СОДЕРЖАНИЕ

[1.ИСТОРИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ФОРМАЛЬДЕГИДА 1](#_Toc276063860)

[2.ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФОРМАЛЬДЕГИДА 3](#_Toc276063861)

[3.ОСНОВНЫЕ ФОРМЫ СУЩЕСТВОВАНИЯ ФОРМАЛЬДЕГИДА 4](#_Toc276063862)

[4.ИСТОЧНИКИ ФОРМАЛЬДЕГИДА 5](#_Toc276063863)

[5.СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ПРОИЗВОДСТВА ФОРМАЛЬДЕГИДА 7](#_Toc276063864)

[5.1.Окислительная конверсия метанола 8](#_Toc276063865)

[5.1.1.Получение формальдегида на металлических катализаторах 8](#_Toc276063866)

[5.1.2.Получение формальдегида на оксидных катализаторах 13](#_Toc276063867)

[5.1.3.Преимущества и недостатки обоих катализаторов 15](#_Toc276063868)

[6.ВЛИЯНИЕ НА ЖИВЫЕ ОРГАНИЗМЫ 16](#_Toc276063869)

[7.ПРОМЫШЛЕННЫЕ СИНТЕЗЫ НА ОСНОВЕ ФОРМАЛЬДЕГИДА 18](#_Toc276063870)

[7.1.Производство полимерных материалов 18](#_Toc276063871)

[7.1.1Фенолоформальдегидные смолы 18](#_Toc276063872)

[7.1.2.Амидоформальдегидные смолы 21](#_Toc276063873)

[7.1.2.1.Мочевиноформальдегидные смолы 21](#_Toc276063874)

[7.1.2.2.Меламиноформальдегидные смолы 21](#_Toc276063875)

[7.1.3.Полиформальдегид 22](#_Toc276063876)

[7.2.Производство многоатомных спиртов 23](#_Toc276063877)

[8.НЕКОТОРЫЕ ПРОДУКТЫ, ПОЛУЧАЕМЫЕ ИЗ ФОРМАЛЬДЕГИДА 24](#_Toc276063878)

[ЛИТЕРАТУРА 26](#_Toc276063879)

# 1.ИСТОРИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ФОРМАЛЬДЕГИДА

Основы для понимания химической природы альдегидов были заложены работами Либиха по изучению ацетальдегида, опубликованными в 1835 г. В последующие годы были открыты другие алифатические альдегиды, которые сразу же были отнесены к этой группе химических соединений. К 1860 г. были открыты пропионовый, масляный, изовалериановый и некоторые другие альдегиды; однако формальдегид всё ещё оставался неизвестным. Та легкость, с которой метанол при окислении переходит через формальдегид в муравьиную кислоту и далее в двуокись углерода и воду, сильно затрудняла выделение формальдегида.

Впервые формальдегид был получен А. М. Бутлеровым в 1859г. при попытке синтеза метиленгликоля путем гидролиза метиленацетата, который был предварительно синтезирован путем взаимодействия иодистого метилена с уксуснокислым серебром. Бутлеров отметил характерный запах полученного раствора формальдегида, но выделить неустойчивый гликоль, разлагавшийся с выделением формальдегида и воды, ему не удалось. Бутлеров получил также твердый полимер формаоьдегида, действуя иодистым метиленом на щавелевокислое серебро. Он установил, что это соединение является полимером оксиметилена, но не показал, что оно деполимеризуется при испарении. Бутлеров получил новый полимер также и при взаимодействии иодистого метилена с окисью серебра, что послужило дополнительным подтверждением структуры полимера. Бутлеров показал, что это вещество образует с аммиаком кристаллическое соединение (гексаметилентетрамин) и даже высказал утверждение, что оно обладает такими химическими свойствами, каких можно было бы ожидать от неизвестного ещё «формальдегида».

В 1868 г. А. Гофман получил формальдегид при пропускании смеси паров метанола с воздухом через накаленную платиновую спираль и идентифицировал его. Этот прием был положен в основу современных методов производства формальдегида. [1]

# 2.ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФОРМАЛЬДЕГИДА

Химическая формула формальдегида CH2O. Молекулярная масса 30,03 г / моль. Формальдегид представляет собой бесцветный газ с резким, удушливым запахом. Порог восприятия запаха формальдегида составляет 0,83 промилле. Он хорошо растворим в воде при комнатной температуре. Удельный вес: 1,083 Н/м3 . Плотность: 1,03 г/см3 . Температура вспышки: 154°C (310° F). Температура самовоспламенения: 499°C (932°F). [3] Как и все летучие органические вещества, чистый формальдегид может находиться в одном из трёх состояний – твёрдом, жидком или газообразном. Однако в этих состояниях фактически формальдегид может присутствовать в виде целого ряда модификаций, принципиально различающихся и по химическим, и тем более по физическим свойствам. Так, твёрдому состоянию могут отвечать и разнообразные модификации высокополимерного продукта – полиформальдегида, и циклические олигомеры (триоксан, тетраоксан) и мономерный формальдегид. Все эти модификации могут находиться и в жидком состоянии, правда, при различной температуре. В парах формальдегид может присутствовать в основном в виде циклических олигомеров и мономера. И хотя все без исключения модификации сохраняют тот «неповторимый отпечаток» формальдегида, который присущ и большинству химических производных последнего, аномально большое число реально существующих модификаций часто затрудняет понимание поведения формальдегида в химических и физических превращениях. Специфическими являются и растворы формальдегида в воде и спиртах. [2]

# 3.ОСНОВНЫЕ ФОРМЫ СУЩЕСТВОВАНИЯ ФОРМАЛЬДЕГИДА

Практически весь товарный формальдегид выпускается в виде водно-метанольных растворов. Наибольшее распространение получил продукт, содержащий 35-37% формальдегида и 6-11% метанола, называемый формалином. Рецептура формалина сформировалась исторически, под влиянием следующих факторов. Во-первых, метанол и вода сопутствуют формальдегиду на стадии его получения наиболее употребительным методом (метанол – сырье, вода – побочный продукт и абсорбент). Во-вторых, раствор указанного состава при положительных температурах вполне стабилен к выпадению полимера и может храниться или транспортироваться в течение неопределенно долгого времени. В-третьих, в виде водно-метанольного раствора формальдегид может применяться в большинстве производственных синтезов, а также при непосредственном использовании. И, наконец, в-четвертых, именно формалин получается при окислительной конверсии метанола в присутствии металлических катализаторов на стадии абсорбции контактного газа; никаких дополнительных операций по приданию продукту товарных свойств, как правило, не требуется.

