



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования

«Тольяттинский государственный университет»  
ИНСТИТУТ ХИМИИ И ИНЖЕНЕРНОЙ ЭКОЛОГИИ  
Кафедра «Химия, химические процессы и технологии»

УТВЕРЖДАЮ

Заведующая кафедрой

\_\_\_\_\_ Г.И. Остапенко

(подпись)

(И.О. Фамилия)

« \_\_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 20 \_\_\_\_ г.

### ЗАДАНИЕ

на выполнение бакалаврской работы

Студенту Алашееву Сергею Олеговичу.

**1. Тема:** Разработка технологии производства органических ингибиторов серноокислотной коррозии металлов.

**2. Срок предоставления законченной готовой работы** 27 июня 2016 г.

**3. Исходные данные к проекту (работе):** Лабораторная методика получения смолы, методика испытаний ингибирующих свойств.

**4. Содержание текстового документа (перечень подлежащих разработке вопросов)** Теоретическая часть – информация об ингибиторах, обзор по физико-химическим основам получения, свойствам и применению смол на основе формальдегида. Экспериментальная часть – методики синтеза и испытаний, результаты проведенных экспериментов. Технологическая часть – выбор технологического оформления промышленной установки получения смолы, расчет материального и теплового балансов, описание технологической схемы.

**5. Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей)**

5.1. Химизм процесса получения смолы

5.2. Результаты экспериментальных исследований

5.3. Технологическая схема получения смолы

5.4. Общий вид реактора

5.5. Таблица материального и теплового баланса

**6. Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы:** 26.02.2016г.

Руководитель

\_\_\_\_\_ Глухов П.А.

Задание принял к исполнению

\_\_\_\_\_ Алашеев С.О.

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования

«Тольяттинский государственный университет»  
ИНСТИТУТ ХИМИИ И ИНЖЕНЕРНОЙ ЭКОЛОГИИ  
Кафедра «Химия, химические процессы и технологии»

УТВЕРЖДАЮ

Заведующая кафедрой \_\_\_\_\_

Г.И. Остапенко

(подпись)

(И.О. Фамилия)

« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 20 \_\_\_\_ г.

### КАЛЕНДАРНЫЙ ПЛАН бакалаврской работы

Студента: Алашеева Сергея Олеговича

по теме: Разработка технологии производства органических ингибиторов  
сернокислотной коррозии металлов

Наименование раздела работы	Плановый срок выполнения раздела	Фактическ ий срок выполнени я раздела	Отметка о выполнении	Подпись руководителя
Введение	26.02.2016	26.02.2016	выполнено	
Теоретическая часть	15.03.2016	15.03.2016	выполнено	
Технологическая и экспериментальная часть	15.04.2016	15.04.2016	выполнено	
Расчетная часть	25.04.2016	25.04.2016	выполнено	
Выполнение чертежей	15.05.2016	15.05.2016	выполнено	
Выполнение плакатов	20.05.2016	20.05.2016	выполнено	
Заключение	22.05.2016	22.05.2016	выполнено	
Предварительная защита	20.06.2016	21.06.2016	выполнено	
Оформление работы	21-26.06.2016	23.06.2016	выполнено	

Руководитель выпускной  
квалификационной работы

\_\_\_\_\_  
(подпись)

П.А. Глухов

\_\_\_\_\_  
(И.О. Фамилия)

Задание принял к исполнению

\_\_\_\_\_  
(подпись)

С.О. Алашеев

\_\_\_\_\_  
(И.О. Фамилия)

## АННОТАЦИЯ

Квалификационная работа бакалавра 66 с., 5 таблиц, 9 рисунков, использовано 27 источников, 5 листов графического материала.

ИНГИБИТОР КОРРОЗИИ, МАСЛО ПОД, УРОТРОПИН, ФОРМАЛЬДЕГИД, СЕРНАЯ КИСЛОТА, СИНТЕЗ ЦИКЛОГЕКСАНОН-ФОРМАЛЬДЕГИДНОЙ СМОЛЫ, МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ, ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РАССЧЕТЫ.

Объектом исследования является модифицированная уротропином циклогексанон-формальдегидная смола, которая является ингибитором.

Цель работы - исследовать ингибирующее действие аминированного масла ПОД (Продуктов Окисления и Дегидрирования) в растворах серной кислоты и разработать технологию получения данного ингибитора.

В теоретической части приведены основные сведения об ингибиторах, какие они бывают, их механизм и особенности ингибирования, а также рассмотрены наиболее распространенные виды формальдегидных смол и их свойства.

В экспериментальной части описаны методика и результаты синтеза ингибитора коррозии, методики и результаты определения аминного числа и молекулярной массы ингибитора, а так же методика и результаты проведения испытаний ингибитора.

В технологической части описан технологический процесс получения ингибитора согласно принципиальной аппаратурно-технологической схеме производства, а так же проведены вычисления материального, теплового баланса для ингибитора, на основе которых осуществлен выбор технологического оборудования, рассчитаны параметры используемых теплоносителей.

Квалификационная работа выполнена в текстовом редакторе MicrosoftWord2007 и представлена на электронном носителе.

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	6
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР .....	7
1.1 Краткие сведения об ингибиторах .....	7
1.2 Основные положения теории коррозии в кислых средах.....	9
1.3 Механизм ингибирования коррозии в кислых средах .....	10
1.4 Технология получения ингибиторов коррозии.....	13
1.5 Ингибитор на основе масла ПОД.....	20
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	23
2.1 Синтез циклогексанон-формальдегидной смолы .....	23
2.2 Определение аминного числа .....	25
2.3 Определение молекулярной массы криоскопическим методом по бензолу .....	26
2.4 Определение молекулярной массы криоскопическим методом по камфоре .....	28
2.5 Проведение испытаний.....	30
3. ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.....	36
3.1 Разработка технологической схемы и ее описание .....	36
3.2 Материальный баланс.....	40
3.3 Тепловой баланс .....	43
3.4 Расчет реактора .....	45
3.5 Расчет площади теплообмена .....	47
3.6 Расчет расхода теплоносителя.....	48
3.7 Выбор типа и мощности привода мешалки .....	49
3.8 Расчёт теплообменного оборудования .....	50
3.9 Подбор основного и вспомогательного оборудования.....	53
3.10 Объем ёмкостей.....	54
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	57
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ .....	58
ПРИЛОЖЕНИЕ .....	61

## ВВЕДЕНИЕ

Коррозия оборудования, которое эксплуатируется в агрессивных средах, является острой проблемой в промышленных сферах деятельности. Чтобы бороться с порчей оборудования люди применяют ингибиторы. Они помогают снизить всевозможные потери материала или даже свести потери к нулю, что играет очень важную роль на промышленном рынке. Разработка новых, высокоэффективных ингибиторов на основе отходов производства является выгодным как с экологической, так и с экономической точки зрения для многих предприятий.

Объектом исследования является ингибитор на основе масла продуктов окисления и дегидрирования (ПОД).

Цель работы - определить ингибирующее действие аминированного масла ПОД в растворах серной кислоты и разработать технологию получения данного ингибитора.

Задачи работы:

- провести синтез ингибитора коррозии на основе масла ПОД, которое образуется в виде побочного продукта при производстве капролактама, и уротропина, с применением растворителя и катализатора.

- провести испытания защитного эффекта полученного ингибитора в водных растворах 10-ти- и 20-ти% серной кислоты на образцах углеродистой стали.

- смоделировать технологическую схему получения ингибитора с учетом его производительности 500 тонн в год.

- определить основные параметры аппаратов, входящих в технологическую схему.

## 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

### 1.1 Краткие сведения об ингибиторах

Согласно стандарту ингибиторами коррозии называют химические соединения, которые, находясь в системе с агрессивной средой в достаточной концентрации, уменьшают скорость коррозии без значительного изменения концентрации любого коррозионного реагента.

Ингибиторы эффективно проявляют себя даже при малой концентрации - от тысячных долей процентов до нескольких процентов. На эффективность ингибитора влияет его природа, количество и время, за которое он вводится в агрессивную среду, а также температура, природа самой реакции, в которой он применяется и наличие иных веществ, способных влиять на его эффективность.

Обычно для улучшения защищенности металлов от коррозии применяют композиции ингибиторов с добавлением различных веществ. Так может возникнуть, одно из трех действий:

- 1) аддитивное, когда эффект ингибирования каждого компонента смеси складывается;
- 2) антагонистическое, когда один из компонентов смеси уменьшает эффект ингибирования другого компонента;
- 3) синергетическое, когда компоненты смеси увеличивают эффект ингибирования друг друга.

Применение ингибиторов коррозии являются самыми эффективными способом противостоять коррозии. Они применяются в различных сферах деятельности: металлообрабатывающей, энергетической, нефтегазовой, водоснабжающей, машиностроительной, приборостроительной и других промышленности.

