad \text{Pr} = \frac{\mu c_p}{\lambda_{r_{gas}}}, \quad \text{Sc} = \frac{\mu c_p}{D_{r_{gas}}}.$$

Очевидно, что уменьшение общего расхода реакционной смеси, подаваемой в реактор, приводит к уменьшению линейной скорости газа в трубках.

### 5.1. Реактор: загрузка катализатором без разбавления

На примере реактора с однослойной загрузкой неразбавленного катализатора исследовано влияние линейной скорости на температуру в трубке при широком варьировании параметров. На рис. 3, а приведены продольные профили температуры по длине трубки, рассчитанные при различных линейных скоростях  $U$ . Соответствующие радиальные профили температуры в области «горячей точки» приведены на рис. 3, б.

Уменьшение линейной скорости от 2,2 до 0,9 м/с при прочих равных условиях ( $L = 0,8$  м,  $T_{ВХ} = 170$  °С,  $T_W = 270$  °С,  $C_M^0 = 6,5$  об.%,  $C_{O_2}^0 = 7,0$  об.%) приводит к значительному возрастанию максимальной температуры в слое катализатора  $T_{ГТ}$  от 358 до 423 °С и смещению координаты «горячей точки» примерно на 0,2 м ближе к началу слоя (см. рис. 3, а). При этом увеличивается и градиент температур  $\Delta T$  по радиусу трубки, между центром и пристеночной зоной (см. рис. 3, б): с уменьшением линейной скорости от 2,2 до 0,9 м/с  $\Delta T$  увеличивается от 51 до 92 °С.

Подобные изменения тепловых режимов в трубке объясняются уменьшением коэффициента радиальной теплопроводности слоя  $\lambda_R$  при уменьшении скорости потока в трубках. Снижение  $U$  почти в 2,5 раза приводит к уменьшению  $\lambda_R$  в лобовой части слоя катализатора ( $L = 0,04$  м), где температура слоя близка к температуре входа  $T_{ВХ}$ , в 1,8 раза

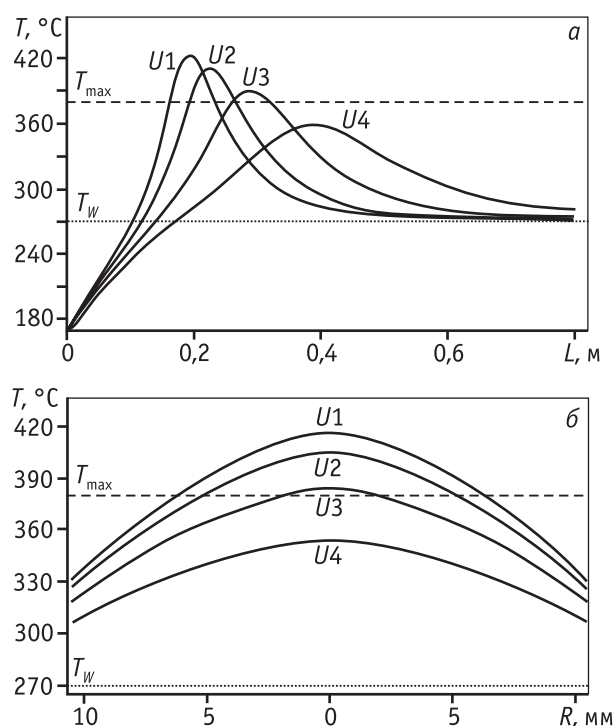


Рис. 3. Аксиальные (а) и радиальные в «горячей точке» (б) профили температуры в реакторе при значениях  $U$  (м/с):  $U_1 - 0,9$ ;  $U_2 - 1,1$ ;  $U_3 - 1,5$  и  $U_4 - 2,2$

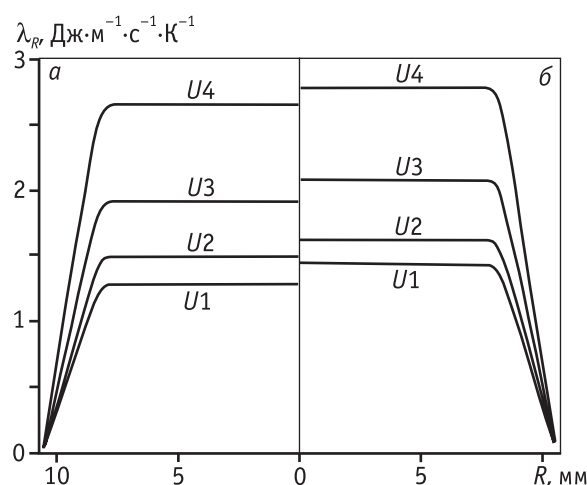


Рис. 4. Изменение эффективного коэффициента теплопроводности  $\lambda_R$  по радиусу трубки на входе в слой длиной 0,04 м (а) и в «горячей точке» (б) при значениях  $U$  (м/с):  $U_1 - 0,9$ ;  $U_2 - 1,1$ ;  $U_3 - 1,5$  и  $U_4 - 2,2$

(рис. 4, а), а в области «горячей точки» — в 1,9 раза (см. рис. 4, б).

Как следует из графиков рис. 3, в исследуемых условиях при линейных скоростях  $U < 2,2$  м/с максимальная температура в слое катализатора ( $>380$  °С) превышает допустимое значение для стабильной работы катализатора.

Таким образом, уменьшение линейной скорости сопровождается уменьшением эффективной теплопроводности, увеличением перепада температур по радиусу и длине трубки, что приводит к заметному возрастанию температуры в «горячей точке», а также к возможному превышению допустимых температур в слое катализатора.

### 5.2. Агрегат из двух последовательных реакторов: загрузка катализатора, разбавленного «инертном»

В реакторах с послойной загрузкой катализатора условия ведения процесса будут иными, однако установленную взаимосвязь между температурой в «горячей точке» и линейной скоростью газа следует принимать во внимание.

Проанализируем ряд технологических приемов, с помощью которых в агрегате можно регулировать в допустимых пределах температуру  $T_{Г.Т.}$  и тем самым обеспечить длительный срок службы катализатора. Такими приемами являются: перераспределение нагрузки по метанолу между двумя последователь-

но расположенными реакторами; снижение активности катализатора в области «горячей точки» путем разбавления его «инертном»; снижение входной температуры потока перед реактором P2; увеличение числа трубок в реакторе P2 относительно реактора P1.

В среднем в ходе эксплуатации мощность производства формалина по различным причинам может снижаться на 10–15 %. С целью исследования изменений тепловых режимов при вариации линейной скорости мы рассмотрели вариант снижения нагрузки по газу от 100 до 74 %. В этом случае линейная скорость в реакторе P1 уменьшится от 1,8 до 1,6 м/с, а в реакторе P2 — от 1,6 до 1,4 м/с.