# 4.ИСТОЧНИКИ ФОРМАЛЬДЕГИДА

Антропогенные источники включают непосредственные эмиссии при производстве и промышленном использовании и вторичные (окисление углеводородов, выбрасываемых стационарными и мобильными источниками).

Формальдегид поступает в водную среду в результате сброса коммунальных и промышленных сточных вод, а также в процессе вымывания его из атмосферного воздуха. В дождевой воде городов фиксируется присутствие формальдегида. Формальдегид – сильный восстановитель. Он конденсируется с аминами, с аммиаком образует уротропин. В водной среде подвергается биодеградации, которая обусловлена действием бактерий.

Фоновые концентрации составляют несколько мкг/м3, в городском воздухе достигают величин 0,005-0,01 мг/м3. Вблизи промышленных источников – выше. Кратковременные пиковые концентрации в застроенных городских районах (в часы пик или в условиях фотохимического смога) примерно на порядок выше.

Миграция формальдегида в окружающей среде. Формальдегид вымывается из воздуха дождевыми водами. Водный раствор является сильным восстановителем. Он конденсируется с аминами, с аммимаком образует уротропин. В водной среде формальдегид подвергается деградации, обусловленной действием ряда бактерий. В стерильной воде формальдегид не разлагается.

Атмосфера промышленных городов характеризуется очень высокими концентрациями формальдегида. Наиболее высокие концентрации вещества наблюдаются в городских застройках в часы пик или в условиях фотохимического смога.

Тенденция загрязнения атмосферного воздуха в городах в последнее время идет к снижению содержания загрязняющих веществ. Проблемная ситуация остается только с одним веществом - формальдегидом. Это настоящий бич для воздуха практически всех городов. Нередко формальдегид обуславливает 70-80% суммарного загрязнения воздуха.

В мире производят 5 млн.т. формальдегида, который является реагентом для ряда важных синтезов. Образуется он не только в результате антропогенной деятельности, но и в естественных природных процессах, участвует в синтезе фотохимических продуктов во время смога. Поэтому его концентрация в атмосфере меняется по сезонам, достигая максимума в летние месяцы.

Понижение содержания формальдегида в зимний период обусловлено снижением интенсивности фотохимических процессов, уменьшением эмиссии метана, из которого может образовываться формальдегид, и, отчасти, свойствами самого формальдегида, который при -190С переходит в жидкое состояние.

Источником образования формальдегида в городах главным образом является автомобильный транспорт, в результате работы двигателей которого формальдегид выделяется в выхлопах совместно с другими недогоревшими углеводородами. Помимо автотранспорта источником формальдегида являются деревообрабатывающие предприятия, автозаводы, химические и кожевенные производство. Негативное воздействие формальдегида обусловлено его высокой реакционной способностью.

Формальдегид оказывает общетоксическое действие на человека, обладая раздражающим и аллергенным свойствами. У формальдегида были выявлены также канцерогенные и мутагенные свойства. Наибольшее число злокачественных новообразований, вызываемых формальдегидом, связано с дыхательной системой человека. Наиболее часто он провоцирует развитие рака носоглотки. Существуют предпосылки и данные предварительных исследований полагать, что формальдегид вносит свой вклад в заболеваемость лейкемией.

Снизить воздействие формальдегида сложно. Действие данного газа очень сильно по причине высокой токсичности как его самого, так и его метаболитов, т.к. попадая в организм он либо окисляется там в муравьиную кислоту, либо восстанавливается до метанола,. Избежать воздействия формальдегида можно минуя места его "поражения": автомобильные пробки, застойные непроветриваемые зоны, районы размещения предприятий с формальдегидсодержащими выбросами.

Дома же помочь в снижении содержания формальдегида в воздухе может выбор безопасных отделочных материалов, а также комнатных растений. У ряда из них есть великолепные свойства поглощать формальдегид из воздуха. Это папоротники, хамедорея, хризантема кустовая, драцена, плющ, фикус Бенжамина. И если на улице бывает сложно избежать загазованных зон, то дома вполне реально создать атмосферу без канцерогенного формальдегида, а также и без других токсичных веществ.

И организм получит время для восстановления от воздействия формальдегида, находясь хотя бы часть дня в нормальной атмосфере. Как бы то ни было, периодическое воздействие токсичного вещества организм перенесет лучше, чем хроническое. Если мы пока не можем полностью победить формальдегид на улице, то в наших силах сделать свой дом чистым от данного загрязнителя, чтобы хотя бы дома не подвергаться экспозиции данного токсичного канцерогенного газа.

# 5.СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ПРОИЗВОДСТВА ФОРМАЛЬДЕГИДА

*Восстановление окислов углерода*. Получение формальдегида прямым восстановлением окислов углерода водородом всегда привлекало исследователей своей простотой и дешевизной исходного сырья. В химической патентной литературе до сих пор появляется много описаний различных технологических вариантов этого процесса.

