

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ

федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»

Институт химии и инженерной экологии

(наименование института полностью)

Кафедра «Химия, химические процессы и технологии»

(наименование кафедры)

18.03.01 Химическая технология

(код и наименование направления подготовки, специальности)

Химическая технология органических веществ

(направленность (профиль)/специализация)

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

на тему «Оптимизация процесса синтеза диметилдиоксана на ООО
«СИБУР Тольятти»

Студент

Е. А. Беспалов

(И.О.Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

доцент, к.х.н., Ю.Н.Орлов

(И.О.Фамилия)

(личная подпись)

Допустить к защите

Заведующий кафедрой д.х.н., профессор Г.И. Остапенко

(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

(личная подпись)

«__» _____ 2019 г.

Тольятти 2019

АННОТАЦИЯ

Выпускная квалификационная работа 42 с., 11 рисунков, 18 таблиц, использовано 30 источников, 5 л. графического материала.

СИНТЕЗ ДМД, 4,4-ДИМЕТИЛДИОКСАН, ПРОИЗВОДСТВО ИЗОПРЕНА, ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА, ПАВ, ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА, ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ

Цель работы: модернизация промышленного процесса стадии синтеза диметилдиоксана производства изопрена на производственной площадке ООО «СИБУР Тольятти».

Графическая часть работы выполнена на 5 листах и включает в себя технологическую схему процесса синтеза ДМД, реактор синтеза ДМД, таблицу материального баланса, химизм процесса, характеристики ПАВ в процессе синтеза ДМД.

Пояснительная записка включает в себя три раздела.

В теоретической части рассмотрены физико-химические основы процесса получения ДМД, химизм, механизм, требования к сырью процесса.

В технологической части проведен анализ существующей технологии получения ДМД. Описаны возможности интенсификации производства. Выбран способ модернизации установки.

В расчетной части приведены расчеты материального и теплового балансов для существующей и модернизированной установок.

Выпускная квалификационная работа выполнена в текстовом редакторе Microsoft Word 7.0 и представлена на электронном носителе.

Содержание

Введение	3
1 ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	4
1.1 Физико-химические основы процесса	5
1.2 Характеристика сырья и продуктов	9
2 ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	10
2.1 Описание технологической схемы ООО «СИБУР Тольятти»	10
2.2 Аналитический контроль производства	12
2.3 Выбор способа модернизации процесса синтеза ДМД	13
2.3.1 Применение ПАВ в процессе конденсации	13
2.3.2 Применение углеродистых нанотрубок	21
3 РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ	23
3.1 Материальный баланс существующей установки	25
3.2 Энергетический баланс существующей установки	28
3.3 Материальный баланс модернизированной установки	33
3.4 Энергетический баланс модернизированной установки	38
Заключение	41
Список использованной литературы	42

Введение

На сегодняшний день спрос на синтетические каучуки стабильно растет вместе с их себестоимостью, которая на 70% состоит из стоимости исходного сырья.

Изопрен наряду с бутадиеном является основным сырьем процесса синтеза синтетических каучуков. Потребность в изопрене за последний год выросла на 7% в связи с развитием внутреннего рынка потребления изопреновых каучуков.

Существует несколько способов промышленного получения изопрена. Основными из них являются: синтез из изобутилена и формальдегида через диметилдиоксан, а также дегидрирование изопентана и изоамиленов, успешно реализованные на ОАО «Нижекамскнефтехим», ЗАО «Синтезкаучук» (г. Стерлитамак) и ООО «СИБУР Тольятти».

Целью бакалаврской работы является модернизация промышленного процесса стадии синтеза диметилдиоксана производства изопрена на производственной площадке ООО «СИБУР Тольятти».

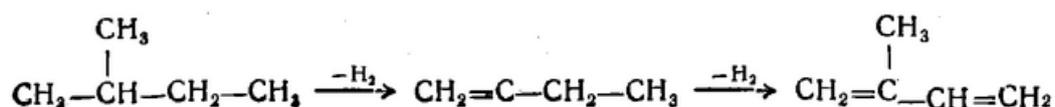
Задачи курсовой работы:

1. Изучить физико-химические основы процесса синтеза диметилдиоксана;
2. Проанализировать технологию получения диметилдиоксана, реализованную на предприятии ООО «СИБУР Тольятти»;
3. Выбрать способ модернизации процесса;
4. Произвести расчеты для оценки эффективности предлагаемого метода.

1 ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

В промышленности наибольшее распространение получили следующие технологии синтеза изопрена [1]:

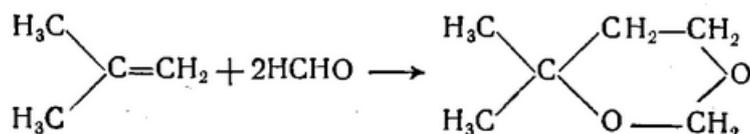
1) Дегидрирование изопентана, протекающее в две стадии. На первой стадии изопентан дегидрируется в бутилены, на второй – бутилены дегидрируются в изопрен:



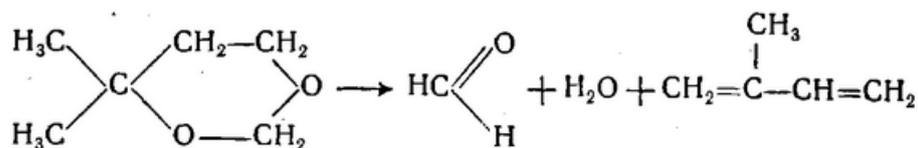
Достоинством метода является дешевизна исходного сырья.

Недостатком – повышенный расход сырья, сложность технологической схемы, в том числе стадии очистки получаемого продукта от содержащихся в нем примесей [2].

2) Получение на основе изобутилена и формальдегида, также осуществляемое в две стадии, первой из которых является конденсация исходных веществ с образованием 4,4-диметилдиоксана (ДМД):



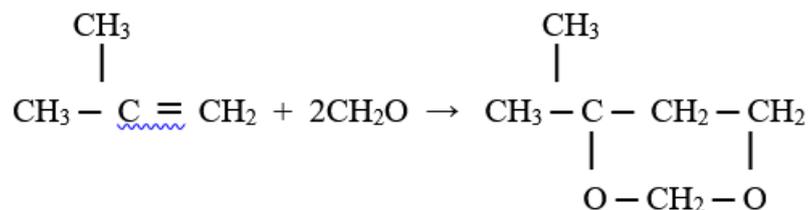
Вторая стадия – получение целевого продукта разложением ДМД после стадии предварительной отмывки ДМД от воды и формалина:



Одним из достоинств такого метода является низкие капитальные затраты на стадию очистки мономера [3].

1.1 Физико-химические основы процесса синтеза ДМД

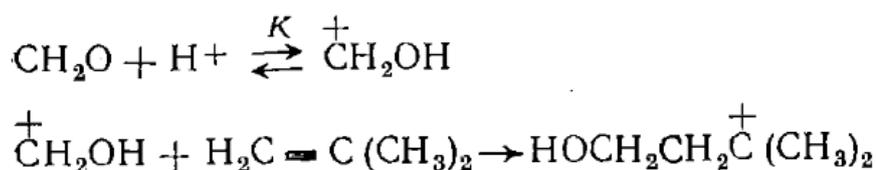
Основной реакцией процесса является реакция Принса, заключающаяся во взаимодействии олефина (изобутилена) и альдегида (формальдегида) с образованием 4,4-диметилдиоксана-1,3:



Данная реакция сопровождается выделением тепла, около 70 кДж/моль ДМД.