В приведенных выше расчетах *реактора* в широких пределах ( $\approx 60$  %) варьировали только линейную скорость  $U$ . При анализе нагрузки в пределах 74–100 % в *агрегате* изменяли линейную скорость и входную концентрацию метанола перед P2, при этом  $U$  изменяли не столь значительно, всего на 11–13 %.

Расчет тепловых и концентрационных полей проводился отдельно для реакторов P1 и P2, при этом учитывался нагрев потока в слое керамических колец при многослойной загрузке трубки. В расчетах были также приняты следующие допущения: увеличение объема реакционной смеси после P1 пренебрежимо мало, в результате поток в P2 определялся суммой исходного потока перед P1 и потока

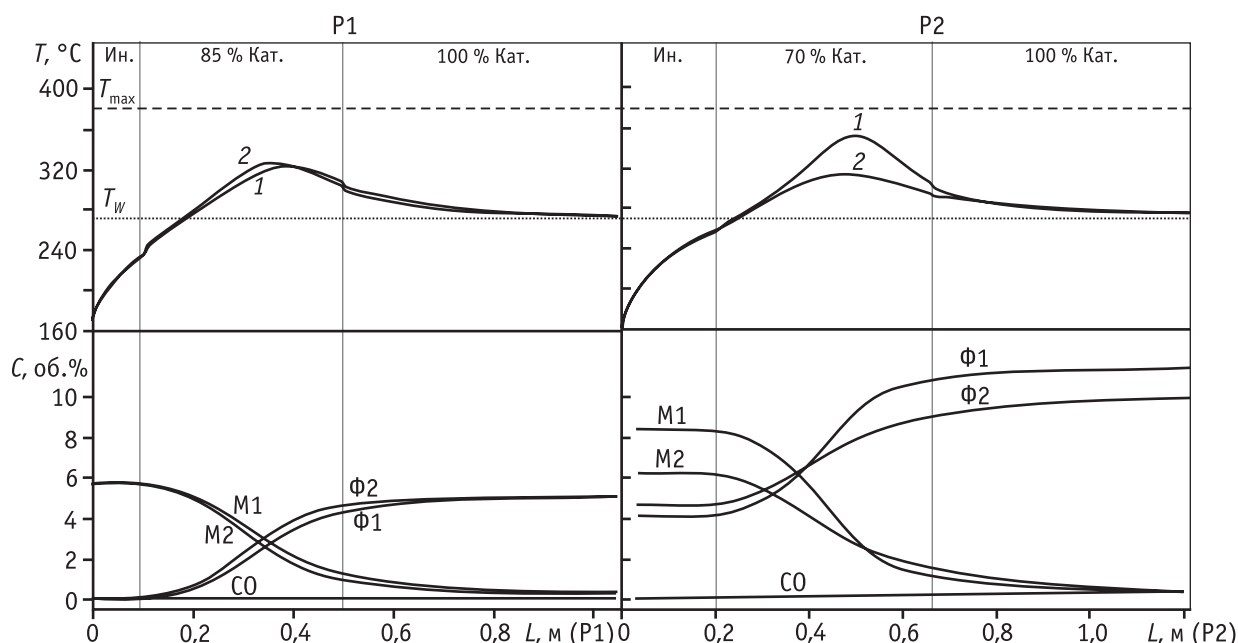


Рис. 5. Средние по радиусу трубки профили температуры и концентраций реагентов при нагрузках агрегата (%): 100 (1) и 74 (2). М – метанол, Ф – формальдегид, СО – монооксид углерода



метанола в P2; в газах рецикла после абсорбера и соответственно в реакционной смеси перед реактором P1 отсутствуют продукты реакции (формальдегид, CO, H<sub>2</sub>O).

Результаты расчетов приведены на рис. 5 и 6. На рис. 5 показаны средние по радиусу трубки профили температуры и концентрации реагентов по длине слоя.

Обычно в промышленном реакторе, благодаря засыпке «инерта» в верхнюю часть трубки, газовая смесь нагревается в слое «инерта» до температуры  $T_{ВХ} \approx T_W$ , поэтому можно подавать входную смесь с температурой  $T_{ВХ}$  на 50–100 °С ниже температуры  $T_W$ . Однако расчеты показали, что при отличии  $T_{ВХ}$  на 100–110 °С и  $T_W = 270$  °С высоты слоя «инерта» 0,1 м (в P1) или 0,2 м (в P2) может оказаться недостаточно для прогрева потока до температуры  $T_W$ . Так,

значения температуры газа на входе в разбавленный слой катализатора в реакторах P1 и P2 равны 235 и 255 °С соответственно. Поток нагревается до температуры  $T_W = 270$  °С в слое разбавленного катализатора на длине слоя 0,19–0,25 м, т.е.  $\approx 10 \pm 20$  % объема загрузки катализатора работает не в оптимальных условиях. Поскольку теоретическим оптимальным температурным профилем окисления метанола в формальдегид на оксидном катализаторе является изотерма при  $T \approx T_{\max}$  [2, 24, 25], то любое снижение температуры по длине слоя катализатора приводит к повышению селективности по побочным продуктам и к большему выделению тепла.

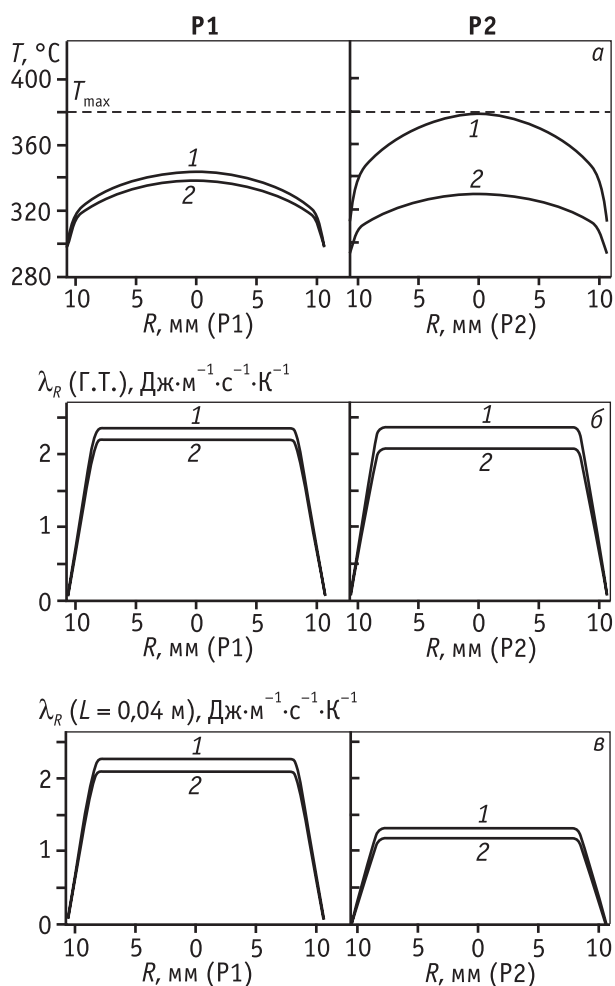
При снижении нагрузки от 100 до 74 % линейная скорость  $U$  в P1 снижается от 1,78 до 1,59 м/с, что при концентрации  $C_M^0 = 5,75$  об.% приводит к увеличению температуры в «горячей точке» на 5 °С (см. рис. 5, P1). Продольные профили температур и концентраций в P1 при различных нагрузках различаются мало. Незначительно различаются радиальные профили температур в «горячей точке» и радиальные профили коэффициента эффективной теплопроводности  $\lambda_R$  в «горячей точке» и в лобовом слое катализатора длиной 0,04 м (см. рис. 6, P1).