Способность ингибиторов проявлять защитные действия обуславливается их возможностью влиять на электрохимические процессы путем изменения кинетики реакции [1].

Чтобы дать оценку эффективности действия ингибиторов коррозии определяют два наиболее важных показателя: 1) коэффициент торможения коррозии (защитный эффект ингибитора), обозначаемый  $\gamma$  и являющийся безразмерной величиной; 2) эффективность ингибитора (степень защиты), обозначаемая  $Z$  и измеряемая в процентах (%) [2].

Коэффициент торможения коррозии рассчитывается по формуле:

$$\gamma = \frac{W_1}{W_2} \quad (1.1)$$

где  $W_1$ ,  $W_2$  – скорость коррозии (растворения) металла, находящегося в среде без ингибитора и с ним соответственно, [г/(м<sup>2</sup>•ч)].

Этот коэффициент позволяет определить, как уменьшается скорость коррозии при наличии в агрессивной среде ингибитора.

Степень защиты находится по следующей формуле:

$$Z = \frac{W_1 - W_2}{W_1} * 100\% \quad (1.2)$$

Если показатель  $Z$  равен ста процентам (полная защита металла), то скорость коррозии уменьшается и достигает нулевого значения.

Коэффициент торможения и степень защиты взаимосвязаны и их связь определяется по формуле:

$$Z = 1 - \frac{1}{\gamma} * 100\% \quad (1.3)$$

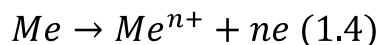
Поведение одного и того же ингибитора может быть разным в различных коррозионных средах.

Для определения показателей эффективности действия ингибитора проводят лабораторные испытания на специально подготовленных металлических образцах. Эти образцы помещают в различные растворы кислот, с добавлением ингибитора и без его добавления, при установленной температуре в течение конкретного времени. По окончании испытаний оценивают защитные способности ингибитора по формулам, которые представлены выше.



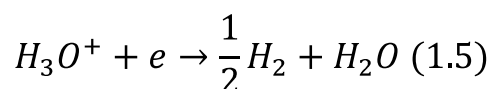
## 1.2 Основные положения теории коррозии в кислых средах

В соответствии с этой теорией [2], растворение металлов в кислой среде происходит по электрохимическому механизму, который основан на двух (или более) сопряженных реакциях: анодное растворение металла



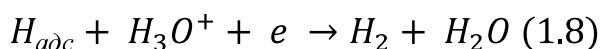
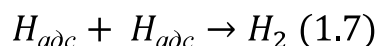
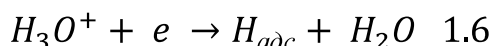
и катодное восстановление окислителя с ассимиляцией электронов.

В неокислительных кислотах и в кислой среде процесс, происходящий на катоде – это реакция выделения водорода:



Коррозия металлов в кислой среде имеет свои характерные черты. К ним относится взаимосвязь скорости растворения металла и кислотности раствора. Чем меньше показатель pH, тем быстрее растворяется металл на аноде в неокислительных кислотах. Преимущественно скорость коррозии в кислой среде описывается реакцией (1.5). Данная реакция не осложняется диффузионными процессами из-за подвижности ионов гидроксония. Продукты коррозии некоторых металлов и сплавов способны растворяться и при этом увеличивать скорость процесса. Скорость коррозии сталей и сплавов в кислой среде напрямую зависит от их структуры, примесей, дефектов и прочего. В основном коррозия в кислой среде проходит с поглощением металлом большого количества водорода, что подвергает металлы водородной хрупкости.

Суммарная реакция выделения водорода (1.5) включает в себя несколько стадий: разряд иона гидроксония (1.6), рекомбинация двух адсорбирующихся атомов водорода (1.7) и электрохимическую десорбцию атома водорода (1.8)



Стадия, определяющая скорость общего процесса выделения водорода – это и есть лимитирующая стадия.

Анодное растворение металла проходит в несколько стадий при участии компонентов раствора (молекулы воды, гидроксил-ионов, анионов): химическое и адсорбционно-химическое взаимодействие атомов на поверхности металла с компонентами агрессивной среды. Таким образом, происходит образование промежуточных каталитических комплексов металла с компонентами раствора, принимающие участие в электрохимической стадии процесса растворения.

### 1.3 Механизм ингибирования коррозии в кислых средах

#### 1.3.1 Влияние ингибиторов на процесс коррозии

Согласно электрохимическому механизму коррозии сам коррозионный процесс рассматривается как совокупность двух сопряженных реакций – переход ионов металла в раствор, металл при этом окисляется (реакция проходящая на аноде) и ассимиляция избыточных электронов молекулами или атомами электролита, которые при этом восстанавливаются (реакция проходящая на катоде). Ингибиторы можно разделить на три вида по способу торможения коррозионного процесса: 1) анодные ингибиторы, которые увеличивают поляризуемость процесса на аноде; 2) катодные ингибиторы, которые увеличивают поляризуемость процесса на катоде; 3) смешанные ингибиторы, которые увеличивают поляризуемость процессов на обоих электродах [2].

Возможные пути торможения коррозионного процесса представлены на рисунке 1.1, которые изображаются в виде поляризационных кривых в полулогарифмических координатах (зависимость потенциала электрода (-φ) от десятичного логарифма плотности тока ( $\lg i$ )).

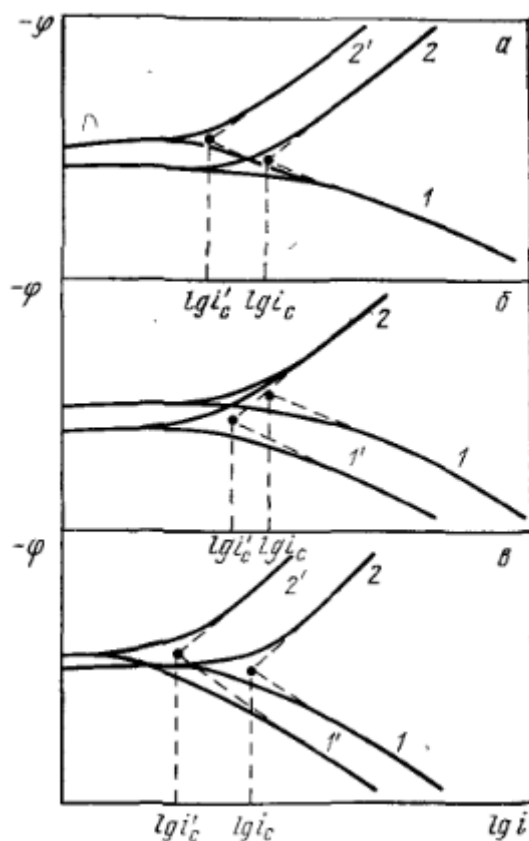


Рис. 1.1 - Ингибиторы (а — катодного, б — анодного, в — смешанного действия) влияющие на протекание процессов на электродах: 1', 1 — анодная кривая в присутствии ингибитора и без него; 2', 2, — катодная кривая в присутствии ингибитора и без него;  $i'$ ,  $i_c$  — скорости саморастворения в присутствии ингибитора и без него соответственно.

Данные способы воздействия ингибиторов на общий коррозионный процесс являются одним из значимых этапов замедления коррозии. Наличие ингибитора в агрессивной среде влияет не только на уменьшение скорости коррозии металла, а так же и на изменение электродного потенциала, физико-химических свойств поверхности и прочих характеристик металла.

Эти изменения проявляются благодаря способности ингибиторов адсорбироваться на поверхности металла, подвергающейся коррозии. Далее молекулы ингибитора, которые уже адсорбировались, воздействуют на кинетику отдельных электрохимических реакций. Отсюда следует, что адсорбция ингибитора — это первоначальный обязательный этап процесса ингибирования. Совместный процесс адсорбции ингибитора с последующим

влиянием адсорбированного вещества на ход электрохимических реакций рассматривают как механизм воздействия ингибитора.

### 1.3.2 Адсорбция ингибиторов

В зависимости от природы ингибиторов выделяют три типа адсорбции: 1) физическая – это концентрирование молекул вещества на поверхности металла за счет дисперсионных или электростатических сил; 2) химическая – концентрирование молекул вещества на поверхности металла за счет изменения или разрушения первоначальных связей и замены их новыми, что приводит к формированию химических соединений с поверхностью металла; 3) специфическая – вид адсорбции, при которой некулоновские силы преобладают над электростатическими силами отталкивания (примером является адсорбция отрицательно заряженных ионов на поверхности с таким же знаком заряда).