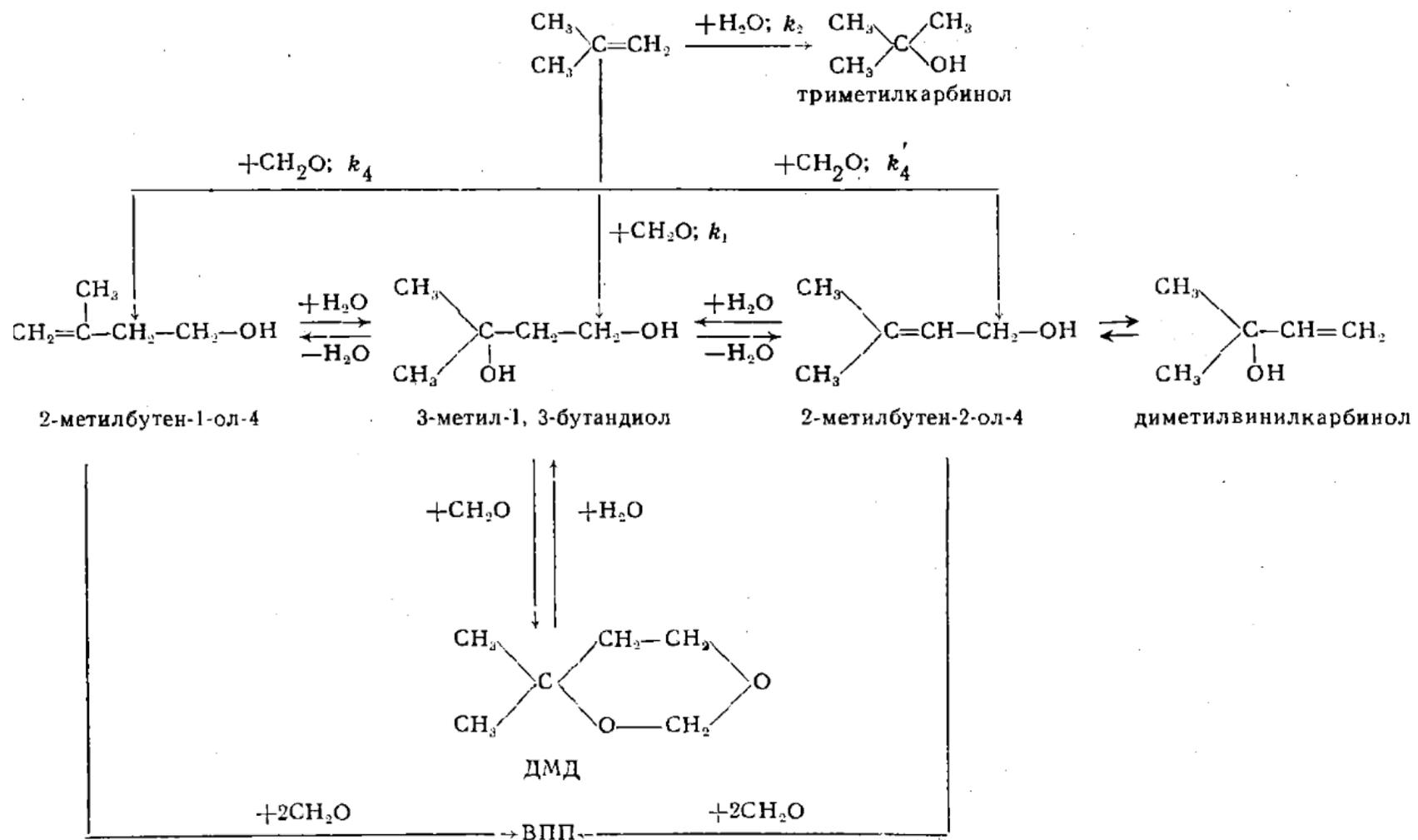
Катализатором процесса выступает ион водорода, следовательно, процесс можно отнести к реакциям кислотного катализа, что в свою очередь определяет зависимость скорости процесса от кислотности.

Катализатор процесса – протон – вступает в реакцию с кислородом карбонильной группы, тем самым образуя карбокатион, который в дальнейшем вступает в реакцию нуклеофильного замещения с изобутиленом:



где K – константа равновесия протонизации: $K=10^5$ л/моль при концентрации серной кислоты 1-10% (масс.) и температуре 70°C.

Основные химические превращения, протекающие в процессе синтеза ДМД, представлены на рис.1.



ВПП – высококипящие побочные продукты

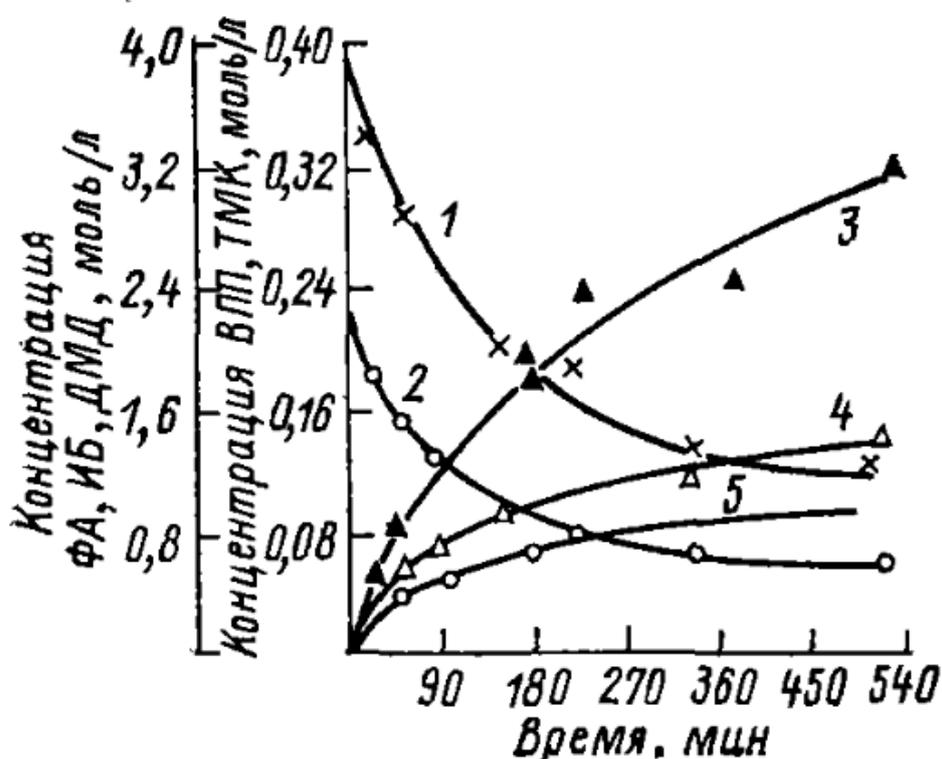
Рисунок 1 - Образование целевого и побочных продуктов процесса синтеза ДМД

Лимитирующей стадией процесса является образование вторичного карбкатиона. При этом скорость реакции описывается следующим выражением:

$$R = - \frac{d [\text{изо-C}_4\text{H}_8]}{dt} = - \frac{1}{2} \frac{d [\text{CH}_2\text{O}]}{dt} = k [\text{CH}_2\text{OH}^+] [\text{изо-C}_4\text{H}_8]$$

где k – истинная константа скорости. [4]

Зависимость концентрации исходных веществ и целевого продукта в реакционной смеси от времени контакта представлена на рис. 2.



1- CH_2O ; 2 – $\text{изо-C}_4\text{H}_8$; 3 – триметилкарбинол; 4 – сумма ДМД и 3-метил-1,3-бутандиол; 5 – смесь ВПП

Рисунок 2 – Кинетические кривые основных компонентов реакции

На рис. 3 представлена зависимость выхода ВПП от соотношения исходных компонентов.

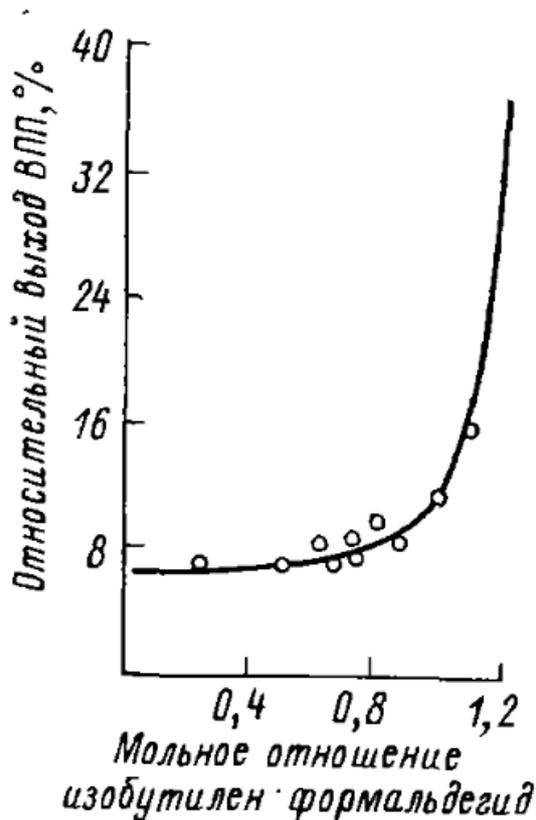


Рисунок 3 – Зависимость относительного выхода ВПП от мольного отношения изобутилен: формальдегид

Процесс протекает при температуре 85-95°C под давлением, обеспечивающем жидкофазное протекание процесса – 1,8-2,0 МПа. В качестве катализаторов процесса используются протонные кислоты, в частности на производстве ООО «СИБУР Тольятти» в качестве катализатора синтеза ДМД используется смесь щавелевой и ортофосфорной кислот.

Конверсия обоих реагентов за проход составляет 75-85%. Мольная селективность синтеза ДМД по изобутилену составляет около 70%, т.к. около 10% изобутилена превращается в триметилкарбинол. Селективность по формальдегиду – 80%. Количество ВПП на 100 кг ДМД составляет около 20 кг [5-8].

Реакционная смесь из реактора синтеза ДМД разделяется на масляный слой, содержащий углеводороды ДМД, триметилкарбинол (ТМК), другие органические соединения, и нижний водный слой, который содержит не

прореагировавший формальдегид, смесь кислот и растворённые в воде продукты реакций [9-10].

1.2 Характеристика сырья и продуктов процесса

Характеристики сырья процесса представлены в табл. 1.