Предполагают, что синтез метанола из двуокиси углерода и водорода под давлением проходит через промежуточную стадию образования формальдегида, дальнейшее превращение которого в метанол может идти двумя путями: часть метанола получается непосредственно гидрогенизацией, а часть – путем превращения формальдегида по реакции Канниццаро. С медно-алюмоокисным катализатором реакция протекает при температурах 282 – 487о и давлениях 117 -410 атм. Но для достижения практически приемлемых выходов процесс нужно было бы вести при очень высоких давлениях. Помимо того, пришлось бы применять особо активный и селективно действующий катализатор, который позволил бы достигать равновесия достаточно быстро и в тоже время избежать гидрогенизации образовавшегося формальдегида. Поэтому данный путь синтеза представляется безнадежно невыгодным. [1]

*Производство формальдегида из углеводородных газов.* Процесс основан на регулируемой реакции окисления углеводородного газа воздухом или кислородом, которую обрывают посредством резкого охлаждения (закалки) отходящих реакционных газов и последующей конденсацией продуктов реакции. Получающийся сырой раствор необходимо подвергнуть очистке с целью выделения формальдегида из смеси с другими продуктами. В этом нефтехимическом процессе формальдегид уже не является главным продуктом; соотношение между различными продуктами зависит от характера применяемого углеводородного сырья и условий реакции. [1]

*Производство формальдегида из метанола*. Получение формальдегида из метанола было разработано раньше других путей производства формальдегида и до сих пор остаётся главным способом получения его в промышленности. Этот способ заключается в пропускании смеси метанола и воздуха над нагретым неподвижным катализатором при атмосферном давлении с дальнейшим поглощением отходящих газов водой для получения водного раствора формальдегида. В настоящее время этот процесс осуществляется двумя путями. По первому, классическому варианту применяют серебряный или медный катализатор и богатую смесь метанола с воздухом. В этом варианте отходящие газы содержат 18-20% водорода и менее 1% кислорода, а также небольшие количества метана и окислов углерода. По второму способу, предусматривающему применение окисных катализаторов, например окисей железа и молибдена, используются бедные смеси метанола с воздухом и получаются растворы формальдегида, практически свободные от непрореагировавшего метанола. В этом случае отходящие газы содержат непрореагировавший кислород и почти не содержат водорода. [1]

## 5.1.Окислительная конверсия метанола

### 5.1.1.Получение формальдегида на металлических катализаторах

Окислительная конверсия метанола в присутствии раскаленной меди относится к числу старейших химических процессов. В качестве сырья долгое время применялся метанол лесохимического происхождения. В России производство формальдегида было освоено в 1990-х гг. в основном благодаря усилиям акад. Орлова. В 20-х годах многими исследователями было показано, что серебро и его сплавы более эффективны в качестве катализаторов, чем медь. Доминирующее положение этих катализаторов по сравнению с другими металлическими контактами сохраняется и в настоящее время.

Как известно, смеси метанола с кислородом или с воздухом взрывоопасны. При атмосферном давлении область распространения пламени в смесях метанол - воздух находится в диапазоне объемного содержания метанола от 6,7 до 36,4%. При добавлении инертного газа, например азота, пределы взрывных концентраций сужаются. Аналогичный эффект оказывает добавление паров воды. С повышением температуры указанные пределы несколько расширяются. Окислительная конверсия метанола на серебре проводится при соотношении метанол : воздух выше верхнего предела взрывной концентрации, то есть при большом избытке метанола по отношению к кислороду.

Реакция превращения метанола в формальдегид на первый взгляд представляется весьма простой. Однако более детальные исследования показали, что брутто – процесс состоит из более чем десятка индивидуальных реакций, не говоря о большом разнообразии субмолекулярных превращений.

Собственно образование формальдегида осуществляется в результате протекания параллельных реакций простого и окислительного дегидрирования метанола:

СН3ОН → СН2ОН + Н2 – 93,4 кДж/моль (1)

СН3ОН + ½ О2 → СН2О + Н2О + 147,4 кДж/моль (2)

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

СН3ОН + 3/2 О2 → СО2 + 2Н2О + 575,1 кДж/моль (3)

СН2О +1/2 О2 → НСООН + 270,4 кДж/моль (4)

НСООН + ½ О2 → СО2 + Н2О +14,5 кДж/моль (5)

НСООН → СО + Н2О – 53,7 кДж/моль (6)

СН2О → СО + Н2 + 1,9 кДж/моль (7)

2СН2О + Н2О → СН3ОН + НСООН + 122,0 кДж/моль (8)

Н2 + ½ О2 → Н2О + 241,8 кДж/моль (9)

2СН3ОН + СН2О → СН2(ОСН3)2 + Н2О + 131,0 кДж/моль (10)

СО + ½ О2 → СО2 + 283,0 кДж/моль (11)

2СО → СО2 +С +172,5 кДж/моль (12)

К перечисленным реакциям предлагается добавить следующие:

2СН2О → НСООН + 132,6 кДж/моль (12а)

НСООН + (n – 1)CH2O → НСООН)СН2О)nСН 2ОН (12а)

Наибольший вклад в побочные превращения вносят реакции (3), (4), (5) и (6).

Реакции (1) и (2) являются равновесными в термодинамическом смысле. Равновесие обоих превращений существенно сдвинуто в сторону образования продуктов реакции. Значение константы равновесия для реакции окислительного дегидрирования значительно выше, чем для простого дегидрирования. Это означает, что реакция (2) может развиваться до полного исчерпания реагента, взятого в недостатке, в данном случае кислорода. Неизрасходованный метанол может подвергаться лишь простому дегидрированию или побочным превращениям. Расчеты, проведенные на основе анализа экспериментальных данных, что для метанола, израсходованного по реакции (2), составляет, в условиях процесса на серебряном катализаторе, около 60%, а остальное – по реакции (1).

Из сопоставления уравнений (1) и (12а) можно сделать заключение о тепловом эффекте брутто-превращения метанола. Так, положительный эффект реакции (2) в полтора раза превышает по абсолютной величине отрицательный тепловой эффект для реакции (1). Подавляющее большинство побочных реакций экзотермичны. Поэтому суммарный тепловой эффект положителен. В условиях технического процесса значение ∆Q составляет 90 -110 кДж. На практике, с учетом того, что исходная смесь, попадая в реактор, нагревается более, чем на 5000 С, процесс осуществляется без отвода тепла, т.е. в условиях адиабатического режима.

Рассмотрение стехиометрии реакций (1) – (12а) показывает, что ключевые превращения протекают с увеличением объёма, а побочные – как с увеличением, так и с уменьшением объёма реакционной смеси. С учетом большого разбавления азотом, система в целом мало чувствительна к изменению давления (объёма). Термодинамические расчеты показывают, что изменение общего давления от 0,01 до 1 МПа практически не влияет на состав продуктов.