С помощью ряда различных критериев различают эти формы адсорбции. Теплота химической адсорбции на порядок больше, чем теплота физической. Хемосорбция происходит с энергией активации и с возрастанием температуры, а физическая адсорбция протекает без энергии активации. По скорости физическая адсорбция осуществляет быстрее, чем хемосорбция. Физическая адсорбция обратима без изменения природы вещества, а химическая адсорбция может быть обратима только при разрушении химической связи и изменении природы вещества. Силы специфической адсорбции проявляет электрическую природу [3, 4].

В некоторых исследованиях [5, 6] считается, что данные критерии являются условными и не всегда могут характеризовать определенный вид адсорбции.

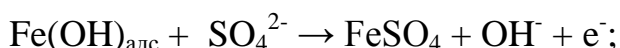
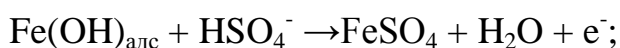
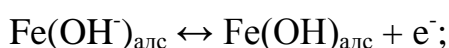
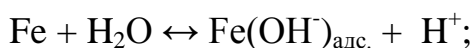
Специфическая адсорбция зависит в меньшей степени от природы металла и в большей – от свойства частиц, которые адсорбируются на поверхности [3]. К примеру, специфическая адсорбция галогенид-ионов характерна для многих металлов. А так же большинство ингибиторов, которые содержат в молекуле  $\pi$ -связи с неподеленной парой электронов, адсорбируются специфически.

Каждая форма адсорбции по-разному проявляет зависимость от заряда поверхности металла. Для физической это характерная особенность, для специфической зависимость слабо выражена, а химическая практически не проявляет такую зависимость. Чаще всего встречается физическая адсорбция ингибиторов на поверхности металлов и поэтому чтобы более точно определить эффект ингибирования нужно знать величину заряда самой поверхности.

### 1.3.3 Особенности ингибирования серной кислоты

Известно, что в водных растворах различных кислот, на скорость растворения железа значительно влияет природа отрицательно заряженных ионов, находящихся в растворе. Данное явление объясняется замедлением катодного и анодного процессов и увеличением концентрации анионов у поверхности раздела двух фаз (железо – раствор кислоты).

Яков Михайлович Колотыркин [7] занимался изучением этого явления и развивал дальнейшие представления влияния анионов на коррозию железа. Растворение железа происходит через стадию образования комплекса:



Отсюда следует, что на скорость коррозии металла оказывает концентрация анионов  $\text{HSO}_4^-$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  у поверхности металла. Скорость процесса, протекающего на аноде, можно уменьшить, если добавить в раствор хлорид ионы, которые способны вытеснить сульфат ионы с поверхности железа. Этот эффект наблюдается до определенной концентрации ионов хлора.

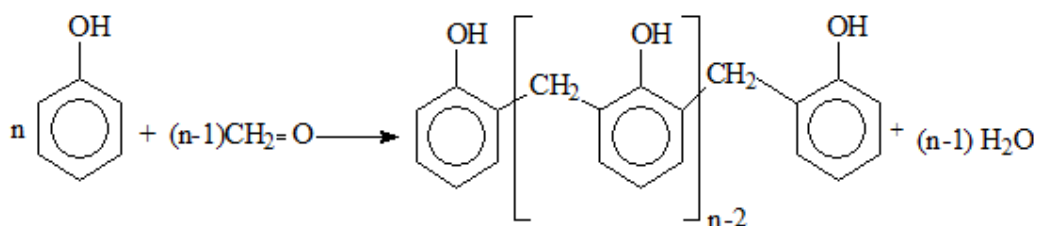
### 1.4 Технология получения ингибиторов коррозии

Ингибитор, рассматриваемый в данной работе, является аналогом циклогексанон-формальдегидной смолы (ЦГФС). Известен способ получения

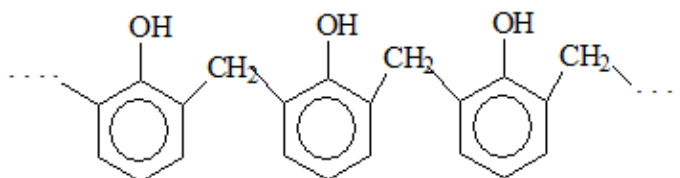
данной смолы, однако, мало что известно о технологии получения ЦГФС данной рецептуры на производстве. Наиболее распространенные из данных групп смол фенол-формальдегидные и карбамид-формальдегидные смолы. Проанализировав их технологию получения, можно составить технологическую схему получения циклогесанон-формальдегидной смолы и, соответственно, разрабатываемого ингибитора конкретной рецептуры.

#### 1.4.1 Технология получения фенол-формальдегидной смолы

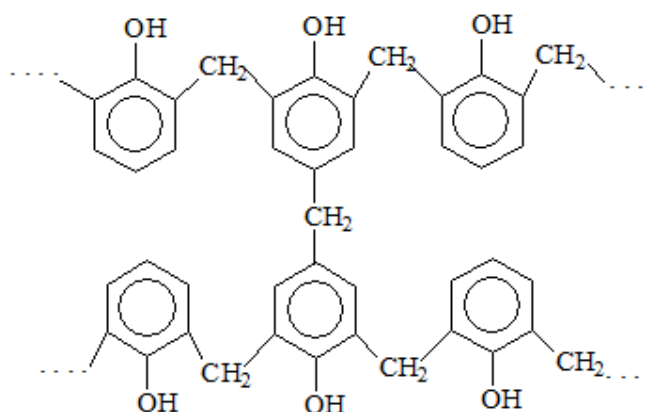
Фенол-формальдегидную смолу получают при помощи кислотных (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, и др.) или щелочных катализаторов (NH<sub>3</sub>, Ba(OH)<sub>2</sub>, NaOH). При избыточном количестве фенола в присутствии кислотного катализатора образовывается полимер линейного строения, который называется новолак. Его цепи находится около десяти фенольных остатков, которые соединяются между собой метиленовыми мостиками.



Возможно превращение новолаков в полимер с трехмерной структурой. Такое изменение структуры происходит при нагревании новолаков совместно с избыточным формальдегидом в щелочной среде. Применяя щелочной катализатор в присутствии избытка альдегида на начальном этапе поликонденсации, образуются цепи резолы линейной структуры:



Эти цепи способны «сшиваться» друг с другом по группам -CH<sub>2</sub>OH, которые находятся в пара-положении фенольного кольца. Так образовывается трехмерный полимер – резит:



Способ получения резольных смол зависит непосредственно от их назначения и условий эксплуатации. Например, по следующей технологической схеме (рис. 1.2) получают смолы, которые применяются в фанерной промышленности.

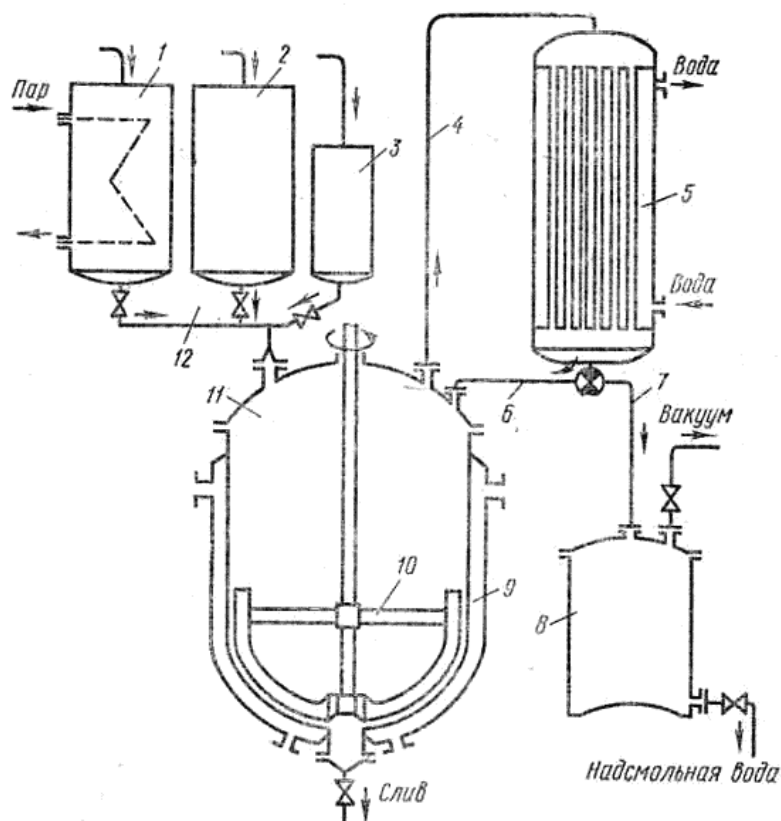


Рис. 1.2 - Технологическая схема производства фенолформальдегидных смол:

1 — мерник фенола, 2 — мерник формалина, 3 — мерник катализатора, 4, 6, 7, 12 — трубопроводы, 5 — холодильник, 8 — вакуум-сборник, 9 — паровая рубашка, 10 — мешалка, 11 — реактор.