При нагрузке 100 % происходит существенное перераспределение подачи метанола, и в реакторе P2 подается большее количество метанола — 8,4 об.% вместо 6,25 об.%, подающихся при 74 %-ной нагрузке.

В результате в P2 продольные (см. рис. 5, P2) и радиальные профили (см. рис. 6, P2) заметно различаются, а расчетная температура  $T_{Г.Т.}$  в P2 при нагрузке 100 % приближается к максимально допустимому значению  $T_{\max}$ , равному 380 °С.

На основании результатов моделирования *реактора и агрегата* можно сделать следующие выводы. Снижение мощности производства из-за снижения нагрузки по газу приводит к уменьшению линейной скорости в трубках. В свою очередь уменьшение линейной скорости сопровождается уменьшением коэффициента эффективной теплопроводности, что приводит к увеличению градиентов температур по радиусу и длине трубки. Снижение линейной скорости при одновременном увеличении входной концентрации метанола наиболее опасно, поскольку сочетание этих факторов может привести к значительному увеличению температуры в слое катализатора и к превышению максимально допустимых температур в «горячей точке».

Полученные результаты носят принципиальный характер и наглядно демонстрируют важность



**Рис. 6.** Радиальные профили температуры (а) и эффективного коэффициента теплопроводности  $\lambda_R$  в «горячей точке» (б) и на входе в слой длиной 0,04 м (в) при нагрузках агрегата (%): 100 (1) и 74 (2)

учета зависимости тепловых режимов трубчатого реактора от параметров теплопереноса и входных условий.

## 6. Моделирование работы промышленного агрегата

С целью проверки точности математической модели проведен расчет *агрегата* при нагрузках 80 и 92 % с учетом данных о работе промышленной установки. Результаты расчета сопоставлены с работой промышленной установки. В расчетах учитывались следующие факторы: изменение  $U$ , соответствующее увеличению общего потока на входе в P2 вследствие увеличения объема после P1 за счет протекания реакции; наличие паров воды и других продуктов реакции в потоке перед P1 в результате смешения «свежих» потоков метанола и воздуха с газом рецикла. Таким образом, входная концентрация метанола в СВС перед P1 определяется соотношением объемов газа рецикла и «свежего» метанола в P1. Составы реакционной смеси на входе в P1 и P2, использованные для расчета промышленного *агрегата*, приведены в табл. 2.

В процессе эксплуатации трубчатого реактора для компенсации потери активности катализатора в ходе пробега увеличивают  $T_W$ . Если катализатор в реакторы P1 и P2 был загружен не одновременно, то  $T_W$  в реакторах P1 и P2 могут быть различными. Согласно данным о работе промышленного *агрегата* на свежем катализаторе средняя температура  $T_W$  за рассматриваемый период составила 272 °С. Поскольку в наших расчетах моделировались условия

Таблица 2

### Состав исходных потоков на входе в реакторы P1 и P2

Нагрузка, %	M	Ф	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	CO
Поток в P1, об. %					
80	5,75	0,026	13,4	2,6	0,72
92	5,74	0,026	13,8	2,5	0,67
100	5,74	0,024	13,9	2,4	0,64
Поток в P2, об. %					
80	6,83	4,57	9,32	7,86	1,13
92	7,85	4,50	9,64	7,62	1,05
100	8,53	4,46	9,60	7,48	1,01
Примечание. M – метанол, Ф – формальдегид					

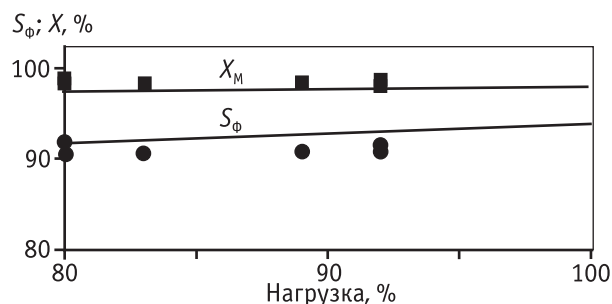


Рис. 7. Селективность  $S_\Phi$  и конверсия метанола  $X$  при различных нагрузках по газу. Линии – расчетные значения, точки – измеренные значения

работы установки на свежем катализаторе, то  $T_W$  в обоих реакторах принималась одинаковой и равной 272 °С.

На рис. 7 приведены результаты сопоставления расчетных и фактических значений конверсии метанола  $X$  и селективности по формальдегиду  $S_\Phi$  после *агрегата* в целом при различных значениях нагрузки. Наблюдается хорошее совпадение, погрешность не выходит за пределы 5–7 отн. %.

Приведены также результаты сопоставления расчетных и измеренных профилей температуры по длине трубок в реакторах P1 и P2: средней температуры по радиусу трубки (рис. 8) и температуры в центре трубки (рис. 9). Промышленные данные взяты по показаниям термопар, размещенных в различных трубках по сечению реактора. Превышение измеренных значений максимальной температуры над расчетными достигает 20–25 °С, что можно объяснить неоднородностью и неравномерностью распределения потоков по сечению реактора. С учетом значительных погрешностей измерения температуры согласие между расчетными и фактическими данными можно считать удовлетворительным.

Наличие неоднородностей потока в промышленном реакторе, которые могут «провоцировать» локальные перегревы катализатора, а также различие расчетных и измеренных температур на 20–25 °С подтверждает обоснованность учитываемого нами резерва  $\approx 30$  °С от максимально допустимой для катализатора температуры (380 вместо 410 °С) при определении температурных ограничений в расчетах каталитического процесса.