Развитие каждой из приведенных выше реакций по-своему зависит от таких факторов, как наличие катализатора, температура, фазовое состояние и т.д. Ключевые превращения (1) и (2) осуществляются на поверхности катализатора. Первым актом этих реакций является адсорбция метанола на поверхности окисленного серебра. Характерно, что на поверхности свободного неокисленного серебра метанол сорбируется лишь очень слабо, причем с ростом температуры количество поглощенного продукта уменьшается. Превращение метанола в формальдегид происходит в результате контакта молекул спирта с кислородом, хемосорбированным на атомах серебра. Иными словами, активными центрами катализатора являются поверхностные окислы серебра. Интересно, что за счет разложения (восстановления) оксидной пленки, всегда имеющейся на поверхности серебра, соприкасающегося с воздухом, превращение метанола в формальдегид в течение некоторого времени наблюдается и в отсутствии кислорода в сырье.

При температурах, характерных для производства, скорость превращения метанола в формальдегид лимитируется подводом реагентов к поверхности зерен катализатора, т.е. процесс протекает во внешне-диффузионной области. Кинетическая область протекания процесса реализуется при температуре ниже 300оС, хотя признаки превращения метанола в формальдегид наблюдается уже при 200 -240оС. Выход формальдегида при таких условиях составляет ~ 1% при конверсии метанола 1,5 – 2,0%. С повышением температуры до 290оС выход формальдегида и конверсия метанола возрастают, но не превышают соответственно 3,6 и 4,6% мол. Содержание в абгазах диоксида углерода увеличивается, а проскок кислорода снижается. Отсутствие в газообразных продуктах оксида углерода, а также незначительные количества водорода (менее 1%) заставляют предполагать, что реакция протекает по чисто окислительному механизму (без простого дегидрирования). Скорость реакции в этой области зависит от объёмной скорости потока (пропорциональна количеству загруженного катализатора). Размер зерен контакта на скорость реакции не оказывает воздействия. При температурах выше 290 – 300оС реакция смещается в так называемую переходную область. Внешне это проявляется в нестабильности протекания реакции: температура самопроизвольно колеблется, затруднено управление процессом. При температуре около 300оС происходит «зажигание» катализатора, т.е. переход от изотермического режима к адиабатическому.

При температурах выше 370 -4000С процесс переходит в область внешней диффузии. Протекание процесса в диффузионной области обусловливает значительную разность концентраций реагентов и продуктов реакции на поверхности серебра и в потоке. Само химическое взаимодействие между молекулами метанола и кислорода происходит очень быстро и разогрев катализатора настолько велик, что он оказывается достаточным для поддержания высокой температуры реакции. Конверсия кислорода в области внешней диффузии резко возрастает и при повышенных температурах близка к полной.

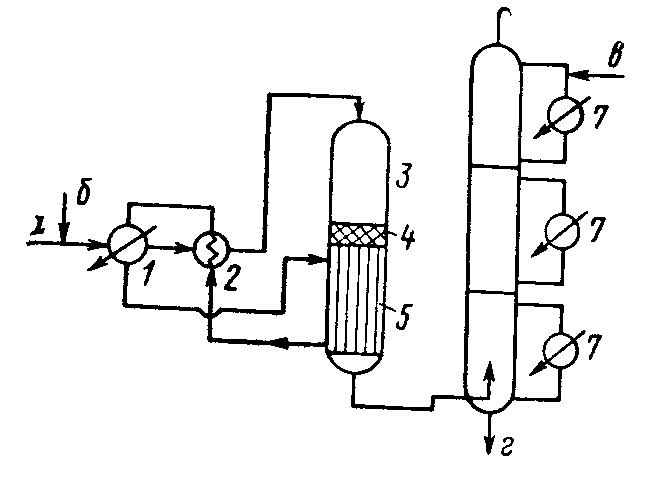
Сопоставление приведенных фактов позволяет выявить преимущества проведения реакции в диффузионной области с практической точки зрения. Так, с переходом во внешнедиффузионную область резко возрастает активность и селективность катализатора, что приводит к значительному повышению производительности катализатора (на 1,5-2,0 порядка), кроме того, исключается необходимость подвода тепла извне для поддержания температуры в реакторе и т.д. С повышением температуры конверсии метанола монотонно возрастает. Селективность образования формальдегида практически постоянна при увеличении температуры от 400 до 7000С, а с дальнейшим ростом её резко снижается. В соответствии с этим выход водорода и оксидов углерода с увеличением температуры растет.

В качестве разбавителя помимо абгазов, рекомендуется применять азот, аргон, гелий млм диоксид углерода. Во избежание вредного воздействия оксида углерода на катализатор предлагается обрабатывать отходящие газы соединениями основного характера либо окисляющими агентами, либо просто предварительно дожигать оксид углерода в токе воздуха.

Известно, что добавление к исходному метанолу воды, помимо уменьшения взрывоопасности процесса, благоприятно сказывается на таких показателях, как селективность, стабильность работы катализатора и т.д.

Скорость окислительной конверсии метанола как гетерогенно-каталитической реакции, протекающей во внешнедиффузионной области, не зависит от объёмной скорости подачи метанола (при уменьшении объёмной скорости несколько возрастает лишь доля побочных превращений, протекающих в свободном пространстве). Роль временного параметра в реакциях рассматриваемого типа играет линейная скорость потока, рассчитываемая как отношение парогазовой смеси (метанол, вода, воздух), прошедшего за единицу времени, к площади сечения реактора. Чем выше линейная скорость, тем больше количество метанола (и кислорода) соприкасается за единицу времени с поверхностью катализатора и, следовательно, подвергается превращению, что позволяет говорить о повышении коэффициента использования поверхности катализатора. Лишь при предельно низких линейных скоростях конверсия метанола возрастает. Обычно это происходит из-за резкого увеличения вклада побочных реакций, т.е. падает селективность образования формальдегида. Отмеченные зависимости наглядно видны в том случае, когда вместо линейной скорости потока в качестве аргумента принимают пропорциональную ей величину, называемую нагрузкой по метанолу, и выражают массой последнего, которая подается на единицу сечения реактора в единицу времени. В промышленных аппаратах линейная скорость поддерживается на уровне 0,7 – 1,5 м/с, что соответствует объёмной скорости по жидкому сырью 24-33 ч-1.