Сырье первоначально отправляется на анализ в заводскую лабораторию, а затем дозируется с помощью весовых или объемных мерников. Реакцию конденсации проводят в реакторе, содержащем мешалку, холодильник и приборы (термометры, манометры), которые позволяют наблюдать за состоянием процесса. Обычно конденсацию фенольных смол в щелочной среде проводят по следующей схеме. Реактор нагревают до 40-45 °С, пропуская пар через паровую рубашку 9. Затем происходит загрузка расплавленного фенола либо фенола в жидком состоянии (фенольная фракция) из мерника 1 через трубопровод 12 в реактор 11. Включают мешалку 10 и из мерника 3 к фенолу подают NaOH (или другой щелочной катализатор). Смесь перемешивают 20-40 минут. Далее включают холодильник 5 на обратное действие. Таким образом, конденсат, проходя по трубопроводу 4, холодильнику 5 и трубопроводу 6 возвращается в реактор 11.

Не прекращая работу мешалки, подают воду и формалин из мерника 2. Смесь нагревают и по достижению 50-70 °С (может быть и выше) подогрев прекращают. Необходимо охлаждать смесь и поддерживать температуру в данном пределе из-за большого выделения тепла. Для этого в рубашку реактора подают охлаждающую воду.

После выдерживания смеси до получения первичных продуктов и их частичной поликонденсации, смесь снова нагревают при температуре 96-98 °С. Необходимо следить за равномерностью и интенсивностью кипения массы (периодически в рубашку аппарата подают пар или холодную воду).

При кипении происходит ускорение поликонденсации первичных веществ, снижение содержания свободного фенола и формальдегида в смоле, увеличение вязкости смолы. Далее смолу выдерживают при 70-90 °С определенное количество времени, пока не будет достигнута желаемая вязкость. Смолу охлаждают до 20-30°С при помощи подачи холодной воды в рубашку аппарата, после чего сливают ее в приемные ёмкости. При необходимости получения более высокой концентрации и вязкости полученной смолы, ее частично обезвоживают в вакууме при температуре 70-75°С и разрежении не меньше



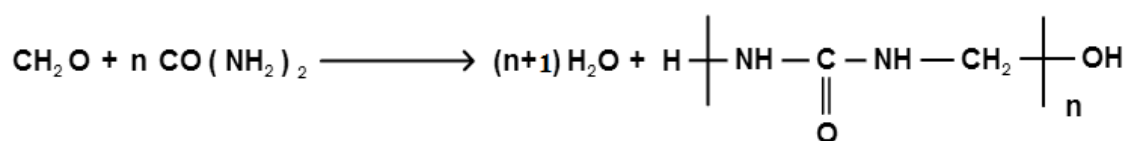
480-500 мм.рт.ст. Для этой операции холодильник переводят на прямое действие по трубопроводам 4 и 7, и подключают вакуум-насос через вакуум-сборник 8.

После высушивания смолу охлаждают до 20-30°C. Фенольные смолы имеют специфический запах. Они представляют собой бесцветные жидкости от светлого янтарного цвета до темно-вишневого, обладающие разной вязкостью.

#### 1.4.2 Технология получения карбамид-формальдегидной смолы

Образование мочевино-формальдегидных смол – это сложный и многостадийный процесс. Первоначальным продуктом является монометиллолмочевина и диметиллолмочевина. Далее из этих мономеров путем поликонденсации в слабокислой среде (pH = 5-6) или слабощелочной среде (pH = 7-8) образуются полимеры линейного строения.

Реакция поликонденсации выглядит следующим образом:



Само получение мочевино-формальдегидных смол производится непрерывным методом в жидкой фазе. Технологический процесс состоит из нескольких основных стадий: подготовка сырья; приготовление реакционного раствора; конденсация в щелочной и кислой средах; нейтрализация и сушка смолы; доконденсация смолы с мочевиной; охлаждение, стабилизация и стандартизация смолы.

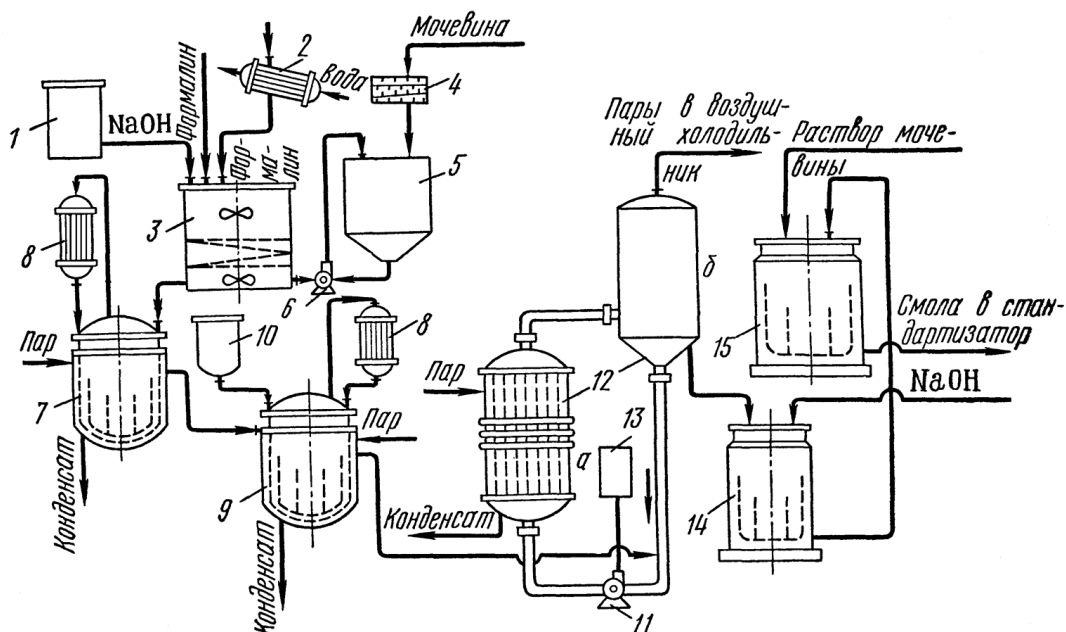


Рис.1.3 - Технологическая схема производства карбамид-формальдегидных смол непрерывным способом:

1, 13 — мерники NaOH, 2 — теплообменник, 3 — смеситель, 4 — зубчатая дробилка, 5 — ёмкость, 6, 11 — циркуляционные насосы, 7 — первый реактор, 8 — холодильник, 9 — второй реактор, 10 — мерник кислоты, 12 — выпарной аппарат (а — кипятильник, б — сепаратор), 14 — сборник смолы, 15 — реактор.

Раствор едкого натра (2%-ый) из мерника 1 и раствор формальдегида (40%-ый) из прицеховой ёмкости попадают в смеситель 3. Загружают такое количество гидроксида натрия, чтобы раствор получился в пределах  $\text{pH} = 4,8 \div 6,5$ . В зубчатой дробилке 4 происходит измельчение мочевины, которая затем попадает в ёмкость 5. Через эту ёмкость циркулирует смесь формалина с гидроксидом натрия, подаваемая с помощью циркуляционного насоса 6 из смесителя 3. Циркуляция производится до тех пор, пока карбамид не растворится полностью. После этого определяют водородный показатель раствора, который должен находиться в допустимых пределах ( $\text{pH} 7,5 \div 8,5$ ). А так же определяют показатель преломления, который должен быть в пределах  $1,409 \div 1,412$ . В смесителе 3 поддерживается температура  $25 \div 30^\circ\text{C}$ .

Раствор, прошедший аналитический контроль и подходящий по всем показателям, непрерывно поступает из смесителя 3 в реактор 7. Реактор

представляет собой вертикальный цилиндрический аппарат идеального смешения непрерывного действия, снабженный приварной рубашкой, по которой подается перегретый пар для нагревания реакционной смеси, мешалкой якорного типа и выносным холодильником 8. В реакторе 7 проводится поликонденсация в щелочной среде при температуре  $95^{\circ}\text{C}$  ( $\pm 5^{\circ}\text{C}$ ). В ходе реакции изменяется показатель кислотности раствора (до рН  $6,0 \div 7,0$ ). При изменившемся рН в начале процесса получается раствор моно- и диметилломочевин в воде. Далее при повышении температуры смеси начинается процесс поликонденсации, в результате которых образуется полимер линейного строения и вода.