Кроме того, указанные неоднородности потока могут приводить, с одной стороны, к перегреву катализатора и последующей потере его активности и селективности, с другой стороны, создавать опасные ситуации в реакторах. Для предотвращения

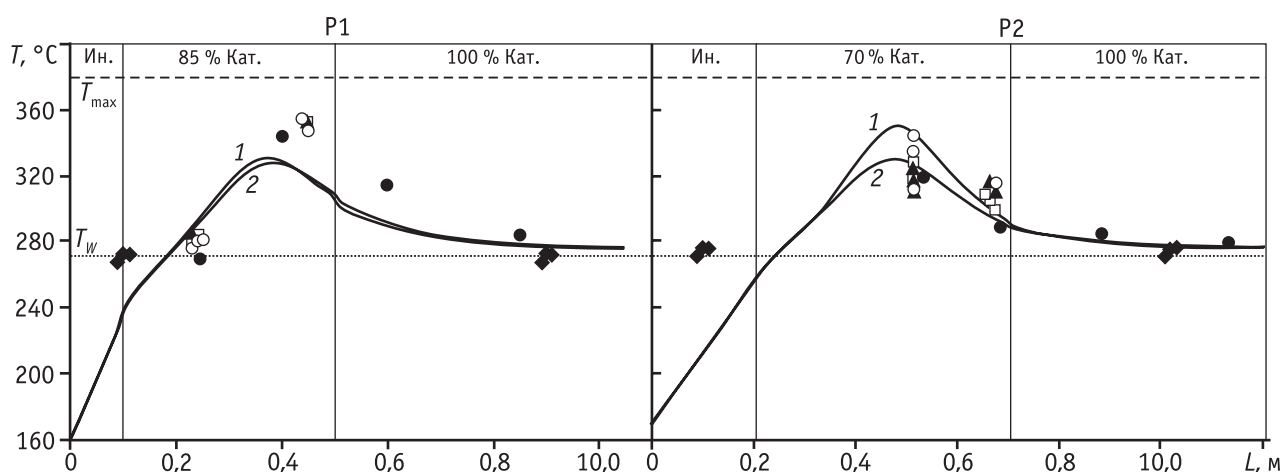


Рис. 8. Линейные профили температуры, усредненные по радиусу, при нагрузках агрегата (%): 92 (1) и 80 (2). Линии – расчетные значения, точки – измеренные значения

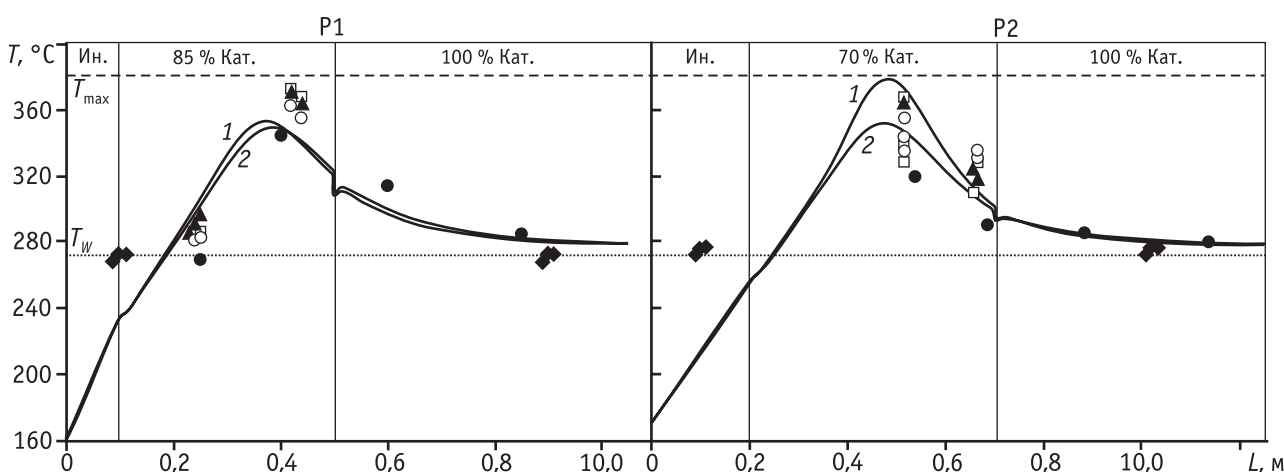


Рис. 9. Линейные профили температуры в центре трубки при нагрузках агрегата (%): 92 (1) и 80 (2). Линии – расчетные значения, точки – измеренные значения

подобных явлений необходимо использовать дополнительные устройства, обеспечивающие однородное смешение составных частей потока и его равномерное распределение по реакционным трубкам.

## 7. Исследование технологических приемов повышения номинальной мощности промышленного агрегата

В качестве технологических приемов повышения производительности агрегата сверх номинальной (100 % от проектной) в данной работе рассмотрены: повышение температуры хладагента, перераспределение подачи метанола между реакторами P1 и P2, повышение общей нагрузки по газу.

Выше было показано, что даже при 92 %-ной нагрузке промышленного агрегата в нем могут возникать

опасные режимы из-за наличия значительных неоднородностей потока. В частности температура в «горячей точке»  $T_{Г.Т.}$  может превысить 380 °С.

Расчеты в настоящем разделе выполнены в предположении, что благодаря устройствам для полного перемешивания и равномерного распределения потока практически устранена неоднородность полей скоростей потока по сечению реактора. В этом случае нет необходимости создания резерва по температуре из-за возможных локальных перегревов в слое катализатора, и максимальная температура может быть ограничена только термической стабильностью катализатора. Таким образом, максимально допустимая температура в слое катализатора  $T_{Г.Т.}$  принята равной 410 °С.

Повышение общей нагрузки по газу при неизменных концентрациях метанола и кислорода с це-

люю увеличения мощности установки свыше 100 % связано с увеличением расхода воздуха, метанола и газов рецикла. Как правило, одновременное увеличение этих параметров бывает ограничено техническими возможностями существующего оборудования.

Максимально допустимая производительность газодувки, которая обеспечивает нагнетание потока «свежего» воздуха и газов рецикла (так называемого «дутья»), позволяет увеличить их подачу не более чем на 4 %. Подача метанола может быть увеличена без существенных ограничений.

При увеличении потока реакционной смеси на установку сверх максимального необходимо учитывать ограничения на перепад давления  $\Delta P$ . Расчет гидравлического сопротивления во всем диапазоне исследованных условий показал, что благодаря загрузке трубок агрегата керамическими кольцами и кольцеобразным катализатором  $\Delta P$  в 1,8–2 раза ниже допустимого значения, т.е. существует значительный запас по гидравлическому сопротивлению реакторов.

Исследовано влияние на температуру в «горячей точке» и производительность промышленного агрегата температуры хладагента  $T_W$  и концентрации метанола  $C_M^0$  в реакторах P1 и P2 как следствие перераспределения подачи метанола, изменения расхода воздуха, циркуляционного газа и метанола. Показано, как эти параметры процесса влияют на селективность по формальдегиду  $S_\Phi$  и конверсию метанола  $X$ . В вариантах с увеличением подачи исходного сырья определяли также  $G_M$  — расходный коэффициент метанола на 1 т 37 %-ного формалина.