С вопросом о нагрузке катализатора по сечению тесно связана задача выбора оптимальной высоты слоя. Учитывая совокупность имеющихся наблюдений, следует заключить, что для каждой нагрузки существует своя минимальная высота, при которой весь слой находится при рассчитанной (заданной) рабочей температуре(650-7000С), а показатели процесса(конверсия, селективность) – на максимальном уровне. Дальнейшее увеличение высоты слоя при той же нагрузке практически не приводит к улучшению показателей. Наоборот, уменьшение нагрузки позволяет соответственно уменьшить высоту слоя. Для производственных схем высота слоя трегерного серебряного катализатора меняется в пределах от 6-8 до 13-14 см. [2]

****

*Рисунок 1. технологическая схема производства формальдегида окислительной конверсией метанола на серебрянном катализаторе*

На схеме производства формальдегида на катализаторе серебро на носителе метанол, содержащий 20-25% воды, поступает в испаритель 1, где испаряется в токе воздуха. Паровоздушная смесь перегревается до 1100С в теплообменнике 2 и подается в верхнюю часть реактора 3. При пуске системы слой катализатора в реакторе разогревается до 250-3000С с помощью специальных электроподогревателей, а после «зажигания» слоя (для контроля за этим явлением в некоторых реакторах установлено смотровое окошко) температура катализатора поддерживается на заданном уровне за счет тепла реакции. Пройдя с высокой скоростью через слой катализатора, реакционная смесь охлаждается в подконтактном холодильнике 5, выполненном как одно целое с реактором. Далее газообразные продукты реакции поступают в абсорбер 6, где из них извлекают формальдегид и непрореагировавший метанол. Абсорбер, представляющий собой тарельчатую колонну, разделён на три секции. Нижняя секция орошается формалином, средняя – раствором, содержащим 15-20% формальдегида, а верхняя – чистой водой. Из низа абсорбера выходит товарный формалин. В случае необходимости формалин подвергают обезметаноливанию.

Часть промышленных установок работает под умеренным вакуумом, что улучшает экологическую обстановку на производстве. Однако большинство технологических линий эксплуатируется при небольшом избыточном давлении. [2]

### 5.1.2.Получение формальдегида на оксидных катализаторах

Наибольшее распространение в качестве катализатора получила смесь оксидов железа и молибдена МоО3 с атомным соотношением молибдена к железу от 1,7 до 2,5. Готовят катализатор соосаждением подходящей соли железа, например хлорида или нитрата, с молибдатом аммония. При нагревании и прокалке исходная смесь превращается в твердый раствор оксида молибдена в молибдате железа. Атомы молибдена находятся внутри кислородных тетраэдров и октаэдров.

В основе превращения метанола на оксидном контакте, как и на серебре, лежит реакция окислительного гидрирования метанола. По существу единственной побочной реакцией данного процесса является дальнейшее окисление образовавшегося формальдегида.

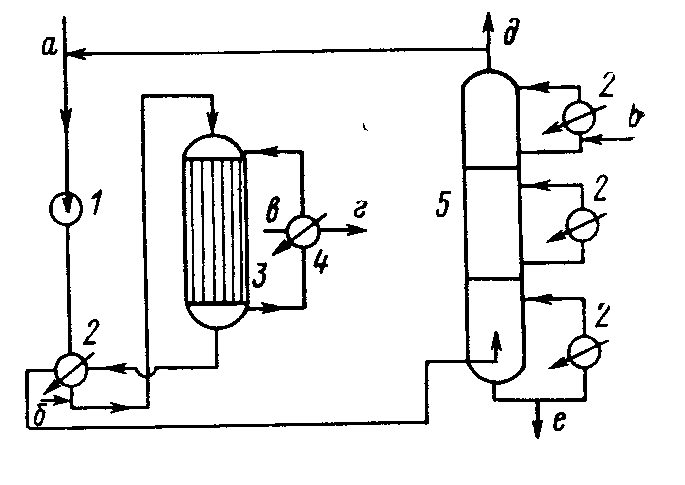
Лимитирующая стадия как основной, так и побочной реакции – взаимодействие метанола с поверхностным кислородом. Образующаяся вода оказывает тормозящее действие на обе реакции. Кроме того, метанол тормозит окисление формальдегида до оксида углерода и воды.

Окисные катализаторы значительно менее чувствительны к примесям, чем серебряный и его аналоги.

Реакцию необходимо проводить в избытке кислорода, поскольку в противном случае под действием метанола и формальдегида катализатор быстро восстановится. Из этого, с учетом пределов взрываемости реакционных смесей, следует важнейшая особенность получения формальдегида на оксидных контактах: реакцию проводят при соотношении реагентов и воздуха ниже нижнего предела взрываемости, а именно, при содержании метанола в исходной смеси не выше 7-8%. Экспериментально было доказано, что при температуре выше 4000С катализатор теряет активность из-за уноса сравнительно летучих продуктов оксидов молибдена. Кроме того, при превышении этого предела становятся ощутимыми потери формальдегида из-за термического распада. С учетом этих соотношений, рабочая температура процесса поддерживается на уровне 350-3900С. Стабильность катализатора можно повысить путем применения различных добавок, например соединений хрома.

За счет проведения процесса в кинетической области для основной реакции и высокой селективности оксидного контакта конверсия метанола может быть доведена до 98-99%, при мольном выходе формальдегида на пропущенное сырьё 95-96%.