Таблица 1 - Характеристика сырья процесса синтеза ДМД

№ п/ п	Наименование сырья, материалов, полупродуктов	Регламентируемые показатели		
1	2	3		
1.	Изобутан-изобутиленовая фракция	Состав, % масс: - легколетучие углеводороды до С3 включительно, не более - изобутилен, не менее - н-бутилены, не более - бутadiен-1,3, не более - углеводороды С5 и выше, не более - массовая доля воды, % - массовая доля общей серы, %, не более	Высший сорт 0,5 47,0 1,0 0,1 отсутствие отсутствие 0,007	Первый сорт 3,0 40,0 4,0 0,3 0,3 отсутствие 0,007
2.	Фракция изобутан-изобутиленовая	1. Внешний вид 2. Углеводородный состав, % масс - сумма С3, не более - сумма бутиленов, не более - бутан, не более - изобутилен, не менее - сумма углеводородов С5 и выше, не более - содержание сероводорода и меркаптановой серы (по массе) - Содержание свободной воды		Бесцветная прозрачная жидкость 0,5 1,0 2,0 40,0 0,1 отсутствие отсутствие
3.	Формалин обезметанолённый	1. Массовая доля формальдегида 2. Массовая доля метанола		не нормируется не нормируется

2 ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

2.1 Описание технологической схемы

Реакция конденсации изобутилена с формальдегидом (синтез диметилдиоксана) происходит при контакте двух взаимонерастворимых фаз: водной, содержащей формальдегид с каталитическими кислотами (формальдегидная шихта), и углеводородной, содержащей изобутан-изобутиленовую фракцию.

Синтез ДМД проводится при температуре $90 \div 100$ °С, под давлением $17,0 \div 22,0$ кгс/см², обеспечивающим жидкое состояние изобутилена и изобутана (рис. 4).

Массовое соотношение формальдегида к изобутилену при синтезе ДМД выдерживается в пределах $1,0 \div 1,15$ (мольное $0,94 \div 1,08$).

Реакция конденсации изобутилена с формальдегидом является экзотермической, т.е. протекает с выделением тепла – 15 ккал/моль ДМД.

Синтез ДМД осуществляется в двух реакторных блоках (РБ-1 и РБ-3), каждый из которых состоит из трех последовательно соединенных реакторов (на схеме представлен один реакторный блок).

Реакторный блок РБ-1 состоит из реакторов № 15а/1, 16/1, 15а/2,

Движение реакционных продуктов происходит по прямоточной схеме.

Формальдегидная шихта подается насосом № 4/1,2 через теплообменники 19а/2 или № 2/2 в нижнюю часть реактора № 15а/1.

В теплообменнике № 19а/2 формальдегидная шихта подогревается реакционной массой, подаваемой в межтрубное пространство теплообменника из реактора № 15а/2.

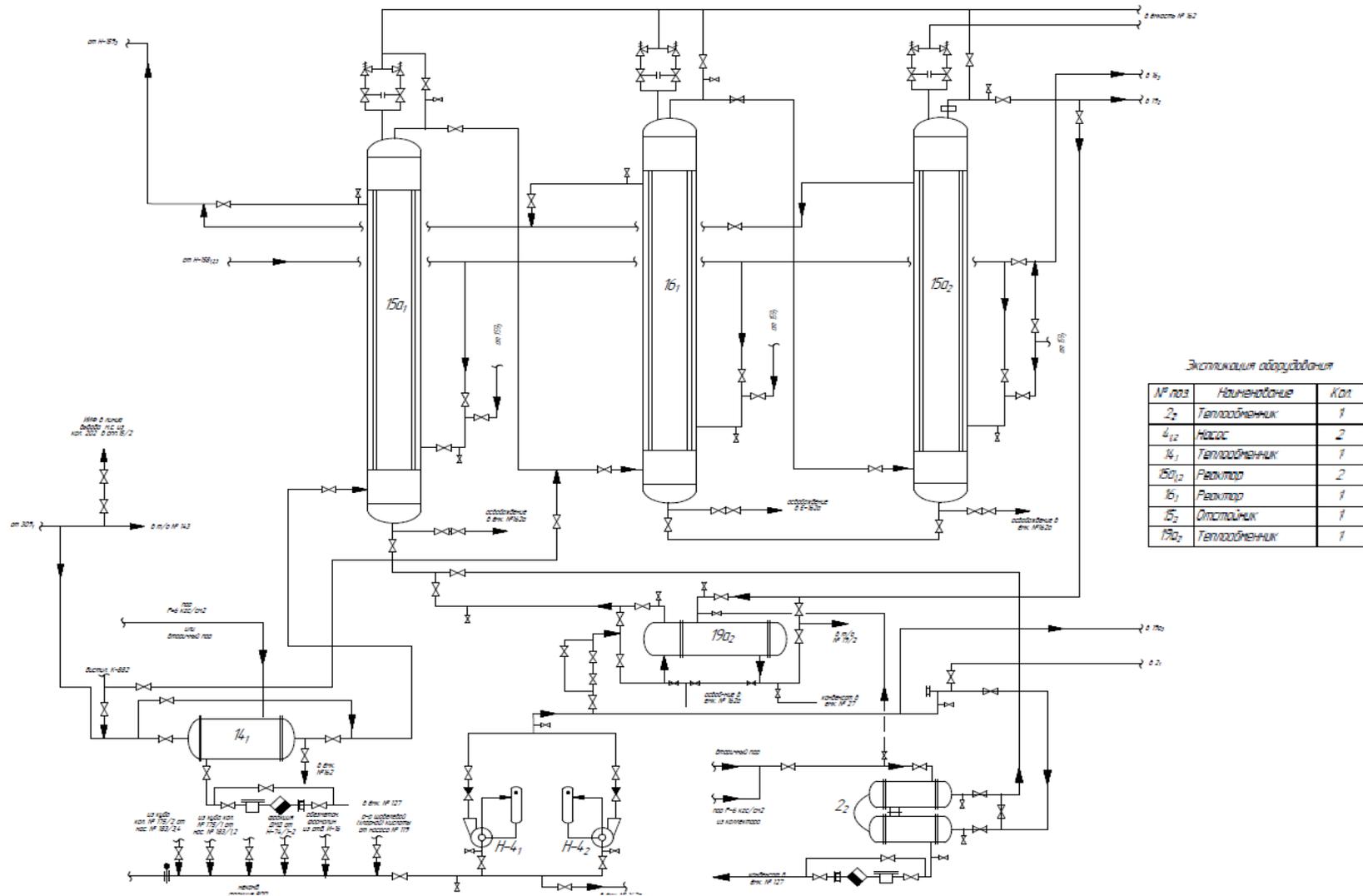


Рисунок 4 – Реакторный блок синтеза ДМД

Дальнейший подогрев формальдегидной шихты осуществляется в теплообменнике № 2/2 паром низкого давления, подаваемым в межтрубное пространство теплообменника. Температура формальдегидной шихты находится в пределах $80\div 100$ °С.

Изобутилен поступает в реактор 15a/1 в составе углеводородной фракции, состоящей из экстракта колонны № 309/1 и дистиллята колонны № 88/2 – «широкой» фракции органических соединений, содержащей ТМК, ДМД, изобутан, изобутилен, метилаль, метанол и небольшое количество других органических продуктов.

Для достижения необходимой температуры в зоне реакции углеводородный реагент перед подачей в реактор № 15a/1 (15a/3) подогревается в теплообменнике № 14/1 до температуры $60\div 95$ °С сетевым паром давления $6,0$ кгс/см², подаваемым в межтрубное пространство теплообменника № 14/1.

Для снятия тепла реакции конденсации и поддержания температурного режима в реакторах синтеза ДМД через межтрубное пространство каждого реактора производится циркуляция охлажденного парового конденсата.

Реакционная масса из реактора № 15a/1 (15a/3) поступает в реактор № 16/1 и далее из реактора № 16/1 в реактор № 15a/2. После чего реакционная масса из реактора № 15a/2 через теплообменник № 19/2, охлаждаемый обратной водой, поступает в емкость № 16a.

Реакционная масса, охлажденная в теплообменнике № 19a/2 до температуры $70\div 85$ °С, подается в теплообменник № 19/2 для дальнейшего охлаждения до температуры $50\div 60$ °С и далее на стадию разделения.

2.2 Аналитический контроль производства

План аналитического контроля представлен в табл. 2.

Таблица 2 – Аналитический контроль

№ п/п	Наименование стадий процесса, анализируемый продукт	Контролируемые показатели	Норма
1	Формальдегидная шихта	Формальдегид, % масс. Щавелевая кислота, % масс. Щавелевая + ортофосфорная кислота, % масс.	20,0-40,0 0,7-1,5 не более 3,0%
2	Изобутан-изобутиленовая фракция	Состав, % масс: - изобутилен -C2-C3 -бутилены -бутадиен C5 и выше - изобутан	не менее 40 не более 0,5 не более 0,1 не более 0,2 не более 0,05 остальное
3	Водный слой	Формальдегид, % масс. Щавелевая кислота, % масс. Ортофосфорная кислота, % масс. ВПП, % масс. Состав, % масс.	не более 11,0 0,6-1,5 не более 2,5 не более 20,0 не регламентируется

2.3 Выбор способа модернизации процесса синтеза ДМД

Одними из последних изобретений, направленных на повышение выхода ДМД в процессе конденсации формальдегида с изобутиленом, являются следующие:

- использование ПАВ в процессе синтеза;
- применение углеродистых нанотрубок в процессе синтеза

Рассмотрим каждый пункт подробнее.