### 7.1. Температура хладагента

Температура хладагента является важнейшим управляющим параметром, от которого зависят основные показатели процесса, такие как температура в «горячей точке»  $T_{Г.Т.}$ , производительность агрегата П, селективность по формальдегиду  $S_\Phi$  и конверсия метанола  $X$ .

На рис. 10 приведены результаты расчетов при «синхронном» изменении  $T_W$  в реакторах P1 и P2, из которых видно, что с увеличением в реакторах  $T_W$  от 272 до 280 °C производительность агрегата «P1 + P2» увеличивается на 0,95 %. Однако в реакторе P2 при  $T_W > 274$  °C максимальная температура  $T_{Г.Т.}$  превышает допустимое значение 410 °C (см. рис. 10, а), в то время как максимальная температура в реакторе P1

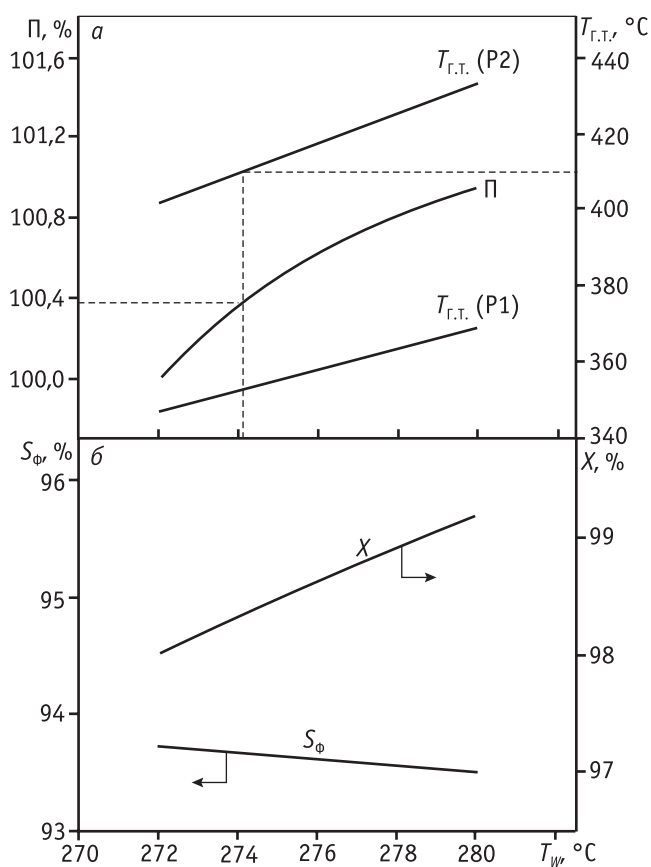


Рис. 10. Влияние  $T_W$  на показатели работы агрегата при  $T_W$  (P1) =  $T_W$  (P2)

не выше 370 °C. С увеличением  $T_W$  общая конверсия  $X$  увеличивается примерно на 1 %, а селективность  $S_\Phi$  меняется слабо (см. рис. 10, б). Тем не менее «синхронное» увеличение температуры хладагента в обоих реакторах не более чем на 4 °C позволяет незначительно (на 0,4 %) увеличить мощность установки при 100 %-ной нагрузке по газу, при этом не выходя за пределы термостабильности катализатора.

На рис. 11 приведены результаты расчетов, когда в реакторе P1 температура  $T_W$  изменялась, а в реакторе P2 была фиксированной и равной 272 °C. Исследование влияния  $T_W$  в реакторе P1 показало, что увеличение температуры  $T_W$  в реакторе P1 при неизменной  $T_W$  в реакторе P2 позволяет снизить в P2 температуру в «горячей точке»  $T_{Г.Т.}$  (см. рис. 11, а), однако при этом снижается общая степень превращения метанола  $X$  после агрегата (см. рис. 11, б), что в целом приводит к снижению производительности реакторного блока на 0,6 % в расчете на 37 % формалина.

Таким образом, одновременная вариация температуры хладагента в реакторах P1 и P2 не дает

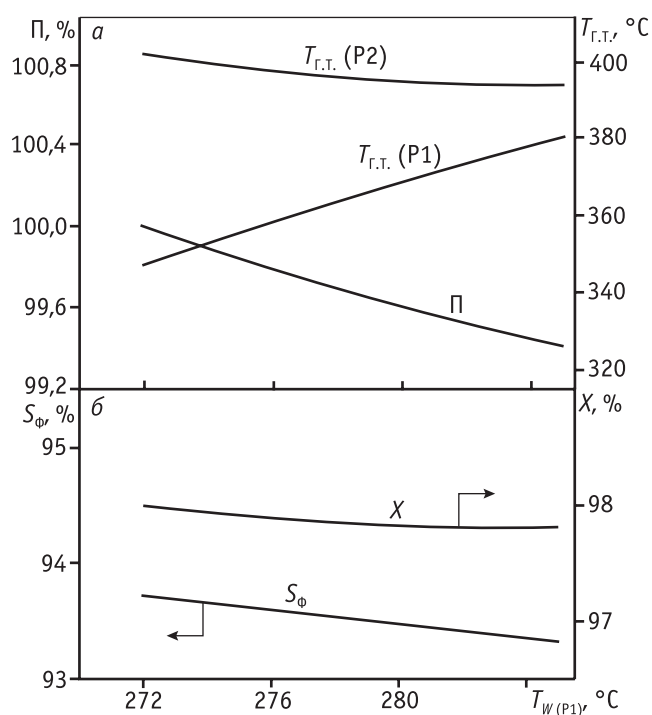


Рис. 11. Влияние  $T_W$  в P1 на показатели работы агрегата при  $T_W(P2) = 272$  °C

существенного увеличения производительности, а вариация  $T_W$  только в реакторе P1 ведет к уменьшению производительности агрегата.

## 7.2. Перераспределение подачи метанола между реакторами P1 и P2

Изменение показателей процесса вследствие перераспределения подачи метанола в реакторы P1 и P2 исследовано при условии постоянства общего расхода реакционной смеси на установку. Подача исходных реагентов соответствует составу смеси при номинальной производительности  $\Pi = 100$  %, т.е. при следующем распределении метанола между реакторами: P1 — 38 %, P2 — 62 % (табл. 3, № 1, 2). В табл. 3 приведен один из рассмотренных вариантов перераспределения подачи метанола при разных температурах хладагента. Расход метанола, подаваемого в реактор P1, увеличен до 42 % (на 4 %), а подаваемого в реактор P2 уменьшен до 58 % (на 4 %) при неизменном расходе «дутья» (№ 3–5, табл. 3). Для сравнения приведены варианты без перераспределения метанола, но при разных температурах хладагента, равных 272 и 280 °C (№ 1 и 2, табл. 3).