Применение оксидного катализатора позволяет получать формалина с содержанием метанола не выше 0,6% и, что весьма важно, с крайне низким содержанием муравьиной кислоты (менее 0,02%). [2]

****

*Рисунок 2. Технологическая схема производства формальдегида на оксидных катализаторах.*

Очищенный воздух с помощью воздуходувки подается в теплообменник 2, где нагревается за счет тепла контактных газов. В трубопровод после теплообменника впрыскивается метанол. Нагретая до 1800С спиртовоздушная смесь, содержащая 6-7% (по массе) метанола, поступает в верхнюю часть реактора 3. Температура внутри трубок с катализатором составляет 360-3800С, а в межтрубном пространстве 250-2900С. Термостатирование реактора осуществляется с помощью нагретого теплоносителя (хладагента). Срок службы оксидного катализатора составляет коло полутора лет, причем производительность 1 кг катализатора превышает 20 т 37%-ного раствора формальдегида. Избыточное тепло реакции используется в теплообменнике 4 для получения вторичного пара. Контактный газ, охлажденный до 1400С, из реактора направляется в нижнюю часть скруббера 5. Примерно одна треть газов после абсорберов поступает на факел, а оставшееся количество подается в рецикл. Из нижней части абсорбера выводится 37% формалин. [2]

### 5.1.3.Преимущества и недостатки обоих катализаторов

Можно заключить, что применение технологии с оксидным катализатором заслуживает некоторого предпочтения в случаях, когда требуемая производительность по формальдегиду невелика (не более 8-10 тыс. т/год), причем формалин может «с ходу» перерабатывать на месте. Этот метод полезен также, когда на готовый продукт накладываются жесткие ограничения по содержанию муравьиной кислоты. Для создания крупных производств, в том числе рассчитанных на продажу формалина на экспорт, определенного предпочтения заслуживает процесс на серебре.

Сопоставляя достоинства и недостатки обоих методов, естественно предположить, что первые можно объединить, а вторые, в известной мере уменьшить, если вначале пропустить метанол через серебряный, а затем через оксидный контакт. На первой секции предлагалось поместить кристаллическое серебро, а на второй (по ходу сырья) – оксидный железомолибденовый катализатор. Поскольку реакция на серебряном катализаторе проводится в недостатке, а на оксидном – в избытке кислорода, к смеси газообразных продуктов, выходящей из секции, добавляется расчетное количество воздуха. Суммарная мольная конверсия метанола после обеих секций составляет 99,1%, при мольной селективности образования формальдегида 90,5%.

Комбинированная система из трегерного серебряного и оксидного железомолибденового катализатора обеспечивает практически полную конверсию метанола при мольной селективности около 90%. Содержание формальдегида в контактном газе составляет 17-20%, что приближается к соответствующему значению для односекционного реактора с серебром (21-23%) и значительно превышает этот показатель для односекционного реактора с оксидным контактом (6-8%). Однако практическая реализация комбинированного катализатора встречает ряд трудностей. Так перепад температур между секциями достигает 4000С и более, что сложно реализовать в одном блоке. Обращает на себя внимание большая разница в объёмах катализатора на первой м второй секциях (почти в 25 раз). При добавлении воздуха и смеси газообразных продуктов из первой секции необходимо перейти через область взрывных концентраций и т.д. [2]

# 6.ВЛИЯНИЕ НА ЖИВЫЕ ОРГАНИЗМЫ

Формальдегид – раздражающий газ, обладающий общей ядовитостью. Он оказывает общетоксическое действие. Вызывает поражение ЦНС, легких, печени, почек, органов зрения. Возможно кожно-резорбтивное действие. Формальдегид обладает аллергенным, мутагенным, сенсибилизирующим, канцерогенным действием.

Предполагается, что основным путем поступления формальдегида в организм является ингаляционный. Курение – дополнительный источник. Поступление с водой – пренебрежимо мало. Опасен при попадании на кожу, слизистые, при вдыхании.

Формальдегид официально назван канцерогеном. Основной путь поступления формальдегида в организм – ингаляционный. Класс опасности вещества – 2.

Формальдегид не очень популярен в интернете (всего около 765 тыс. страниц, выдает «Яндекс» по данному запросу), но в жизни, к сожалению, довольно часто встречается.

Формальдегид широко применяется в производстве: в медицинской, химической и лесной промышленности, и без него многие предприятия просто бы остановились, со всеми вытекающими последствиями. То есть формальдегид кормит сотни тысяч людей!

Применяют формальдегид при изготовлении пластмасс, а основная часть формальдегида идет на изготовление ДСП и других древесностружечных материалов. В них феноло-формальдегидная смола составляет 6-18% от массы стружек. Такой состав значительно удешевляет такую мебель, и делает ее более доступной для каждого.

Но, что мы получаем взамен, съэкономив на цене?

А в нагрузку к мебели, сделанной из таких материалов, мы получаем довольно приличную бочку с феноло-формальдегидной смолой, которая постоянно выделяет этот самый газ - формальдегид.

Что же такое формальдегид? Добро или зло? Какое влияние формальдегида на человека. В большинстве квартир уровень формальдегида достаточно велик, чтобы его замерить. С учетом того, что ПДК формальдегида очень низок 0,5 мг/м³, этот фактор не может не беспокоить. Только мебель для кухни или ванной потенциально может серьезно поднять уровень формальдегида в жилом помещении до 0,001 мг/м³ и выше, особенно, когда она новая.

МДФ - самый серьезный источник формальдегида, найденный в жилых помещениях. Мебель, изготовленная из фанеры и натурального дерева (массива) или полностью из массива, тоже может быть источником формальдегида. В данном случае им становится лакокрасочные и прочие материалы, которыми обработали мебель, содержащие формальдегид, особенно в течение первых месяцев после применения.

Выделение формальдегида, а значит и его концентрация в помещении, зависит от температуры воздуха, и максимальна она, при теплых, влажных условиях, особенно в закрытых непроветриваемых помещениях.

Выделяться формальдегид из исходных материалов (например из ДСП, из которого сделана мебель) не прекратится полностью никогда!

1. Чем опасны небольшие концентрации формальдегида?

Симптомы хронического отравления формальдегидом (то есть когда в помещении постоянно присутствует довольно высокая концентрация формальдегида) - бледность, упадок сил, бессознательное состояние, депрессия, затрудненное дыхание, головная боль, не редко судороги по ночам.

2. Какое воздействие на организм человека при долгосрочном воздействии?

негативно воздействует на генетический материал, репродуктивные органы, дыхательные пути, глаза, кожный покров. Оказывает сильное действие на центральную нервную систему.

3. Что может случиться при вдыхании больших концентраций формальдегида?

При вдыхании больших концентраций формальдегида может наступить внезапная смерть в результате отека и спазма голосовой щели.

4. При какой концентрации формальдегид в жилых помещениях будет безопасным?

Таких данных нет, и опасность формальдегида для конкретного человека зависит от состояния защитных сил организма человека. Но, чем ниже концентрация формальдегида, тем меньше риск негативных последствий для здоровья.