2.3.1 Применение ПАВ в процессе конденсации

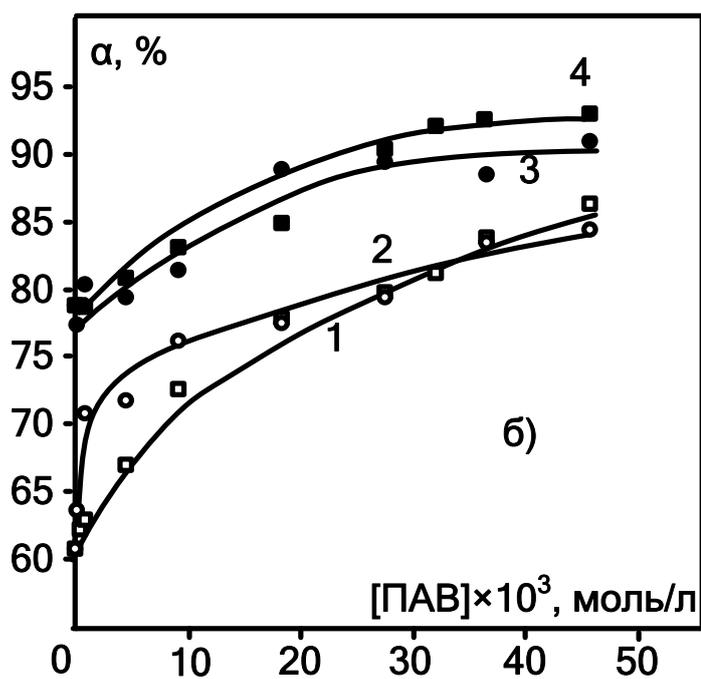
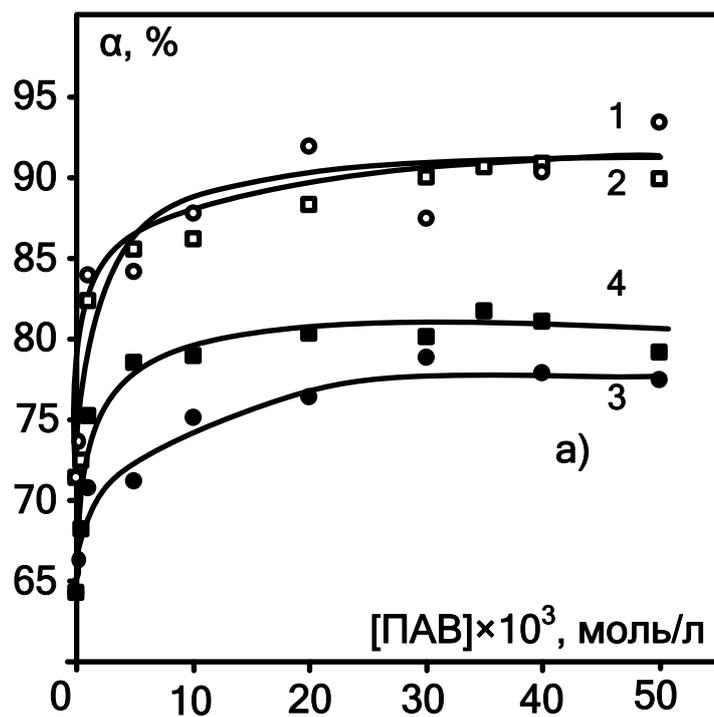
Введение поверхностно-активных веществ в реакционную массу обеспечивает лучшую взаиморастворимость водной и углеводородной фаз. В результате осуществления процесса с дополнительным вводом ПАВ обеспечивается высокий выход ДМД и снижается количество высококипящих продуктов.

В работе [24] были проведены исследования, касающиеся возможности применения неионогенных и анионоактивных ПАВ в процессе синтеза ДМД. В качестве неионогенного ПАВ использовался неонол АФ9-10; анионоактивного - альфаолефинсульфонат натрия (АОС).

На рис. 5 представлена зависимость конверсии исходных компонентов (формальдегида и изобутилена) от концентрации ПАВ.

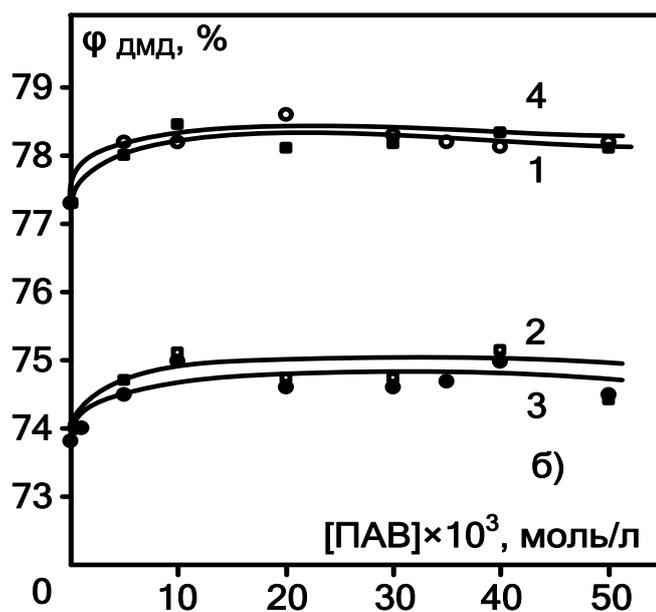
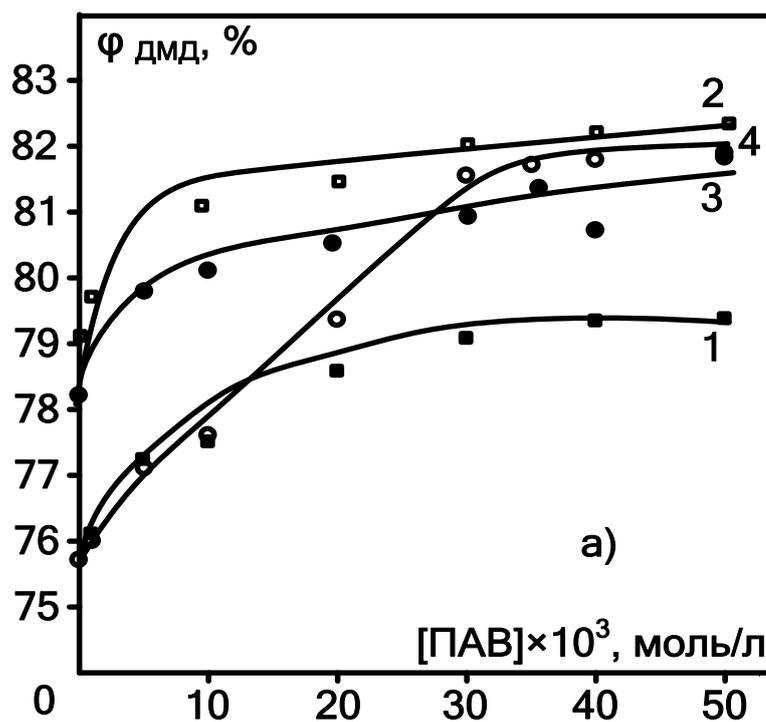
На рис. 6 представлена зависимость селективности процесса от концентрации ПАВ.

Процесс проводится при температуре 90°C и времени контакта 240 мин. при следующих мольных соотношениях исходных веществ: а) изобутилен : формальдегид = 1:2; б) изобутилен : формальдегид = 1:1,5; содержание фосфорной кислоты составляет 2,5 % масс.



1 – изобутилен в присутствии АФ9-10; 2 – изобутилен в присутствии АОС; 3 – формальдегид в присутствии АОС; 4 – формальдегид в присутствии АФ9-10;

Рисунок 5 – Зависимость конверсии сырья процесса от содержания ПАВ в реакционной массе

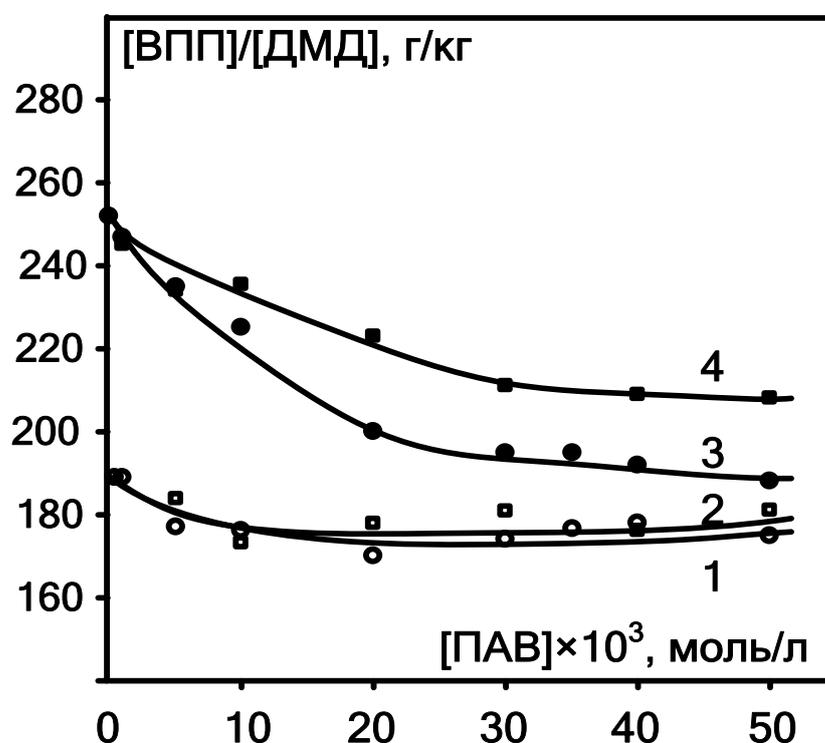


1 - по формальдегиду в присутствии АОС; 2 – по изобутилену в присутствии АОС; 3 – по формальдегиду в присутствии АФ₉₋₁₀; 4 – по изобутилену в присутствии АФ₉₋₁₀;

Рисунок 6 – Зависимость селективности процесса синтеза ДМД в зависимости от содержания ПАВ в реакционной массе

Таким образом, повышение содержания ПАВ в составе реакционной смеси синтеза ДМД более 0,04% является нецелесообразным, т.к. практически не влияет на процесс.