Как отмечалось выше, невозможно увеличить производительность сверх максимальной только за счет повышения температуры хладагента в реакторах P1 и P2 до 280 °C без перераспределения метано-

ла из-за перегрева катализатора в области «горячей» точки реактора P2 до 433 °C (№ 2, табл. 3).

Перераспределение подачи метанола путем увеличения его расхода в реактор P1 и одновременного уменьшения в реактор P2 приводит к соответствующему увеличению концентрации  $C_M^0$  и линейной скорости  $U$  в P1 и к уменьшению концентрации  $C_M^0$  в P2. В результате в P1 повышается  $T_{Г.Т.}$  и увеличиваются  $X$  и  $S_{Ф}$ , а в P2 значения этих показателей уменьшаются. В итоге указанные изменения при  $T_W = 280$  °C ведут к снижению производительности установки (№ 2, 4, табл. 3).

Поскольку перераспределение метанола позволяет снизить максимальную температуру в P2 (№ 3, табл. 3), то становится возможным увеличить температуру хладагента  $T_W$  в P2, так чтобы максимальная температура  $T_{Г.Т.}$  не превышала 408 °C (№ 4, табл. 3). В результате мощность установки можно увеличить на 0,68 % (№ 4, табл. 3). Дальнейшее увеличение температуры  $T_W$  только в P1 позволяет снизить  $T_{Г.Т.}$  в P2 до 406 °C, однако мощность при этом тоже снижается (№ 5, табл. 3). Такое влияние  $T_W$  было отмечено выше (см. рис. 11).

Установлено также, что если количество перераспределяемого между реакторами метанола будет больше 4 %, то это приведет к более заметному снижению мощности, что не компенсируется положительным эффектом от повышения температуры  $T_W$ .

Варьирование температуры и концентрации метанола в пределах, обсуждаемых в данном разделе, слабо влияет на селективность  $S_{Ф}$ , а увеличение мощности агрегата и уменьшение расходного коэффициента по метанолу в основном происходит из-за роста конверсии  $X$ . Показатель  $G_M$  изменяется обратно пропорционально  $X$ : чем больше значение  $X$ , тем меньше значение  $G_M$ .

Таким образом, увеличение  $T_W$  до 280 °C и перераспределение до 4 % общего расхода метанола при неизменном общем потоке реакционной смеси на установку не дает заметного повышения производительности, однако несколько снижает расходный показатель  $G_M$ .

## 7.3. Изменение газовой нагрузки на реакторы P1 и P2

Исследовано влияние увеличения подачи «свежих» реагентов и рециклового газа на работу реакторного блока P1 и P2. Результаты расчетов приведены в табл. 4 и на рис. 12. Проанализировано влияние на производительность установки расхода метанола и воздуха в P1 (№ 6, табл. 4), расхода метанола и воз-

Таблица 3

**Влияние на производительность агрегата перераспределения подачи метанола в реакторы P1 и P2 при постоянстве общего расхода метанола. Мольный состав входного потока: 86,2 % «дутье» (52,2 % воздух + 34,0 % рецикл) и 13,8 % метанол**

№	Реактор	Вход					Показатели работы агрегата					
		$C_{M_r}^0$ , об. %	$C_{O_2}^0$ , об. %	Расход М в P1 и P2, об. %	$T_{W_r}$ , °C	$U$ , м/с	$T_{Г.Т.}$ , °C	$S_{Ф_r}$ , %	$X$ , %	$П$ , %	$G_{M_r}$ , кг/т	
1	P1	5,74	13,86	38	272	1,78	347	93,7	98,0	100,00	429,7	
	P2	8,53	9,6	62	272	1,66	402					
2	P1	5,74	13,86	38	280	1,78	369	93,5	99,2	100,95	425,6	
	P2	8,42	9,54	62	280	1,66	<b>433</b>					
3	P1	6,28	13,73	42	280	1,79	385	93,4	97,1	98,73	435,3	
	P2	7,88	9,21	58	272	1,67	372					
4	P1	6,28	13,73	42	280	1,79	385	93,5	98,9	<b>100,68</b>	426,8	
	P2	7,88	9,21	58	280	1,67	408					
5	P1	6,28	13,86	42	285	1,79	400	93,4	98,8	100,50	427,6	
	P2	7,84	9,19	58	280	1,67	406					

Таблица 4

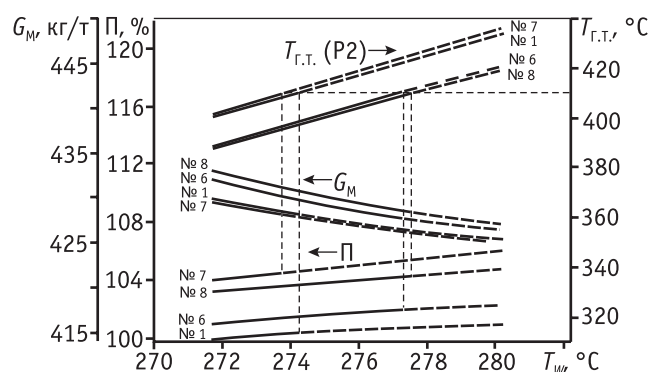
**Влияние изменения газовой нагрузки на работу реакторов P1 и P2 при  $T_{W_r} = 272$  °C**

№	Реактор	Исходные параметры							Показатели процесса						
		Увеличение подачи потоков относительно № 1, отн. %				$C_{M_r}^0$ , об. %	$C_{O_2}^0$ , об. %	Распределение М в P1 и P2, об. %	$T_{W_r}$ , °C	$U$ , м/с	$T_{Г.Т.}$ , °C	$S_{Ф_r}$ , %	$X$ , %	$П$ , %	$G_{M_r}$ , кг/т
		Возд.	Рец.	М	$V_{\Sigma}$										
1	P1	–	–	–	5,74	13,86	37,9	272	1,78	347	93,7	98,0	100,00	429,7	
	P2			–	100,0	8,53	9,60	62,1	272	1,66					402
6	P1	+4	–	+4	5,83	14,07	38,8	272	1,83	348	93,6	97,6	101,00	431,9	
	P2			–	+2,3	8,35	9,77	61,2	272	1,70					390
7	P1	+4	–	+4	5,83	13,99	37,9	272	1,83	348	93,9	97,9	<b>104,08</b>	429,4	
	P2			+4	+2,6	8,65	9,67	62,1	272	1,71					403
8	P1	+4	+4	+4	5,74	13,85	37,9	272	1,85	378	93,6	97,4	103,26	<b>432,8</b>	
	P2			+4	+4,0	8,40	9,52	62,1	272	1,73					389

духа в P1 и метанола в P2 (№ 7, табл. 4), расхода метанола, воздуха и рецикловых газов в P1 и метанола в P2 (№ 8, табл. 4). Кроме того, для всех вариантов расходов, указанных в табл. 4, рассмотрено влияние увеличения температуры хладагента (см. рис. 12). Вариант № 1 принят как базовый.