# 7.ПРОМЫШЛЕННЫЕ СИНТЕЗЫ НА ОСНОВЕ ФОРМАЛЬДЕГИДА

## 7.1.Производство полимерных материалов

Производство полимеризационных и поликонденсационных продуктов бесспорно является наиболее важным направлением использования формальдегида. Традиционно одним из наиболее массовых потребителей формальдегида является производство пластических масс и смол. Различают следующие типы этих материалов на основе формальдегида: фенолоформальдегидные (продукт конденсации с фенолом), амидоформальдегидные (конденсация с карбамидом или меламином); полиформальдегид и т.д.

### 7.1.1Фенолоформальдегидные смолы

Получение фенолоформальдегидных смол и пластмасс на их основе относится к числу старейших производств этого рода. Смолы использовались для получения клеев и лаков, а также литых изделий. В 20-х – 30-х годах фенолоформальдегидные смолы и фенопласты получили широкое распространение в самых разных отраслях производства большинства развитых стран- лакокрасочной, строительной, электротехнической и других отраслях.

Фенолоформальдегидный смолы делятся на две группы: термопластичные (новолачные) и термореактивные (резольные). К первой группе относятся смолы, которые после термообработки остаются пластичными и растворимыми в полярных растворителях. Смолы второй группы при нагревании теряют пластичность и превращаются в твердый полимер.

Взаимодействие фенола с формальдегидом относится к числу реакций, протекающих под влиянием как кислотных, так и щелочных катализаторов, а также спонтанно (при нагревании). На первой стадии происходит присоединение молекул формальдегида к молекуле фенола с образованием гидрооксибензилового спирта. Присоединение осуществляется преимущественно в положение о- и п-:



Монометилфенолы далее реагируют с фенолом с получением дигидроксидифенилметанов, различающихся положением гидроксильных групп, например:



Именно дигидроксидиенилметан является исходным звеном для последующего образования молекул полимерной смолы новолачного типа. Естественно предполагать, что реакция осуществляется между дигидроксидифенилметаном и метилфенолом:





В отличии от этого резольные смолы синтезируют в основной среде, причем в небольшом избытке берется формальдегид(6:7).

Первичный продукт взаимодействия, как и в случае получения смол новолачного типа,- метилолфенолы, однако доля ди- и триметилолфенолов значительно выше:



Для придания резольной смоле твердопластических свойств и инертности по отношению к реагентам и растворителям к смоле добавляют некоторые химикаты (уротропин, оксиды кальция и магния, кислоты и т.д.), причем полученную смесь нагревают до 150-180°С. В ходе этой операции, называемой отверждением, смола выделяет дополнительные количества воды, а также формальдегида. Полученный продукт (резит) имеет сложную пространственную структуру, фрагмент которой может быть представлен в виде:

Технология получения большинства смол сравнительно проста. По непрерывной технологии (рис.1) сырье - фенол, формалин и часть катализатора – соляной кислоты – смешиваются и подаются в верхнюю часть колонны 1, оборудованной вертикальным перемешивающим валом. Оставшаяся часть катализатора дозируется во вторую, третью, и четвертую секции. В рубашки каждой секции подается водяной пар. Реакция проводится при кипении смеси, под атмосферным давлением. Выходящие из верха колонны пары конденсируются и возвращаюся на синтез. Из низа колонны непрерывно выводится смольно- водная эмуссия, которая направляется в отстойник 2.надсмольная вода из отстойника направляется на извлечение растворенных компонентов и, далее, в сток. Жидкая смола из отстойника насосом 3 подается в сушильный аппарат-теплообменник 4, в межтрубное пространство которого подается пар. Нагретая подсушенная смола и пары летучих веществ подаются в смолоприемник-усреднитель 5. Пары из 5, после конденсации возвращаются в колонну 1, а смола поступает на барабан 6, орошаемый и охлаждаемый изнутри водой. На барабане смола измельчается, после чего дополнительно охлаждается на транспортере 7

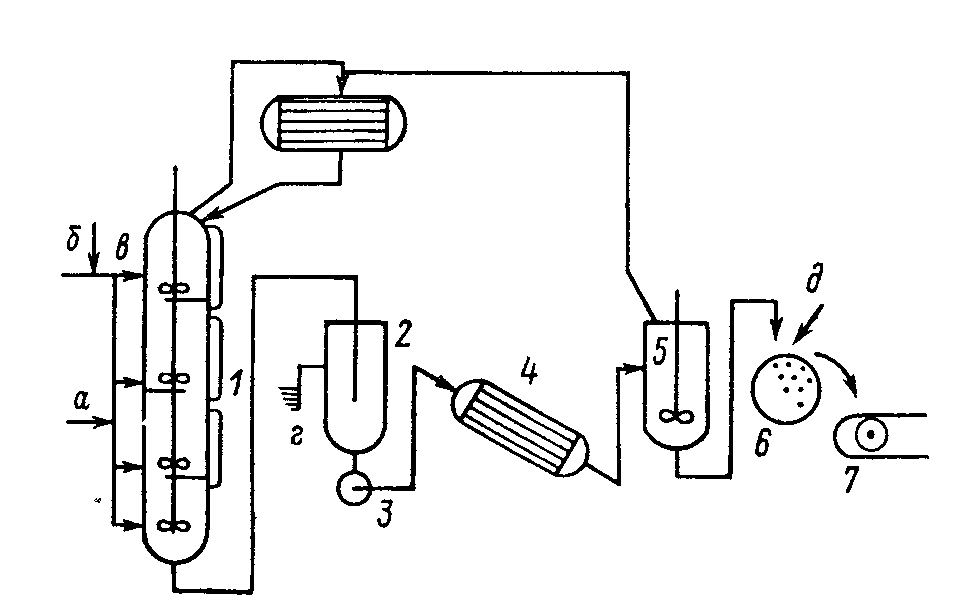
.

Рисунок 3. принципиальная технологическая схема получения новолачной смолы.

### 7.1.2.Амидоформальдегидные смолы

Для получения смол и пластмасс наибольшее значение приобрели реакции формальдегида с карбамидом и меламином, в результате которых получают амидоформальдегидные смолы. Эти смолы в неотвержденном состоянии используются для пропитки строительных материалов, приготовления лаков, красок, а в отвержденном состоянии для получения аминопластов, пенопластов и т.д.