Из реактора 7 жидкая реакционная смесь непрерывно попадет в реактор 9, в который постоянно подается раствор серной кислоты (1%-ый) из мерника 10. Температура  $96^{\circ}\text{C}$  ( $\pm 2^{\circ}\text{C}$ ) и рН смеси  $5,2$  ( $\pm 0,2$ ) поддерживаются в реакторе постоянными. Процесс конденсации смолы не прекращается до тех пор, пока вязкость конечного продукта не достигнет 14 с, которая измеряется вискозиметром ВЗ-1.

После реактора 9 раствор сконденсировавшейся смолы попадает в выпарной аппарат 12 с помощью циркуляционного насоса 11. Выпарной аппарат 11 состоит из двух аппаратов: а) кожухотрубного теплообменника (кипятильника), в трубном пространстве которого протекает смола, а в межтрубное пространство подается пар под давлением; б) сепаратора с корпусом цилиндрической формы, с днищем цилиндрической формы и эллиптической крышкой. Смола нейтрализуется непрерывной подачей 2-%ого раствора NaOH из мерника 13 в насос 11. После нейтрализации рН среды становится равным  $7,5$  ( $\pm 0,5$ ).

Смолу сушат при рН равном от  $7,0$  до  $7,8$  и при температуре  $96-100^{\circ}\text{C}$  пока значение вязкости не будет попадать в интервал от 50 до 120 (по вискозиметру ВЗ-1). Пары, которые выделяются при сушении смол, попадают в воздушный холодильник и конденсируются. Надсмольную воду собирают в емкость и затем используют для дальнейшей обработки.

Далее высушенная смола попадает в сборник 14, в котором содержится 2%-ный NaOH, служащий для поддержания pH смолы в интервале от 7,0 до 8,0. Пройдя через сборник 14, смола попадает в реактор 15, в который подают 64-67 %-ный водный раствор мочевины, и при 60-85°C смола продолжает конденсироваться до достижения содержания формальдегида меньше 1,2 %.

Полученная смола стабилизируется при перемешивании с 25%-ной аммиачной водой в стандартизаторе, в который она поступает из реактора 15. Стабилизация повышает pH до 7,5-9,0 и продлевает жизнеспособность смолы. По окончании стандартизации смола при помощи насосов собирается в ёмкостях, из которых её перекачивают в ЖД цистерны и бочки.

### 1.5 Ингибитор на основе масла ПОД

Циклогексанон-формальдегидная смола получается путем поликонденсации циклогексанона и формальдегида. По аналогии с ЦГФС получается смола из уротропина и масла ПОД. Один из взаимодействующих компонентов является формальдегид, получающийся после разложения уротропина, а второй компонент – дианон, содержащийся в масле ПОД. Благодаря димеру циклогексанона (дианону) само масло ПОД обладает ингибирующими свойствами, но слабовыраженными. Для повышения эффективности ингибирующих свойств дианон подвергают поликонденсации и амминированию.

#### 1.5.1 Ингибирующая активность масла ПОД

Осуществлено разделение масла ПОД, являющегося побочным продуктом получения капролоктама, на фракции: продукт окисления и продукт дегидрирования, а также установление его состава с помощью ГЖХ, инфракрасной спектроскопии, гравиметрических и электрохимических методов анализа [8, 9]. Таким образом, были выявлены основные компоненты масла ПОД, которые влияют на его ингибирующую способность. Сделан вывод о том, что ингибирующие свойства зависят от содержания дианона, который

получается в результате автоконденсации циклогексанона, и от соотношения присутствующих совместно с ним компонентов.

Дианон является смесью изомеров 2-циклогексилциклогексанона и 2-циклогексенилциклогексанона, и содержание этой смеси в масле ПОД варьируется от 40 до 60%. Кроме смеси изомеров в масле содержатся: циклогексанол, циклогесанон, простые и сложные эфиры циклогексанола и карбоновых кислот, продукты дальнейшего уплотнения дианона, то есть олигомеры циклогексанона и высококипящие смолы. Масло ПОД подвергли фракционированию с водяным паром для того, чтобы установить, какое влияние каждый компонент его состава оказывает на ингибирующую активность. Получены фракции с определенным температурным интервалом, сделан вывод о составе каждой фракции путем хроматографии и спектроскопии.

Получили несколько фракций, среди которых две предположительно содержат наибольшее количество дианона (по показателю преломления). Для получения более подробной информации о составе были получены хроматограммы каждой выделенной фракции и специально синтезированного из циклогексанона дианона и спектры в ИК областях. Каждая фракция была подвергнута коррозионным испытаниям в 20%-ной HCl на металлических пластинах (Ст3) при температуре 95-98°C в течение одного часа. Таким способом определили ингибирующую активность каждой полученной фракции. Полученные результаты проведенных исследований показывают, что в основном димеры и олигомеры циклогексанона придают ингибирующую активность маслу ПОД.

### 1.5.2 Ингибирующая активность модифицированного масла ПОД

Органические соединения, в составе которых присутствует азот, в значительной степени ингибируют коррозию металлов в соляной кислоте (гетероциклические, алифатические и ароматические амины, а так же имины) [10].

При производстве некоторых органических веществ остаются отходы, которые возможно применять в качестве ингибиторов. Одним из побочных продуктов производства капролактама является масло ПОД, к которому проявляется особый интерес из-за его способности тормозить коррозионный процесс.

Исследования ингибирующего действия масла ПОД [8] в 20%-ом растворе соляной кислоты показали, что его степень защиты при концентрации 1 масс. % невелика и находится в пределах 85 – 88%. Известен тот факт, что при модификации молекул ингибитора путем увеличения его структуры и замещения полярных групп на более активные, эффективность ингибирования возрастает [11, 12]. Таким образом, для достижения улучшенных свойств основного компонента масла ПОД (дианона) были проведены исследования [10].

Укрупнение молекулы было достигнуто путем конденсации молекул дианона с формальдегидом. Продукт конденсации называется X – смолой. Исходная функциональная группа дианона  $C=O$  была заменена на группы  $C=NH$  или  $C-NH_2$ . Замена произошла благодаря реакции амминирования аммиаком X – смолы. Полученный продукт после модификации приобрел наименование амминированной X – смолы (АмХ – смола). Было проведено исследование ингибирующих свойств АмХ – смолы в растворе соляной кислоты путем электрохимических, переменноточковых импедансных измерений и потенциометрической поляризации.

Полученные результаты исследования:

- при увеличении концентрации ингибитора преимущественно тормозится реакция, происходящая на аноде (потенциал коррозии смещается в сторону анода, уменьшение значений анодных токов).

- эффективность ингибитора после его модификации возросла. Его степень защиты в растворах соляной кислоты высокой концентрации находится в пределах 92 – 93 % при концентрации ингибитора 1 масс. %.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 2.1 Синтез циклогексанон-формальдегидной смолы

Оборудование и реагенты: весы аналитические по ГОСТ 24104-2001 (не ниже 2-го класса точности, с погрешностью взвешивания не более 0,00025 г); круглодонная колба на 100 см<sup>3</sup> по ГОСТ 25336–82; обратный холодильник по ГОСТ 25336–82; электроплитка; универсальный индикатор; уротропин по ГОСТ 1381–73; метиловый спирт по ГОСТ 2222–95; изопропиловый спирт по ГОСТ 9805–84; масло ПОД по ТУ 2433-016-00205311-99; 38%-ая соляная кислота по ГОСТ 3118–77.

Экспериментальное определение оптимального соотношения компонентов реакции смеси и технологические параметры процесса

В проведенных работах [13] были определены оптимальные мольные соотношения для загрузки веществ. Мольное соотношение дианон : уротропин составляет 2:1.

По этому соотношению можно рассчитать навески веществ. Молярная масса дианона 178 г/моль, а молярная масса уротропина 140 г/моль. Таким образом, при мольном отношении 2:1 их соотношение молярных масс будет 356:140. Далее делим 356 на 140 и получаем массовое отношение: 2,54 г дианона приходится на 1 г уротропина. Так как примерное содержание дианона в масле ПОД от 40 до 60 % (для расчета принято 50%), то получается следующее соотношение: на 5,1 г масла ПОД приходится на 1 г уротропина (в процентных массовых соотношениях 83,6:16,4).

Для проведения эксперимента в лабораторных условиях загружают реакционную смесь массой 50 г (без учета соляной кислоты) при том, что 20% от массы (10 г) составляет растворитель, а 80% от массы (40г) составляет смесь масла ПОД и уротропина. Соответственно, загрузка составляет 10 г растворителя, 33,44 г масла ПОД (83,6% от 40 г) и 6,56 г уротропина (16,4% от 40 г).