Увеличение примерно на 4 % подачи «свежего» воздуха и метанола в P1 (№ 6, табл. 4) приводит к увеличению общего расхода  $V_{\Sigma}$  на 2,3 % сверх максимального. Это приводит к небольшому росту про-

изводительности  $П$ , в основном за счет увеличения производительности реактора P1, но при этом увеличивается расходный коэффициент  $G_M$  по агрегату в целом. Перед реактором P2 реакционная смесь немного разбавляется до концентрации метанола  $C_M^0 = 8,35$  об.%, а более высокая линейная скорость газа приводит к снижению температуры  $T_{Г.Т.}$  в P2 на 10 °C. Поэтому возникает возможность регулирования  $T_{W_r}$  за счет 20-градусного запаса по максимальной температуре.



**Рис. 12.** Влияние температуры хладагента  $T_W$  на температуру в «горячей точке» в реакторе P2  $T_{Г.Т.} (P2)$ , расходный показатель  $G_M$  и мощность установки П при вариации нагрузки. Номера режимов – согласно табл. 4

Увеличение расхода метанола в P2 ведет к увеличению концентрации  $C_M^0$  до 8,65 об. % (№ 7, табл. 4), а общий расход смеси  $V_\Sigma$  увеличивается на 2,6 % по сравнению с максимальным. При этом производительность П заметно увеличивается (на 4,1 % сверх максимальной), а расходный коэффициент  $G_M$  сохраняется примерно на прежнем уровне. Несмотря на некоторый рост  $T_{Г.Т.}$ , остается запас около 7 °С по предельно допустимой температуре в «горячей точке»  $T_{Г.Т.}$ , что позволяет регулировать  $T_W$ .

Увеличение общего расхода смеси  $V_\Sigma$  на 4 % сверх максимального за счет увеличения расходов метанола в P1 и P2, воздуха и рецикловых газов позволяет на 3,3 % увеличить производительность агрегата (№ 8, табл. 4). Однако при этом заметно увеличивается скорость газа в трубках относительно базового варианта, а также увеличивается расходный коэффициент  $G_M$ . Несмотря на одинаковое соотношение исходных потоков в базовом варианте и в варианте № 8, концентрация  $C_M^0$  на входе в реактор P2 во втором случае меньше. Это объясняется более высокой конверсией и меньшим количеством остаточного метанола после реактора P1. В результате снижения  $C_M^0$  на входе в P2 и повышения  $U$  температура в «горячей точке»  $T_{Г.Т.}$  реактора P2 становится на 21 °С ниже допустимого значения, что позволяет в более широких пределах регулировать процесс с помощью  $T_W$ .

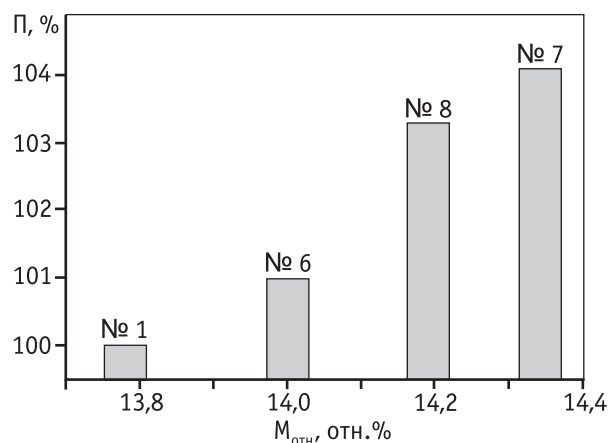
Приведенные в табл. 4 результаты расчетов показывают, что увеличение производительности агрегата вследствие варьирования расхода реагентов определяется количеством метанола, подаваемого в систему «P1 + P2». Эта зависимость представлена на рис. 13 в виде диаграммы, где количество метанола

выражено в относительных единицах с помощью зависимости

$$M_{\text{отн}} = \frac{C_{M1}^0 \cdot 10^{-2} \cdot V_{P1} + C_{M2}^0 \cdot 10^{-2} \cdot V_{P2}}{V_\Sigma}$$

Концентрация метанола на входе в реактор P2 может быть увеличена благодаря наличию запаса по максимальным температурам  $T_{Г.Т.}$  в трубках, однако из-за существующих ограничений по безопасности процесса такой путь повышения производительности будет связан с большими техническими трудностями.

Повышение  $T_W$  приводит к увеличению конверсии метанола, вследствие этого увеличивается производительность и снижается расходный коэффициент  $G_M$ , однако оно ограничено значением предельно допустимой температуры  $T_{Г.Т.}$ , равной 410 °С. В табл. 5 приведены результаты расчетов влияния увеличения  $T_W$  на увеличение П и уменьшение  $G_M$  в рассмотренных в табл. 4 вариантах расхода.



**Рис. 13.** Зависимость производительности П от количества метанола, поданного в агрегат. Условия режимов № 1, 6–8 – согласно табл. 4

Таблица 5

**Расчетные данные при  $T_{Г.Т.} = 410$  °С**

№	$T_W$ , °С	П, %	$G_M$ , кг/т
1	274	100,4	428,2
4	280	100,7	426,8
6	277	102,0	427,8
7	274	104,6	428,3
8	278	104,3	428,5

Примечание. Условия режимов № 4 и № 1, 6–8 – согласно табл. 3 и табл. 4 соответственно.

Варианты № 1 и 7 близки по значениям  $T_{Г.Т.}$  и  $G_M$ , как и варианты № 6 и 8. С учетом ограничений на  $T_{Г.Т.}$  предельное значение  $T_W$  в вариантах № 1 и 7 составит  $\approx 274$  °С, а в вариантах № 6 и 8  $\approx 277$  °С (см. рис. 12). Благодаря запасу по  $T_{Г.Т.}$  примерно в 20 °С можно заметно уменьшить расходный коэффициент  $G_M$  при реализации вариантов № 6 и 8, как следует из данных, приведенных на рис. 12 и в табл. 5.

Наибольший прирост производительности, в размере 4,3–4,6 %, можно получить путем повышения  $T_W$  согласно вариантам № 7 ( $V_{\Sigma} = 102,6$  %, табл. 5) и № 8 ( $V_{\Sigma} = 104$  %, табл. 5) при приемлемом значении  $G_M = 428,3 \div 428,5$  кг/т. Выбор варианта зависит от возможностей производства: в первом случае — небольшой запас по  $T_W$ , однако есть резерв мощности оборудования (№ 7, табл. 4 и 5). Во втором случае есть большой запас по управлению  $T_W$ , однако оборудование работает на максимуме (№ 8, табл. 4 и 5).