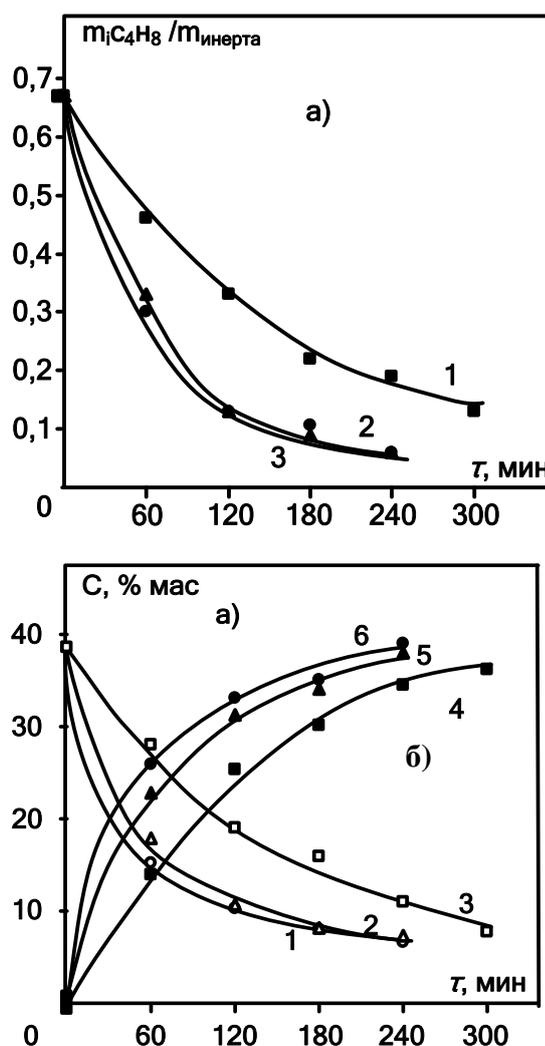
Применение ПАВ в синтезе ДМД позволяет не только увеличить конверсию сырья и селективность процесса, но и снизить количество образующихся высококипящих продуктов (ВПП). На рис. 7 представлена зависимость выхода ВПП от содержания ПАВ в реакционной смеси при описанных выше условиях.



1 – соотношение изобутилен:формальдегид=1:1,5 в присутствии АФ9-10; 2 - соотношение изобутилен:формальдегид=1:1,5 в присутствии АОС; 1 – соотношение изобутилен:формальдегид=1:2 в присутствии АФ9-10; 2 - соотношение изобутилен:формальдегид=1:2 в присутствии АОС

Рисунок 7 – Зависимость выхода высококипящих продуктов синтеза ДМД от концентрации поверхностно-активных веществ

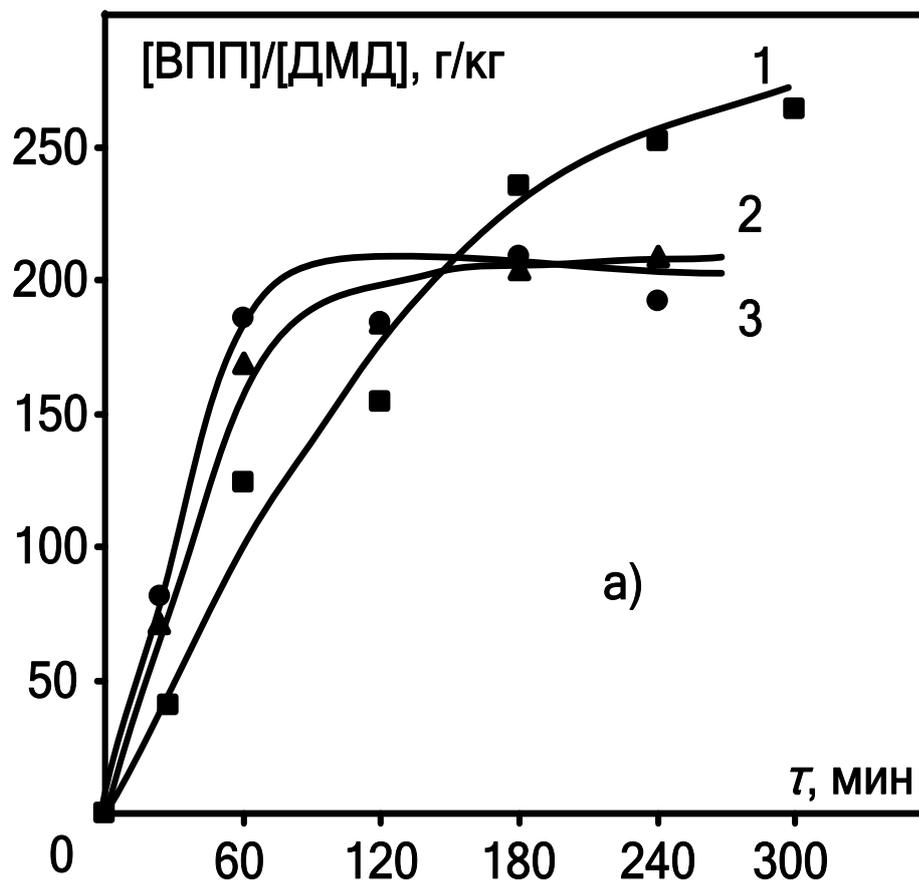
В работах [20-23] также приводятся исследования влияния ПАВ на скорость протекания процесса. Доказано, что проведение синтеза с применением ПАВ характеризуется расходом исходных реагентов, практически в два раза превышающим данный показатель в отсутствии ПАВ (рис. 8).



а) формальдегид (1-3) и ДМД (4-6): 1,6 – в присутствии АФ9-10; 2,5 – в присутствии АОС; 3,4 – в отсутствии ПАВ; б) изобутилен: 1 – без ПАВ; 2 – в присутствии АОС; 3 – в присутствии АФ9-10

Рисунок 8 – Зависимость концентрации формальдегида, ДМД и изобутилена в реакционной смеси в зависимости от времени реакции при соотношении изобутилен : формальдегид=1:1,5 и концентрации фосфорной кислоты 2,5%

При этом количество ВПП в процессе синтеза увеличивается в начале процесса, но с течением времени процесс накопления тяжелых продуктов останавливается и соответствует постоянному значению (рис. 9).



1 – без ПАВ; 2 – в присутствии АОС; 3 – в присутствии АФ9-10

Рисунок 9 – Кинетика образования ВПП

В таблице 3 представлены результаты изучения основных технологических показателей (конверсии и селективности) синтеза ДМД в условиях присутствия (0,04% масс.) и отсутствия ПАВ при температуре эксперимента 90°C, времени контакта 240 мин, концентрации фосфорной кислоты 2,5%.

Таблица 3 – Показатели процесса

Показатель	Без ПАВ	АОС	АФ9-10
<i>изобутилен : формальдегид = 1:2</i>			
Конверсия			
- формальдегид	64,3	77,9	81,1
- изобутилен	71,4	90,3	90,9
Селективность			
- ДМД по формальдегиду	75,7	79,0	81,8
- ДМД по изобутилену	78,2	79,0	80,7
- ТМК по изобутилену	9,1	9,9	8,5
- ДМД+ТМК по изобутилену	87,3	88,9	89,2
Количество ВПП на 1 кг ДМД, г	252	209	192
<i>изобутилен : формальдегид = 1:1,5</i>			
Конверсия			
- формальдегид	78,7	88,3	93,9
- изобутилен	60,7	83,4	83,8
Селективность			
- ДМД по формальдегиду	77,3	78,5	78,1
- ДМД по изобутилену	73,8	75,6	75,7
- ТМК по изобутилену	9,0	9,9	11,4
- ДМД+ТМК по изобутилену	82,8	85,5	87,1
Количество ВПП на 1 кг ДМД, г	188	176	181

Также в работе исследовались и другие ПАВ. Результатом применения ПАВ в синтезе ДМД стало увеличение конверсии компонентов сырья на 10-25 %.

Поверхностно-активные вещества АОС и АФ9-10 являются водорастворимыми соединениями, которые в процессе синтеза ДМД будут концентрироваться в водной фазе реакционной смеси. При исследовании вспенивания реакционной смеси в условиях проведения синтеза было выяснено, что применение АОС характеризуется лучшими показателями – низкими значениями пенообразования и устойчивости пены.