Для проведения реакции немаловажную роль играет последовательность загрузки реагентов. Первым в колбу вносится уротропин, вторыми смесь растворителя с соляной кислотой и последним масло ПОД. Для того чтобы реакция началась, исходную смесь нужно нагреть с помощью электроплитки. Включив электроплитку, плавно увеличиваем температуру. Дойдя до определенной температуры нагревания, смесь начинает кипеть, с этого момента начинаем фиксировать рН по универсальному индикатору (пропитанная бумага). Цвет соответствующий слабощелочной среде будет говорить о том, что начал выделяться аммиак. С начала выделения аммиака засекают время начала реакции. Продолжительность синтеза составляет восемь часов. Данная продолжительность определена в ранее проведенных работах [13]. По мере протекания реакции температура кипения реакционной смеси будет увеличиваться (ввиду увеличения молекулярной массы продукта), поэтому нужно будет плавно увеличивать температуру нагрева плиткой. За счет кипения растворителя осуществляется перемешивание реакционной смеси, что является допустимым в лабораторных условиях. Но на производстве эту функцию (перемешивание) выполняет мешалка реактора.

#### Методика проведения синтеза

Взвешивают рассчитанное количество уротропина, растворителя, масла ПОД и концентрированной соляной кислоты. Уротропин, растворитель вместе с соляной кислотой и маслом ПОД последовательно загружают в круглодонную колбу, закрепленную на штативе с обратным холодильником, под колбой находится подключенная электрическая плитка. Реакционную смесь нагревают на электроплитке до начала разложения уротропина, которое определяют по появлению аммиака в парах с помощью универсального индикатора (лакмусовой бумажки). На протяжении синтеза следят за изменением цвета и вязкости реакционной массы. Об окончании реакции судят по уменьшению интенсивности выделения аммиака и аминному числу пробы.



По завершении синтеза реакцию массу переносят в закрытую посуду, чтобы избежать потери растворителя. Определяют массу компонентов и рассчитывают выход продукта без потерь.

Уротропин (У) – 6,56 г;

Соляная кислота (HCl) – 2,44 г;

Растворитель (Р) – 10,0 г;

Масло ПОД (МПОД) – 33,44 г.

Общая загрузка компонентов составляет (О) = 52,44 г

Масса реакционной смеси = 52,44 г (100%)

Масса растворителя (Р') = 9,70 г (18,50%)

Масса смолы (С) = 52,44 – 9,70 = 42,74 г (81,50%)

## 2.2 Определение аминного числа

Оборудование и реагенты: весы аналитические по ГОСТ 24104-2001 (не ниже 2-го класса точности, с погрешностью взвешивания не более 0,00025 г); бюретка на 25 см<sup>3</sup> по ГОСТ 20292-74; цилиндр мерный на 25 см<sup>3</sup> по ГОСТ 1770-74; колба коническая на 100см<sup>3</sup> по ГОСТ 25336-82; спирт изопропиловый, чда или хч по ГОСТ 9805-84; кислота соляная 0,1н, приготовленная из фиксаля по ГОСТ 857-95; индикатор бромкрезоловый зеленый, 1%-ый раствор в этиловом спирте; спирт этиловый, ректификат по ГОСТ 18300-87.

Методика определения.

Навеску образца массой 1÷1,2 г, взвешенную с точностью до 4-го знака, помещают в колбу с притертой пробкой и растворяют в 20 см<sup>3</sup> изопропилового спирта или предварительно нейтрализованного по фенолфталеину этилового спирта, затем добавляют 1-2 мл спиртового раствора бромкрезолового зеленого и титруют соляной кислотой. Титрование ведут до изменения окраски индикатора от сине-зеленой до светло-коричневой (кофейный оттенок), устойчивой в течение 30 секунд.

Обработка результатов.

Аминное число (в мг КОН/г образца) рассчитывают по формуле:

$$A. ч. = \frac{M_{KOH} * V_K * N_K}{m} \quad (2.1)$$

где  $M_{KOH}$  – молекулярная масса гидроксида калия ( $M_{KOH} = 56,1$  г/моль);  $V_K$  – объем кислоты, израсходованной на титрование, мл;  $N_K$  – нормальность кислоты, моль-экв/л;  $m$  – масса образца, г.

Аминные числа (первое определение после получения смолы):

$$(A. ч.)_1 = \frac{56,1 * 6,2 * 0,1}{0,9433} = 36,87 \frac{\text{мг KOH}}{\text{г}}$$

$$(A. ч.)_2 = \frac{56,1 * 6,3 * 0,1}{1,0083} = 35,05 \frac{\text{мг KOH}}{\text{г}}$$

$$(A. ч.)_{\text{ср}} = \frac{36,87 + 35,05}{2} = 35,96 \frac{\text{мг KOH}}{\text{г}}$$

Аминные числа (спустя несколько месяцев):

$$(A. ч.)_1 = \frac{56,1 * 12,5 * 0,1}{0,5001} = 140,22 \frac{\text{мг KOH}}{\text{г}}$$

$$(A. ч.)_2 = \frac{56,1 * 12,8 * 0,1}{0,5004} = 143,50 \frac{\text{мг KOH}}{\text{г}}$$

$$(A. ч.)_{\text{ср}} = \frac{140,22 + 143,50}{2} = 141,86 \frac{\text{мг KOH}}{\text{г}}$$

Аминное число характеризует количество амино- и иминогрупп в составе молекулы и напрямую влияет на эффективность защитного действия.

### 2.3 Определение молекулярной массы криоскопическим методом по бензолу

Оборудование и реагенты: прибор Бекмана; весы аналитические по ГОСТ 24104-2001 (не ниже 2-го класса точности, с погрешностью взвешивания не более 0,00025 г); цилиндр мерный на 25 см<sup>3</sup> по ГОСТ 1770-74; колба коническая на 100 см<sup>3</sup> по ГОСТ 25336-82; кислота соляная, 0,1 н, приготовленная из фиксанала по ГОСТ 857-95; бензол по ГОСТ 9572-93; лед; холодная вода; хлорид натрия (для лучшего поддержания температуры) по ГОСТ 4233-77.

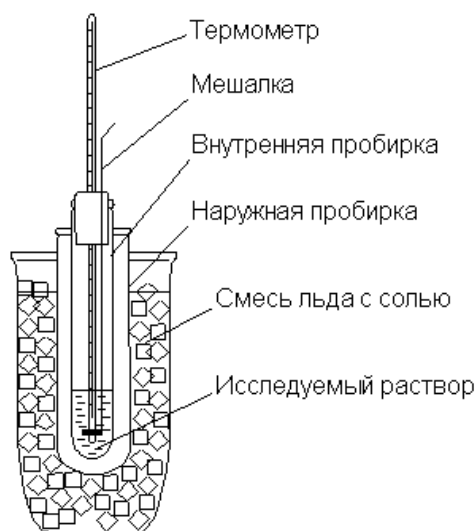


Рис. 2.1 – Прибор Бекмана.

Методика определения понижения температуры кристаллизации раствора [14].

В заранее подготовленную внутреннюю пробирку прибора Бекмана переливают такое количество бензола, чтобы нижний резервуар термометра, помещенного в пробирку, был полностью в бензоле. Внутреннюю пробирку со всем содержимым переносят во внешнюю пробирку, которую затем помещают в ёмкость с охлаждающей смесью. Бензол постоянно перемешивают с помощью мешалки, установленной во внутренней пробирке, и следят за изменением уровня столбика ртути в капилляре термометра. При переохлаждении бензола после долгого понижения уровня ртути капилляра наступает его резкое повышение и установление на определенном значении, которое соответствует температуре кристаллизации бензола ( $t_0 = 5,5 \text{ } ^\circ\text{C}$ ). По окончании опыта внутреннюю пробирку извлекают из внешней, удаляют из неё бензол, промывают её дистиллированной водой до полного удаления остатков бензола, сушат и подготавливают для проведения дальнейших опытов.

Взвешивают определенное количество смолы и приливают к ней некоторое количество бензола. Раствор переносят во внутреннюю пробирку и с помощью мешалки перемешивают раствор, до тех пор, пока смола полностью не растворится и раствор не станет полностью однородным.

Внутреннюю пробирку переносят во внешнюю и по выше описанному методу охлаждают раствор, отмечая температуру при которой раствор начинает кристаллизоваться ( $t_{кр}$ ).

С понижением температуры увеличивается число выпадающих кристаллов бензола, из-за чего увеличивается концентрация раствора. Поэтому за начальную температуру кристаллизации раствора  $t_{кр}$  принимают наивысший показатель температуры после переохлаждения. Опыт проводят три раза и определяют среднее понижение температуры кристаллизации раствора ( $\Delta t_{кр}$ ).