Важным промежуточным продуктом является продукт взаимодействия формальдегда с аммиаком- гексаметилентетрамин (уротропин).

### 7.1.2.1.Мочевиноформальдегидные смолы

В нейтральной или щелочной среде первый этап реакции- нуклеофильное присоединение свободной электронной пары атома азота к карбонильному центру молекул формальдегида. При повторении этого акта получают триметилентетрамочевину:



Для придания заданных товарных качеств смолы модифицируют одно- и многоатомными спиртами, фурфуролом, фенолом и т.д.

### 7.1.2.2.Меламиноформальдегидные смолы

конденсация метилолмеламинов происходит как в нейтральной среде, так и при добавлении веществ кислой или основной природы. По сравнению со смолами на основе мочевины, продукты взаимодействия формальдегида и меламина обладают более высовой водо- и теплостойкостью, твердостью и блеском.



### 7.1.3.Полиформальдегид

Основным элементом пластических материалов на основе формальдегида являются неразветвленные линейные полиметиленовые структуры:



Различают две основных модификации полиформальдегида: гомополимер и сополимер. Оба типа представляют собой термопластичный материал, обладающий высокой механической прочностью, химической инертностью, низким водопоглощением и т.д.[2]

## 7.2.Производство многоатомных спиртов

В настоящее время, формальдегид занимает монопольное положение и не может быть заменен лишь в области производства гликолей и многоатомных спиртов неостроения.

Такие спирты применяют при получении полиэфирных волокон  
, пластификаторов, высококачественных смазочных материалов, смол, ВВ и т.д.

Технология получения основывается на конденсации формальдегида с каким-либо другим простейшим алифатическим альдегидом:



# 8.НЕКОТОРЫЕ ПРОДУКТЫ, ПОЛУЧАЕМЫЕ ИЗ ФОРМАЛЬДЕГИДА

1.*Фенолоформальдегидные смолы*. Отвержденные фенолоформальдегидные смолы обладают хорошими электроизоляционными и механическими свойствами. Применяются в производстве фенопластов, клеев, лакокрасочных материалов, герметиков.

2. *Триоксан* И2С( )0 — бесцветное кристаллич. вещество с характерным запахом; нек-рые свойства ого приведены в таблице. С водой триоксан образует азоотропную смесь, кипящую при 91 °С (содержание триоксана 70%); хорошо растворим во многих органич. соединениях и сам используется как растворитель. Дипольный момент в бензоле 2,18Z) (iD = 3,33364X ХЮ"И к-л); диэлектрич. проницаемость 3,2 (20 СС) и 8,0 (70 °С). Триоксан устойчив во всех агрегатных состояниях, а также к действию щелочей; гидролизуется под действием минеральных к-т. Триоксан, содержащий менее 1% воды, спонтанно полимеризуется при плавлении и кристаллизации. Ингибиторы полимеризации — амины.

3. *Параформ* - продукт полимеризации формальдегида и содержит его не менее 95 %. Это белый, рыхлый порошок с запахом формальдегида. При нагревании легко переходит в газообразное состояние. Параформ является горючим веществом. Пыль его с воздухом образует взрывоопасные смеси. Нижний предел взрываемости 50-55 г/м3. Температура вспышки 93°С. Параформ - одно из лучших дезинфицирующих средств, пригодных для дезинфекции как при неспорообразующей, так и при споровой микрофлоре, вирусах и грибах. Для дезинфекции животноводческих помещений применяют 1-4 % растворы по формальдегиду. Растворы из порошкообразного формальдегида готовят как обычно. Для получения раствора 1 % концентрации берут 1 часть сухого параформа и 99 частей воды. Параформальдегид 4 % концентрации и выше трудно растворим в воде комнатной температуры и хорошо растворяется при нагревании воды до 50-60°С, что необходимо иметь в виду во время приготовления растворов.

4. *Неопентилгликоль* является полиолом широкого спектра применения. Неопентилгликоль используется для производства полиэфирных смол ( сатурированных и несатурированных), различных эфиров, смазочных материалов. Неопентилгликоль является основным связующим в производстве смягчителей пенополиуретана и эластомеров, используется в химических добавках к высококачественным смазочным материалам, в порошковых и водоэмульсионных красках. Также неопентилгликоль -это эффективный растворитель, что позволяет использовать его при диссоциации ароматических и нафтеновых углеводородов. Произведенные на основе неопентилгликоля полиэфирные смолы отличаются повышенной устойчивостью к нагреванию, воздействию ультрафиолета, кислот.

Продукты неопентилгликоля нашли широкое применение в лакокрасочной промышленности, производстве удобрений, пластмасс, а также во многих других сферах деятельности человека

5.*Пентаэритри́т* (2,2-бис(гидроксиметил)пропан-1,3-диол) C(CH2OH)4 — четырёхатомный спирт. Белый кристаллический порошок. Пентаэритрит применяется в производстве алкидных смол, пентафталевых лаков и эмалей, термостабилизаторов, взрывчатого вещества тетранитропентаэритрита

6*.Гексаметилентетрамин* ((CH2)6N4, или C6H12N4), (уротропин, гексамин, англ.: Methenamine (INN), 1,3,5,7-tetraazaadamantane, hexamethylenetetramine или hexametylenetetramine). Применяется в медицине под международным непатентованным наименованием . Впервые получен российским химиком А. М. Бутлеровым в 1859 году[1]. Образуется при взаимодействии аммиака (3.5 моль) с формальдегидом (6 моль). Белое кристаллическое вещество, сублимируется при 270 °C. Легко растворим в воде, спирте, растворим в хлороформе, мало растворим в эфире.

# ЛИТЕРАТУРА

1. Уокер Дж. Ф., Формальдегид.-Госхимиздат,1957г.
2. Огородников С.К., Формальдегид.- Л.:Химия, 1984. – 280 с., ил.
3. Материалы с сайта http://www.bestreferat.ru/ и <http://ru.wikipedia.org/wiki/E240>
4. Зонис С.А., Справочник химика, том 2, изд. Химия, 1971г,- 1168 с.