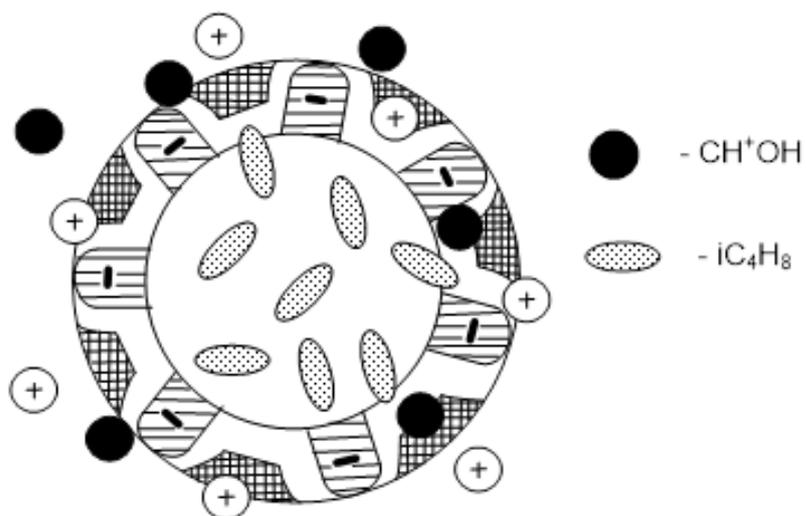
Согласно опытно-промышленным испытаниям, представленным в работе [24] применение АОС в процессе синтеза ДМД позволяет повысить конверсию исходных реагентов на 3-4%, при этом снизить количество побочных продуктов и увеличить селективность процесса. Результаты представлены в табл. 4.

Таблица 4 – Результаты опытно-промышленных испытаний ПАВ в синтезе ДМД ($t=100^{\circ}\text{C}$)

Показатель	Без ПАВ	АОС
Конверсия		
- формальдегида	84,3	88,3
- изобутилена	77,4	79,5
ВПП на 1 кг ДМД, г	430	325

На рис. 10 представлено предполагаемое строение мицелл. Согласно такому представлению изобутилен будет располагаться внутри гидрофобного ядра. Протонированная частица формальдегида в случае отрицательного заряда мицеллы будет к ней притягиваться; в случае положительного – отталкиваться.

Модель мицеллы
анионного ПАВ



Модель мицеллы
неионогенного ПАВ

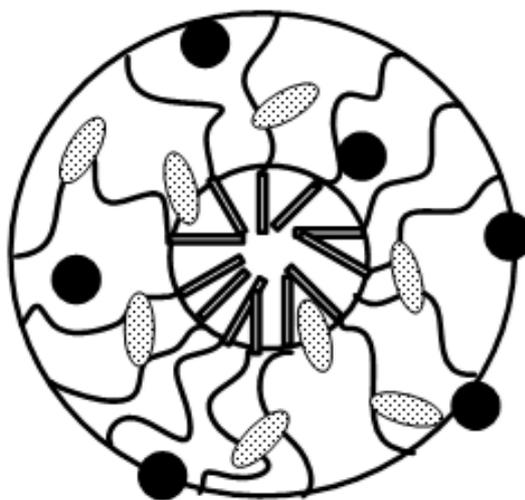


Рисунок 10 – Предполагаемый вид мицелл

2.3.2 Применение углеродных нанотрубок

В изобретении [25] описывается способ повышения селективности процесса синтеза ДМД путем применения углеродистых нанотрубок (УН). Углеродистые нанотрубки с диаметром пор 7-11Å выполняют в процессе роль гетерогенного сокатализатора. Осуществление синтеза с применением

УН позволяет увеличить конверсию исходных компонентов реакционной смеси и снизить образование побочных продуктов процесса.

В таблице 5 представлены результаты исследования зависимости технологических показателей от содержания УН в реакционной смеси.

Таблица 5 – Технологические показатели от содержания УН

№	Содержание УН, % масс.	Выход ДМД, % масс.
1	4	67
2	5,4	66
3	3,3	58

Условия синтеза ДМД: содержание фосфорной кислоты в количестве 5,0-5,5% от массы реакционной смеси, мольное соотношение формальдегид : изобутилен = 1,55:1, температура 82°C, давление 6 атм, продолжительность синтеза 1 час.

Эффективны углеродные нанотрубки с диаметром пор как сокатализатор для селективного образования ДМД. Оптимальным является содержание пористого сокатализатора в количестве 3,5-5,0 мас. % от реакционной массы. Применение для процесса углеродных нанотрубок с диаметром пор в количестве меньше, чем 3,5% мас. приводит к снижению выхода ДМД, а более чем 5,0% мас. - не приводит к значительному увеличению выхода ДМД, но обуславливает дополнительный расход реагента.

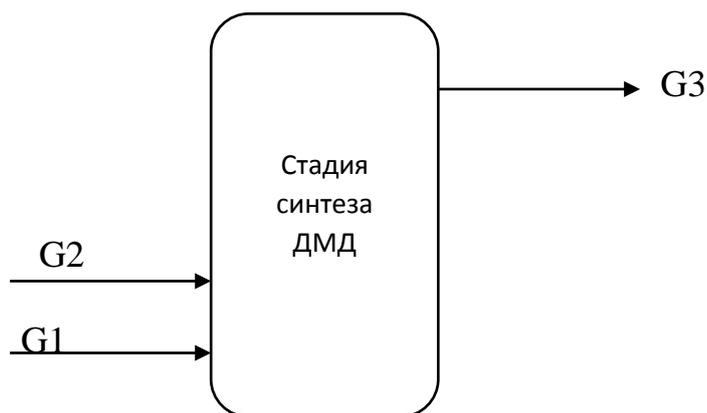
Использование углеродных нанотрубок с диаметром пор в качестве пористого сокатализатора позволяет повысить селективность процесса образования ДМД за счет уменьшения количества образующихся высококипящих побочных продуктов, в том числе гидрированных пиранов.

Оптимальным на наш взгляд вариантом будет применение ПАВ в синтезе ДМД.

3 РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

3.1 Материальный баланс существующей установки

Схема материальных потоков представлена на рис. 11.



G1 – Формальдегидная шихта; G2 – Изобутан-изобутиленовая фракция;
G3 – реакционная смесь

Рисунок 11 – Схема материальных потоков процесса

Исходные данные для расчета:

1. Массовый расход изобутиленовой фракции на процесс 3300 кг/ч;
2. Состав изобутиленовой шихты представлен в табл. 3.1
3. Массовое соотношение формальдегид : изобутилен = 1,1;
4. Состав формальдегидной шихты представлен в табл. 7.

Таблица 6 – Состав изобутиленовой фракции

Компонент	Содержание, % масс.
C2+C3	0,23
н-бутан и н-бутилены	1,2
Изобутан	50,04
Изобутилен	48,5

Вода	0,03
Итого:	100

Таблица 7 – Состав формальдегидной шихты

Компонент	Содержание, % масс.
Формальдегид	44,9
Метанол	1,3
Вода	53
Итого:	100

5. Состав потока, покидающего реактор, представлен в табл. 8.

Таблица 8 – Состав потока G3

Компонент	Содержание, % масс.
C2+C3	0,135
н-бутан и н-бутилены	0,801
Изобутан	41,029
Изобутилен	8,010
Метанол	0,015
ДМД	47,653
ВПП	0,479
ТМК	1,663
Тяжелые	0,190
Вода	0,025
Итого:	100%

Для расчета массового и мольного расхода компонента смеси используем следующие формулы:

- массовый расход

$$G_i = G_{1(2)} \cdot W_i,$$

где $G_{1(2)}$ – массовый расход потока, кг/ч;

W_i массовая доля компонента в потоке, % масс.

- мольный расход:

$$g_i = \frac{G_i}{M_i},$$

где M_i – молярная масса компонента, кг/кмоль.

Результаты расчеты состава изобутиленовой шихты представлены в табл. 9.

Таблица 9 – Состав потока G2

Компонент	% масс.	кг/ч	кг/кмоль	кмоль/ч
C2+C3	0,23	7,59	37	0,21
н-бутан и н-бутилены	1,2	39,60	57	0,69
Изобутан	50,04	1651,32	58	28,47
Изобутилен	48,5	1600,50	56	28,58
Вода	0,03	0,99	18	0,06
Итого:	100	3300,00		58,01

Количество формальдегида, необходимого для реакции:

$$G_{\text{ф-д}} = 1,1 \cdot G_{\text{изобутилен}}$$

$$G_{\text{ф-д}} = 1,1 \cdot 1600,50 = 1760,55 \text{ кг/ч}$$

Расчет состава потока G2 приведен в табл. 10.

Таблица 10 – Состав формальдегидной шихты

Компонент	% масс.	кг/ч	кг/кмоль	кмоль/ч
Формальдегид	44,9	1760,55	30	58,69
Метанол	1,3	50,97	32	1,59
Вода	53	2078,15	18	115,45
Итого:	100	3889,68		175,73

Количество продукта процесса, покидающего реактор, составляет:

$$G_3 = G_1 + G_2$$

$$G_3 = 3889,68 + 3300,00 = 7189,68 \text{ кг/ч}$$

Расчет состава потока G3 представлен в табл. 11.

Таблица 11 – Состав продукта процесса

Компонент	% масс.	кг/ч	кг/кмоль	кмоль/ч
C2+C3	0,135	9,706	37	0,262
н-бутан и н-бутилены	0,801	57,589	57	1,010
Изобутан	41,029	2949,854	58	50,860
Изобутилен	8,01	575,893	56	10,284
Метанол	0,015	1,078	32	0,034
ДМД	47,653	3426,098	116	29,535
ВПП	0,479	34,439	1104	0,031
ТМК	1,663	119,564	74	1,616
Тяжелые	0,19	13,660		
Вода	0,025	1,797	18	0,100
Итого:	100	7189,68		93,732

Материальный баланс реакторного блока установки получения ДМД представлен в табл. 12.