Рассчитывают понижение температуры кристаллизации раствора:

$$\Delta t_{кр} = t_0 - t_{кр} \quad (2.2)$$

$$\Delta t_{кр.1} = 5,5 - 3,7 = 1,8^\circ C$$

$$\Delta t_{кр.2} = 5,5 - 3,0 = 2,5^\circ C$$

$$\Delta t_{кр.3} = 5,5 - 2,2 = 3,3^\circ C$$

$$\Delta t_{кр} = \frac{1,8 + 2,5 + 3,3}{3} = 2,5^\circ C$$

Расчет молекулярной массы смолы.

Молекулярную массу растворённого вещества определяют по формуле:

$$M = \frac{K * g_2 * 1000}{g_1 * \Delta t_{кр}} \quad (2.3)$$

где  $K$  – криоскопическая константа бензола ( $K = 5,07 \text{ К*кг /моль}$ ),  $g_1$  – масса растворителя, г;  $g_2$  – масса растворённого вещества, г.

$$M = \frac{5,07 * 0,8364 * 1000}{5,571 * 2,5} = 304,47 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$$

#### 2.4 Определение молекулярной массы криоскопическим методом по камфоре

Оборудование и реагенты: Весы аналитические по ГОСТ 24104-2001(не ниже 2-го класса точности, с погрешностью взвешивания не более 0,00025 г); прибор Бекмана; стакан химический на 250 см<sup>3</sup> по ГОСТ 25336–82; электроплитка; камфора по ТУ 2416-001-94100417-06.

Методика определения.

Первым делом взвешивают навеску смолы ( $g_1$ ) и стакан, в который она помещается. Ожидая, что значение молекулярной массы смолы будет в пределах 280-300 г/моль, а разность температур плавления ( $\Delta t$ ) чистой камфоры и смеси камфоры со смолой будет примерно  $15^\circ\text{C}$ , определяют сколько грамм камфоры ( $G_2$ ) понадобится для проведения опыта.

После проделанных операций выполняют первую стадию опыта. В стакан с взвешенной смолой добавляют необходимое количество камфоры, включают электроплитку и начинают медленно нагревать смесь. Стараются не допускать резкого скачка температуры смеси, чтобы избежать очень быстрой улетучиваемости камфоры и порчи смолы. Нагревание ведется до момента полного смешивания компонентов в стакане. Во время опыта заметно как камфора возгоняется и улетучивается, что свидетельствует о потере массы смеси.

По окончании первой стадии опыта стаканчик со смесью охлаждают и снова взвешивают. Определяют потерю массы смеси и находят массу камфоры после нагревания ( $G_1$ ).

Затем приступают ко второй стадии опыта. Застывшую смесь переносят во внутреннюю колбу прибора Бекмана. Берут такое количество смеси, которое смогло бы покрывать нижний резервуар термометра при полном переходе ее в жидкое состояние. Внутреннюю колбу переносят во внешнюю колбу и закрепляют прибор в штативе. Помещают термометр во внутреннюю колбу, которую закрывают пробкой. Готовый прибор устанавливают над электроплиткой. После проверки всего оборудования включают электроплитку, затем медленно и плавно повышают температуру. Это делают для того, чтобы не испортить смесь и отчетливо увидеть температуру плавления смеси. По достижении температуры, при которой смесь полностью переходит в жидкое состояние, её записывают ( $t_2$ ). После этого установку постепенно охлаждают и подготавливают её для аналогичного опыта определения температуры плавления чистой камфоры ( $t_1$ ).

Далее определяют разность температур плавления смеси и чистой каффоры ( $\Delta t$ ). Получив необходимые данные, рассчитывают молекулярную массу смолы.

Необходимое количество каффоры рассчитывается по формуле:

$$G_2 = \frac{K * g_1 * 1000}{M * \Delta t} \quad (2.4)$$

где  $K$  – криоскопическая константа каффоры ( $K = 38,5 \text{ К*кг/моль}$ );  $g_1$  – масса смолы, г;  $M$  – ожидаемая молекулярная масса, г/моль;  $\Delta t$  – ожидаемая разность температур плавления чистой каффоры и смеси каффоры со смолой, °С.

$$G_2 = \frac{38,5 * 1,001 * 1000}{300 * 15} = 8,564 \text{ г}$$

Полученное значение округляем до 10,00 г для того, чтобы взять количество каффоры с запасом.

Масса каффоры после нагревания  $G_1 = 7,212 \text{ г}$ .

Температура плавления смеси  $t_2 = 161^\circ\text{С}$ , температура плавления чистой каффоры  $t_1 = 180^\circ\text{С}$ . Находим разность температур плавления:

$$\Delta t = 180 - 161 = 19^\circ\text{С}$$

Молекулярную массу смолы рассчитывают по следующей формуле:

$$M = \frac{K * g_1 * 1000}{G_1 * \Delta t} \quad (2.5)$$

$$M = \frac{38,5 * 1,001 * 1000}{7,212 * 19} = 281,24 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$$

## 2.5 Проведение испытаний

Оборудование и реагенты: Весы аналитические по ГОСТ 24104-2001 (не ниже 2-го класса точности, с погрешностью взвешивания не более 0,00025 г); колбы плоскодонные на 100 см<sup>3</sup> по ГОСТ 25336-82; эксикатор по ГОСТ 25336-82; штангенциркуль по ГОСТ 166–80; наждачная бумага; водяная баня; обратный холодильник по ГОСТ 25336–82; раствор серной кислоты по ГОСТ 4204–77 с массовой долей 20% и 10%; ацетон по ГОСТ 2603–79; хлорид натрия по ГОСТ 4233-77; ингибитор.

Методика проведения испытаний.

Образцами для испытаний служат плоские металлические пластины из листовой низкоуглеродистой стали (Ст3) по ГОСТ 1050–74, прямоугольной формы размером  $(40,5 \times 20,0 \pm 0,1)$  мм с толщиной  $(2,2 \pm 0,1)$  мм.

Образцы стали зачищают наждачной бумагой различной дисперсности до блестящей поверхности. Размеры очищенных образцов измеряют с помощью штангенциркуля и записывают. После этого образцы тщательно промывают дистиллированной водой и обезжиривают в ацетоне. После обезжиривания образцы сушат. Затем взвешивают на весах и записывают вес образца.

Для поддержания заданной температуры во время испытания используют водяную баню, заполненную проточной водой комнатной температуры. Подготовленные образцы помещают вертикально, обеспечивая контакт всей поверхности образцов с кислотой, в плоскодонные колбы объемом 100 мл, снабженные обратными холодильниками и помещенные в водяную баню. В одну из колб заливают раствор серной кислоты заданной концентрации, в другую колбу заливают такой же раствор кислоты с добавлением заданного количества хлорида натрия и в последнюю колбу помимо раствора кислоты и хлорида натрия добавляют заданное количество ингибитора.

Образцы выдерживают в течение четырех часов при комнатной температуре, после чего их извлекают из колбы, промывают, высушивают и вновь взвешивают на весах и записывают вес образца. Затем обрабатывают результаты и находят скорость коррозии образца, коэффициент торможения и эффективность защитного действия ингибитора (степень защиты).

Обработка результатов испытаний.

Скорость коррозии (измеряется в  $\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ ) рассчитывают по следующей формуле:

$$W_{\text{корр}} = \frac{\Delta m}{S * \tau} \quad (2.6)$$

где  $\Delta m$  – разность масс образца до испытания и после испытания, г;  $S$  – площадь стальной пластинки,  $\text{м}^2$ ;  $\tau$  – время проведения испытаний, ч.

Разность масс находится по формуле:

$$\Delta m = m - m' \quad (2.7)$$

где  $m$  – масса образца до испытаний, г;  $m'$  – масса образца после испытаний, г.

Площадь стальной пластинки находится по формуле:

$$S = 2 * a * b + 2 * a * h + 2 * b * h \quad (2.8)$$

Где  $a$  – длина пластинки, мм;  $b$  – ширина пластинки, мм;  $h$  – толщина пластинки, мм.

Стоит отметить, что различают:  $W_{\text{корр}}^0$  – скорость коррозии образца в растворе кислоты,  $W_{\text{корр}}^{0(C)}$  – скорость коррозии образца в растворе кислоты с добавлением хлорида натрия,  $W_{\text{корр}}^{i(C)}$  – скорость коррозии образца в растворе кислоты с добавлением хлорида натрия и ингибитора.

Коэффициент торможения (безразмерная величина) вычисляют как:

$$\gamma = \frac{W_{\text{корр}}^0}{W_{\text{корр}}^{0(C)}} = \frac{W_{\text{корр}}^0}{W_{\text{корр}}^{i(C)}} \quad (2.9)$$

Степень защиты (измеряется в %) рассчитывают по формуле:

$$Z = 1 - \frac{1}{\gamma} * 100\% \quad (2.10)$$

Экспериментальные данные первого опыта:

Пластина 1:

$a = 40,5$  мм;  $b = 20,0$  мм;  $h = 2,2$  мм;  $m = 13,6146$  г  $m' = 13,5577$  г.