Возвращаясь к варианту с перераспределением подачи метанола без увеличения общей нагрузки (№ 4, табл. 3), отметим, что хотя перераспределение метанола и не приводит к заметному увеличению производительности реактора, но зато позволяет уменьшить расходный коэффициент  $G_M$ . Иными словами, если необходимо уменьшить удельный расход метанола, то перераспределение подачи метанола между реакторами может оказаться полезным.

## Заключение

Исследованы технологические особенности процесса окисления метанола в формальдегид на оксидном Fe-Mo катализаторе в агрегате, состоящем из двух последовательно соединенных трубчатых реакторов. Математическое описание процесса базируется на физически обоснованной модели трубчатого реактора и детальной кинетической модели с параметрами, адаптированными для промышленного катализатора.

Результаты расчетов селективности продуктов и конверсии метанола удовлетворительно, в пределах 5–7 %, согласуются с промышленными замерами. Расхождения в расчетах температур по длине и радиусу трубок могут быть вызваны неоднородностями распределения температур в трубчатом аппарате. Такие неоднородности являются следствием несовершенства конструкции аппарата и/или устройства ввода метанола и могут приводить к неоднородностям линейной скорости, тем-

пературы и концентрации реагентов по сечению реактора.

На примере трубчатого реактора с однослойной загрузкой неразбавленного катализатора количественно показано, что уменьшение линейной скорости потока вследствие снижения нагрузки ухудшает эффективную теплопроводность слоя, что приводит к увеличению перепадов температур по радиусу и длине трубки и вызывает рост максимальной температуры в слое катализатора.

Рассмотрены возможные технологические приемы повышения производительности агрегата, состоящего из двух последовательно соединенных трубчатых реакторов, с многослойной загрузкой катализатора. Такая задача возникает в связи с необходимостью увеличить производительность реактора либо достичь его проектной производительности при снижении активности катализатора. Результаты математического моделирования процесса окисления метанола в формальдегид показали, что:

а) увеличение температуры хладагента и перераспределение ввода метанола между реакторами без изменения общей нагрузки ведет лишь к незначительному, на 0,68 %, приросту проектной мощности агрегата, но позволяет уменьшить удельный расход метанола на 3 кг/т 37 %-ного формалина;

б) повышение проектной производительности агрегата на 3–5 % может быть достигнуто только при увеличении концентрации метанола в смеси за счет увеличения нагрузки. Увеличение нагрузки в сочетании с повышением температуры хладагента способствует повышению производительности при сохранении или уменьшении удельного потребления метанола.

в) для надежной работы агрегата при номинальных и повышенных нагрузках необходимо обеспечить условия однородного смешения и равномерного распределения потока в реакторах. Поскольку применение указанных технологических приемов предполагает работу оборудования в форсированных режимах, то обязательным условием является устранение пространственных неоднородностей реактора.

*Авторы выражают благодарность сотрудникам Института катализа СО РАН канд. хим. наук Т.П. Минюковой за проведение сравнительных испытаний Fe-Mo катализаторов, канд. техн. наук О.П. Кленову за оценку условий равномерного течения потоков реакционной смеси методами CFD-моделирования и канд. техн. наук Н.В. Верниковской за подготовку пакета прикладных программ.*



## Литература

1. *Огородников С.К.* Формальдегид. Л.: Химия, 1984. 280 с.
2. *Накрохин Б.Г., Накрохин В.Б.* Технология производства формалина из метанола. Новосибирск, 1995. 444 с.
3. *Fellah M.F.* // J. Catal. 282(1) (2011) p. 191.
4. *Patience G.S., Cenni R.* // Chem. Eng. Sci. 62 (2007). P. 5609.
5. *Diakov V., Varma A.* // Chem. Eng. Sci. 58 (2003) p.801.
6. *Gryaznov V.M., Ermilova V.V., Orekhova N.V., Tereschenko G.F.* Reactors with metal and metal-containing membranes. Structured catalysts and reactors. London, NY.: Taylor & Francis. (2005).
7. *Грязнов В.М.* // Мембраны. Сер. Критические технологии. 1999. № 3. С. 3.
8. *Терещенко Г.Ф., Орехова Н.В., Ермилова М.М.* // Мембраны. Сер. Критические технологии. 2007. № 1 (33). С. 4.
9. *Сеттерфилд Ч.* Практический курс гетерогенного катализа. М.: Мир, 1984. 520с.
10. *Payne W.A., Charleston W.Va.* Pat. USA 2519788, 1950.
11. А.с. СССР 448705 Способ окисления метилового спирта. Опубл. БИ № 25 (1978). А.с. СССР 793983 Способ окисления метилового спирта. Опубл. БИ № 1 (1981).
12. U.S. Patent 5,959,154, (1999).
13. Informally speaking. The formaldehyde news letter from Formox, Sweden: Perstorp, Formox AB. Spring/Summer (2010).
14. Informally speaking. A formaldehyde magazine from Formox. Sweden: Perstorp, Formox AB. Autumn/Winter (2011).
15. *Бибин В.Н., Попов Б.И.* // Кинетика и катализ. 1969. № 6. С. 1826.
16. *Бибин В.Н.* Дисс. Институт катализа СО РАН, Новосибирск, 1976. 200 с.<sup>1</sup>
17. *Soares A.P.V., Portela M.F., Kiennemann A.* // Stud. Surf. Sci. Catal. 133 (2001) p. 489.
18. *Tatibouët J.M.* // Appl. Catal. A. 148 (1997) p. 213.
19. *Cheng W.-H.* // J. Catal. 158 (1996) p. 477.
20. *Busca G.* // Cat. Today 27 (1996) p. 457.
21. *Кагырманова А.П., Золотарский И.А., Верниковская Н.В., Смирнов Е.И., Кузьмин В.А., Чумакова Н.А.* // ТОХТ. 2006. № 40. С. 1.
22. *Кленов О.П., Носков А.С.* // Катализ в промышленности. 2011. № 4. С. 52.
23. <http://www.ehk.ru/products/cemical/coolants/high-temperature-organic-coolants/>, <http://www.dow.com/> (2013)
24. *Слинько М.Г.* Основы и принципы математического моделирования каталитических процессов. Новосибирск: Ин-т катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 2004. 488с.
25. *Матрос Ю.Ш., Луговской В.И., Пужилова В.И., Накрохин В.Б.* // Химическая промышленность. 1982. № 11. С. 674.

<sup>1</sup> *Popov T.S., Popov B.I., Bibin V.N., Bliznakov G.M., Boreskov G.K.* Catalytic properties of chromium-molybdenum oxide catalysts in methanol oxidation // Reaction Kinetics and Catalysis Letters. 1975. Т. 3. № 2. С. 169—175.