Таблица 12 – Материальный баланс

Приход:	кг/ч	кмоль/ч	%	Приход:	кг/ч	кмоль/ч	%
<i>Поток G1</i>				<i>Реакционная масса</i>			
метанол	1760,55	58,69	44,9	C2+C3	9,706	0,262	0,135
формальдегид	50,97	1,59	1,3	н-бутан и н-бутилены	57,589	1,010	0,801
вода	2078,15	115,45	53	Изобутан	2949,854	50,860	41,029
<i>Итого:</i>	3889,68	175,73	100	Изобутилен	575,893	10,284	8,01
				Метанол	1,078	0,034	0,015
<i>Поток G2</i>				ДМД	3426,098	29,535	47,653
C2+C3	7,59	0,21	0,23	ВПП	34,439	0,031	0,479
н-бутан и н-бутилены	39,60	0,69	1,2	ТМК	119,564	1,616	1,663
Изобутан	1651,32	28,47	50,04	Тяжелые	13,660		0,19
Изобутилен	1600,50	28,58	48,5	Вода	1,797	0,100	0,025
Вода	0,99	0,06	0,03				
<i>Итого:</i>	3300,00	58,01	100				
ИТОГО:	7189,68	165,504	100,00	<i>Итого:</i>	7189,68		100,00

3.2 Тепловой баланс существующей установки

Общая формула для расчета теплового баланса:

$$Q_{\text{исх}} + Q_{\text{р}} = Q_{\text{прод}} + Q_{\text{потерь}} + Q_{\frac{\text{т}}{\text{н}}}$$

где $Q_{\text{исх}}$ – физическое тепло исходной смеси, кДж/ч;

$Q_{\text{р}}$ – теплота реакции, кДж/ч;

$Q_{\text{прод}}$ – тепло продуктов процесса, кДж/ч;

$Q_{\text{потерь}}$ – потери тепла в окружающую среду, кДж/ч;

$Q_{\frac{\text{т}}{\text{н}}}$ – унос тепла теплоносителем, кДж/ч.

Тепло реакции рассчитывается по формуле:

$$Q_{\text{р}} = q \cdot g_{\text{ддм}}$$

где q – тепловой эффект химической реакции, кДж/кмоль.

$$Q_{\text{р}} = 70000 \cdot 29,535 = 2067450 \text{ кДж/ч}$$

Физическое тепло компонентов исходной смеси и продуктов процесса:

$$Q_{\text{исх}} = c_i \cdot g_i \cdot t$$

где c_i – теплоемкость компонента, кДж/кг*град.

или

$$Q_{\text{исх}} = C_i \cdot G_i \cdot t$$

где C_i – молярная теплоемкость, кДж/моль*град.

Теплоемкости веществ при данной температуре рассчитываются по формулам:

$$C_p = a + bT + c/T^2$$

или

$$C_p = a + bT + cT^2 + dT^3$$

где a, b, c, d – коэффициенты.

Расчет теплоемкостей компонентов смеси при начальной и конечной температуре реакции представлен в табл. 13.

Таблица 13 – Расчет теплоемкостей компонентов реакционной смеси

Вещество	Коэффициент [11]				Теплоемкость, Дж/моль·К	
	a	b·10 ³	c·10 ⁶ / c·10 ⁻⁵ *	d·10 ⁹	C _p при T=363°С	C _p при T=373°С
УВ-ды C ₂ **	4,494	182,26	-74,86	10,8	61,307	62,622
УВ-ды C ₃ **	-4,8	307,3	-160,16	32,75	87,212	89,240
н-бутилен	2,54	344,9	-191,3	41,66	104,524	106,734
изобутилен	7,08	321,63	-166,07	33,50	103,551	105,681
н-бутан	0,469	385,4	-198,9	39,97	116,072	118,625
изобутан	-6,84	409,6	-220,6	45,74	114,964	117,623
Метанол	15,28	105,2	-31,04		49,377	50,201

* c·10⁶ – для органических веществ; c·10⁻⁵ – для неорганических веществ;

** рассмотрены данные для этана, пропана и пентана.

Расчет физического тепла компонентов смеси представлен в табл. 14.

Таблица 14 – Расчет физического тепла компонентов

Компонент	C_p при $T=363^\circ$ С	C_p при $T=373^\circ$ С	g_i исх (Gi) кмоль/ ч (кг/ч)	g_i прод (Gi) кмоль/ ч (кг/ч)	Q исх, кДж/ч	Q прод, кДж/ч
метанол	49,377	50,201	1,59	0,034	7065,849	170,683
формальдеги д	35,35	36,42	58,69		186722,23 5	
C2+C3	74,259	75,931	0,21	0,262	1403,495	1989,392
н-бутан и н- бутилены	110,523	112,724	0,69	1,01	6863,478	11385,124
Изобутан	114,964	117,623	28,47	50,86	294572,25 7	598230,578
Изобутилен	103,551	105,681	28,58	10,284	266353,88 2	108682,340
Вода	4,2		0,06	0,1	22,680	4,200
ДМД	257,78			29,535		761353,230
ВПП	285,8			0,031		885,980
ТМК	257,78			1,616		41657,248
Итого:					763003,87 7	1524358,77 6

Количество потерь тепла примем равным 5% от прихода:

$$Q_{\text{потерь}} = 0,05 \cdot Q_p + Q_{\text{исх}} = 0,05 \cdot 2067450 + 763003,877$$

$$= 141522,69 \text{ кДж/ч}$$

Количество теплоты, уводимое теплоносителем:

$$Q_{т/н} = 2067450 + 763003,877 - 1524358,776 - 141522,69$$

$$= 1164572,411 \text{ кДж/ч}$$

Тепловой баланс процесса представлен в табл. 15.

Таблица 15 – Тепловой баланс процесса

Приход	кДж/ч	%	Расход	кДж/ч	%
Тепло экзотермической реакции, Q_p	2067450	73,04	Физическое тепло продуктов, $Q_{\text{прод}}$	1524358,776	53,86
Физическое тепло компонентов сырья, $Q_{\text{исх}}$	763003,877	26,96	Теплопотери, $Q_{\text{потерь}}$	141522,69	5,00
			Отводимое теплоносителем тепло, $Q_{\text{отв}}$	1164572,411	41,14
Итого:	2830453,877	100		2830453,877	100

3.3 Материальный баланс модернизированной установки

Согласно показателем материального баланса действующей установки конверсия изобутилена составляет:

$$K = \frac{G_{\text{изо-бутилен}}^2 - G_{\text{изо-бутилен}}^3}{G_{\text{изо-бутилен}}^2}$$

$$K = \frac{1600,50 - 575,893}{1600,50} \cdot 100\% = 64\%$$

Согласно данным [25] конверсия изобутилена в присутствии ПАВ повышается на 4%.

Тогда, количество изобутилена, покидающего реактор:

$$(64 + 4) = \frac{1600,50 - G_{\text{изо-бутилен}}^3}{1600,50} \cdot 100\%$$

$$G_{\text{изо-бутилен}}^3 = 512,16 \text{ кг/ч}$$

$$g_{\text{изо-бутилен}}^3 = \frac{512,16}{56} = 9,145 \text{ кмоль/ч}$$

Количество тяжелых компонентов на 1 кг ДМД в действующем процессе:

$$\frac{G_{\text{ВПП}}}{G_{\text{ДМД}}} = \frac{(34,439 + 13,66) \cdot 10^3}{3426,098} = 14 \text{ г/кг}$$

Согласно заявленному изобретению [25] количество высококипящих примесей относительно образующегося ДМД сокращается на 24%. Т.е.:

$$\frac{G_{\text{ВПП}}}{G_{\text{ДМД}}} = 1 - 0,24 \cdot 14 = 10,64 \text{ г/кг}$$

Количество образующихся ДМД и ТМК в среднем увеличивается на 1-2%. Тогда:

- количество ДМД в смеси

$$G_{\text{ДМД}} = 1,02 \cdot 3426,098 = 3494,62 \text{ кг/ч}$$

Количество ВПП в составе смеси:

$$G_{\text{ВПП}} = 10,64 \cdot 3494,62 \cdot 10^{-3} = 37,18 \text{ кг/ч}$$

Предполагаемый материальный баланс процесса представлен в табл. 16.

Таким образом, содержание ДМД в реакционной смеси возрастает почти на 1 %. Количество высококипящих и тяжелых продуктов в смеси снижается на 0,15 %.

Количество АОС в реакционной массе:

$$G_{\text{АОС}} = 0,04 \cdot 7189,68 = 287,58 \text{ кг/ч}$$

Таблица 16 – Материальный баланс модернизируемой установки

Приход:	кг/ч	кмоль/ч	%	Приход:	кг/ч	кмоль/ч	%
<i>Поток G1</i>				<i>Реакционная масса</i>			
метанол	1760,55	58,69	44,9	C2+C3	9,706	0,262	0,13
формальдегид	50,97	1,59	1,3	н-бутан и н-бутилены	57,589	1,010	0,80
вода	2078,15	115,45	53	Изобутан	2949,854	50,860	41,03
<i>Итого:</i>	3889,68	175,73	100	Изобутилен	512,16	9,145	7,12
				Метанол	1,078	0,034	0,01
<i>Поток G2</i>				ДМД	3494,62	30,126	48,61
C2+C3	7,59	0,21	0,23	ВПП	37,18	0,034	0,52
н-бутан и н-бутилены	39,60	0,69	1,2	ТМК	125,696	1,699	1,75
Изобутан	1651,32	28,47	50,04	Вода	1,797	0,100	0,02
Изобутилен	1600,50	28,58	48,5				
Вода	0,99	0,06	0,03				
<i>Итого:</i>	3300,00	58,01	100				
АОС	287,58			АОС	287,58		
ИТОГО:	7189,68	165,504	100,00	<i>Итого:</i>	7189,68	93,269	100,00

3.4 Тепловой баланс модернизированной установки

Количество тепла реакции:

$$Q_p = 70000 \cdot 30,126 = 2108820 \text{ кДж/ч}$$

Расчет физического тепла отходящего потока представлен в табл. 17.

Таблица 17 – Физическое тепло отходящего потока

Компонент	C_p при $T=373^\circ\text{C}$	g_i прод (Gi) кмоль/ч (кг/ч)	Q прод, кДж/ч
метанол	50,201	0,034	170,68
C2+C3	75,931	0,262	1989,39
н-бутан и н-бутилены	112,724	1,01	11385,12
Изобутан	117,623	50,86	598230,58
Изобутилен	105,681	9,145	96645,27
Вода	4,2	0,1	42,00
ДМД	257,78	30,126	776588,03
ВПП	285,8	0,034	971,72
ТМК	257,78	1,699	43796,82
Итого:		93,27	1529819,62

Количество потерь:

$$Q_{\text{потерь}} = 0,05 \cdot 2108820 + 763003,877 = 105441 \text{ кДж/ч}$$

Количество теплоты, уводимое теплоносителем:

$$\begin{aligned} Q_{T/H} &= 2108820 + 763003,877 - 105441 - 1529819,62 \\ &= 1164572,411 \text{ кДж/ч} \end{aligned}$$

Тепловой баланс процесса представлен в табл. 18.

Таблица 18 – Тепловой баланс процесса

Приход	кДж/ч	%	Расход	кДж/ч	%
Тепло экзотермической реакции, Q_p	2108820	73,43	Физическое тепло продуктов, $Q_{\text{прод}}$	1529819,62	53,27
Физическое тепло компонентов сырья, $Q_{\text{исх}}$	763003,877	26,57	Теплопотери, $Q_{\text{потерь}}$	105441	3,67
			Отводимое теплоносителем тепло, $Q_{\text{отв}}$	1236563,257	43,06
Итого:	2871823,877	100		2871823,877	100

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе была рассмотрена возможность модернизации процесса получения диметилдиоксана на предприятии ООО «СИБУР Тольятти».

Проделанная работа заключается в следующем:

1. Изучены физико-химические основы процесса конденсации формальдегида с изобутиленом (химизм, катализаторы и кинетика процесса), характеристики сырья и продуктов;
2. Рассмотрена технологическая схема получения ДМД, реализованная на производственной площадке ООО «СИБУР Тольятти»;
3. Рассмотрены возможности модернизации существующей технологии.
4. Предложено введение ПАВ в реакционную массу на момент реакции. Результатом применения ПАВ становится повышенный выход ДМД и уменьшение количества высококипящих примесей в реакционной массе.
5. Произведены технологические расчеты, доказывающие эффективность предлагаемого метода. Вычислено количество АОС, необходимого для проведения синтеза.

Согласно расчетам, предлагаемый в работе метод позволяет увеличить содержание ДМД в продуктах на 1%, при этом снизить содержание высококипящих примесей на 0,15%.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Л. И. Иванова, М.И. Корнеев, В.Н. Юзбашев. Технология переработки нефти и газа. – М.: Химия, 1966.
2. Юкельсон И. И. Технология основного органического синтеза. – М. : Химия, 1968. – 848 с.
3. Кирпичников П. А., Береснев В. В., Попова Л. М. Альбом технологических схем основных производств промышленности синтетического каучука : учебное пособие для вызов. – Л. : Химия, 1986. – 224 с.
4. Железняк А.С., Иоффе И.И. Методы расчета жидкостных реакторов, Л. Химия, 1974.
5. Башкатов Т. В., Жигалин Я. Л. Технология синтетических каучуков : Учебник для техникумов. – Л. : Химия, 1987. – 360 с.
6. Огородников С. К., Идлис Г. С. Производство изопрена. – Л. : Химия, 1973. – 296 с.
7. Огородников С. К. Формальдегид. – Л. : Химия, 1984. – 280 с.
8. Xue Yu, Wanchun Zhu, Shubo Zhai и др. Prins condensation for the synthesis of isoprene from isobutylene and formaldehyde over silica-supported $H_3SiW_{12}O_{40}$ catalysts // Reaction kinetics, mechanisms and catalysis. -2016. -№ 2. -С.761–771.
9. Manufacture of isoprene. Патент US №:3714285, МПК: А, опубл. 31.01.1973.
10. Постоянный технологический регламент ТР-И-6-40-11 производство диметилдиоксана из формальдегида и изобутилена цеха № И-6 ООО «СИБУР Тольятти», 2000.
11. Краткий справочник физико-химических величин» под редакцией К.П. Мищенко и А.А. Равделя, Л.: Химия, 1974 г. – 200 с
12. В. Ф. Крамаренко. Токсикологическая химия. — К.: Выща шк., 1989. — 447 с. — 6 000 экз. — ISBN 5-11-000148-0.

13. Перечень веществ, продуктов, производственных процессов, бытовых и природных факторов, канцерогенных для человека, Прил. 2 к нормативам ГН 1.1.725—98 от 23 декабря 1998 г. № 32
14. Гигиенические нормативы ГН 2.2.5.1313—03. «Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны»
15. Гигиенические нормативы ГН 2.1.6.1338—03. «Предельно допустимые концентрации (ПДКр) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населённых мест»
16. Гигиенические нормативы ГН 2.1.5.1315—03. «Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования»
17. Краткий справочник физико-химических величин» под редакцией К.П. Мищенко и А.А. Равделя, Л.: Химия, 1974 г. – 200 с
18. Методические указания по курсовому проектированию/ ТГУ; Сост.: В. Е. Стацюк, И. В. Цветкова. Тольятти, 2006. 17с.
19. Изобутиленовая фракция. Паспорт безопасности
20. Литвинова Г. Ж., Ошеров С. Б., Вогман А.П. Свойства вредных и опасных веществ, обращающихся в нефтегазовом комплексе: справочник. - Воронеж: ДОО «Газпроектинжиниринг», 2005. — 358 с.
21. Сафарова, И. И. Влияние активирующих добавок на синтез 4,4-диметил-1,3-диоксана / И. И. Сафарова, В. З. Кузьмин, А. Г. Ликумович, Д. Х. Сафин, Р. А. Ахмедьянова // Тезисы доклада региональной научно-практической конференции «Современные проблемы химии и защиты окружающей среды». – Чебоксары : 2007. – С. 11.
22. Сафарова, И. И. Синтез 4,4-диметил-1,3-диоксана в присутствии активирующих добавок / И. И. Сафарова, В. З. Кузьмин, Д. Х. Сафин, А. Г. Ликумович // Тезисы доклада международной научно-практической конференции «Нефтегазопереработка и нефтехимия – 2007». – Уфа : 2007. – С. 188.

23. Сафарова, И. И. Исследование синтеза 4,4-диметил-1,3-диоксана в присутствии ПАВ // И. И. Сафарова, А.Г. Ликумович, В. З. Кузьмин, Д. Х Сафин, Р.А. Ахмедьянова // Материалы докладов научной сессии Казанского государственного технологического университета. – Казань : 2007. – С.54.
24. Сафарова, И. И. Влияние активирующих добавок на синтез 4,4-диметил-1,3-диоксана в присутствии ПАВ // И. И. Сафарова, В. З. Кузьмин, А.Г. Ликумович, Д. Х Сафин, Р.А. Ахмедьянова // Материалы докладов научной сессии Казанского государственного технологического университета. – Казань : 2008. – С.58.
25. Патент 2330848 РФ, МПК С 07 D 319/06. Способ получения 4,4-диметил-1,3-диоксана / Кузьмин В. З., Гильмутдинов Н. Р., Сафин Д. Х.; патентообладатель ОАО «Нижекамскнефтехим». – № 2007117498/04; заявл. 10.05.2007; опубл. 10.08.2008, Бюл. № 22.
26. Патент РФ № 2658839. Применение углеродных нанотрубок для увеличения селективности при получении 4,4-диметил-1,3-диоксана/ Талипов Р.Ф., Вакулин И.В., Тухватшин В.С. и др./ ФГБОУ ВО «Башкирский государственный университет». Опубл. 25.06.2018.
27. 14. Методические указания по курсовому проектированию/ ТГУ; Сост.: В. Е. Стацюк, И. В. Цветкова. Тольятти, 2006. 17с.
28. 15. Гутник С.П. Расчеты по технологии органического синтеза. М: Химия, 1988. – 272 с.
29. 16. Павлов. К.Ф., Романков П.Г., Носков А.А. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии. – Л: Химия, 1987. – 576 с.
30. 17. Основные процессы и аппараты химической технологии. Пособие по проектированию. Под ред. Ю.И. Дытнерского М: Химия 1991. – 496 с.