Находилась в 100 мл 20%  $H_2SO_4$ .

Пластина 2:

$a = 40,5$  мм;  $b = 20,0$  мм;  $h = 2,2$  мм;  $m = 13,5503$  г;  $m' = 13,5130$  г.

Находилась в 100 мл 20%  $H_2SO_4$  + 1 г  $NaCl$ .

Пластина 3:

$a = 40,6$  мм;  $b = 20,0$  мм;  $h = 2,2$  мм;  $m = 13,5995$  г;  $m' = 13,5983$  г.

Находилась в 100 мл 20%  $H_2SO_4$  + 1 г  $NaCl$  + 0,5 г ингибитора.

Расчеты:



$$S_1 = 2 * 40,5 * 20,0 + 2 * 20,0 * 2,2 + 2 * 40,5 * 2,2 = 1886,2 \text{ мм}^2$$

$$= 0,018862 \text{ м}^2$$

$$S_2 = 2 * 40,5 * 20,0 + 2 * 20,0 * 2,2 + 2 * 40,5 * 2,2 = 1886,2 \text{ мм}^2$$

$$= 0,018862 \text{ м}^2$$

$$S_3 = 2 * 40,6 * 20,0 + 2 * 20,0 * 2,2 + 2 * 40,6 * 2,2 = 1890,64 \text{ мм}^2$$

$$= 0,0189064 \text{ м}^2$$

$$W_{\text{корр}}^0 = \frac{13,6146 - 13,5577}{0,018862 * 4} = 0,7542 \frac{\text{г}}{\text{м}^2 * \text{ч}}$$

$$W_{\text{корр}}^{0(\text{C})} = \frac{13,5503 - 13,5130}{0,018862 * 4} = 0,4944 \frac{\text{г}}{\text{м}^2 * \text{ч}}$$

$$W_{\text{корр}}^{i(\text{C})} = \frac{13,5995 - 13,5983}{0,0189064 * 4} = 0,0159 \frac{\text{г}}{\text{м}^2 * \text{ч}}$$

$$\gamma_1 = \frac{0,7542}{0,4944} = 1,52$$

$$\gamma_2 = \frac{0,7542}{0,0159} = 47,43$$

$$Z_1 = 1 - \frac{1}{1,52} * 100\% = 34,2\%$$

$$Z_2 = 1 - \frac{1}{47,43} * 100\% = 97,9\%$$

Экспериментальные данные второго опыта:

Пластина 1:

$a = 40,4 \text{ мм}; b = 19,9 \text{ мм}; h = 2,2 \text{ мм}; m = 13,5782 \text{ г}; m' = 13,4960 \text{ г}.$

Находилась в 100 мл 10%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Пластина 2:

$a = 40,6 \text{ мм}; b = 19,9 \text{ мм}; h = 2,2 \text{ мм}; m = 13,6657 \text{ г}; m' = 13,6315 \text{ г}.$

Находилась в 100 мл 10%  $\text{H}_2\text{SO}_4 + 1 \text{ г NaCl}.$

Пластина 3:

$a = 40,5 \text{ мм}; b = 19,9 \text{ мм}; h = 2,2 \text{ мм}; m = 13,5910 \text{ г}; m' = 13,5882 \text{ г}.$

Находилась в 100 мл 10%  $\text{H}_2\text{SO}_4 + 1 \text{ г NaCl} + 0,5 \text{ г ингибитора}.$

Расчеты:

$$S_1 = 2 * 40,4 * 19,9 + 2 * 19,9 * 2,2 + 2 * 40,4 * 2,2 = 1873,24 \text{ мм}^2$$

$$= 0,0187324 \text{ м}^2$$

$$S_2 = 2 * 40,6 * 19,9 + 2 * 19,9 * 2,2 + 2 * 40,6 * 2,2 = 1882,08 \text{ мм}^2$$

$$= 0,0188208 \text{ м}^2$$

$$S_3 = 2 * 40,5 * 19,9 + 2 * 19,9 * 2,2 + 2 * 40,5 * 2,2 = 1877,66 \text{ мм}^2$$

$$= 0,0187766 \text{ м}^2$$

$$W_{\text{корр}}^0 = \frac{13,5782 - 13,4960}{0,0187324 * 4} = 1,0970 \frac{\text{г}}{\text{м}^2 * \text{ч}}$$

$$W_{\text{корр}}^{0(\text{C})} = \frac{13,6657 - 13,6315}{0,0188208 * 4} = 0,4543 \frac{\text{г}}{\text{м}^2 * \text{ч}}$$

$$W_{\text{корр}}^{i(\text{C})} = \frac{13,5910 - 13,5882}{0,0187766 * 4} = 0,0373 \frac{\text{г}}{\text{м}^2 * \text{ч}}$$

$$\gamma_1 = \frac{1,0970}{0,4543} = 2,41$$

$$\gamma_2 = \frac{1,0970}{0,0373} = 29,41$$

$$Z_1 = 1 - \frac{1}{2,41} * 100\% = 58,5\%$$

$$Z_2 = 1 - \frac{1}{29,41} * 100\% = 96,6\%$$

Экспериментальные данные третьего опыта:

Пластина 1:

$a = 40,6 \text{ мм}; b = 20,0 \text{ мм}; h = 2,2 \text{ мм}; m = 13,6655 \text{ г}; m' = 13,6640 \text{ г}.$

Находилась в 100 мл 20%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 3 г  $\text{NaCl}$  + 0,5 ингибитора.

Пластина 2:

$a = 40,5 \text{ мм}; b = 20,0 \text{ мм}; h = 2,2 \text{ мм}; m = 13,6040 \text{ г}; m' = 13,5650 \text{ г}.$

Находилась в 100 мл 20%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 3 г  $\text{NaCl}$ .

Расчеты:

$$S_1 = 2 * 40,6 * 20,0 + 2 * 20,0 * 2,2 + 2 * 40,6 * 2,2 = 18890,64 \text{ мм}^2$$

$$= 0,0189064 \text{ м}^2$$

$$S_2 = 2 * 40,5 * 20,0 + 2 * 20,0 * 2,2 + 2 * 40,5 * 2,2 = 1886,2 \text{ мм}^2$$

$$= 0,018862 \text{ м}^2$$

$$W_{\text{корр}}^0 = 0,7542 \frac{\text{г}}{\text{м}^2 * \text{ч}}$$

$$W_{\text{корр}}^{0(C)} = \frac{13,6040 - 13,5650}{0,018862 * 4} = 0,5169 \frac{\text{г}}{\text{м}^2 * \text{ч}}$$

$$W_{\text{корр}}^{i(C)} = \frac{13,6655 - 13,6640}{0,0189064 * 4} = 0,0198 \frac{\text{г}}{\text{м}^2 * \text{ч}}$$

$$\gamma_1 = \frac{0,7542}{0,5169} = 1,46$$

$$\gamma_2 = \frac{0,7542}{0,0198} = 38,09$$

$$Z_1 = 1 - \frac{1}{1,46} * 100\% = 31,5\%$$

$$Z_2 = 1 - \frac{1}{38,09} * 100\% = 97,4\%$$

Все результаты испытаний занесены в таблицу 2.1.

Таблица 2. 1 – результаты испытаний

Образец	С <sub>кислоты</sub> , %	С <sub>соли</sub> , %	С <sub>ингибитора</sub> , %	W <sub>коррозии</sub> , г/(м <sup>2</sup> *ч)	γ	Z, %
Без ингибитора	20	-	-	0,7542	-	-
Без ингибитора	20	1	-	0,4944	1,52	34,2
С ингибитором	20	1	0,5	0,0159	47,43	97,9
Без ингибитора	10	-	-	1,0970	-	-
Без ингибитора	10	1	-	0,4543	2,41	58,5
С ингибитором	10	1	0,5	0,0373	29,41	96,6
Без ингибитора	20	3	-	0,5169	1,46	31,5
С ингибитором	20	3	0,5	0,0198	38,09	97,4

### 3. ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

#### 3.1 Разработка технологической схемы и ее описание

За основу взяли технологическую схему производства мочевиноформальдегидных смол [15]. Оптимизировали ее для технологической схемы производства циклогексанон-формальдегидных смол, путем добавления и изменения элементов основной схемы.

Технологический процесс производства ингибитора ведется по следующим стадиям:

- 1) Подготовка, взвешивание и измерение сырья
- 2) Получение продукта
- 3) Расфасовка, маркировка и упаковка готового продукта

##### 3.1.1 Подготовка, взвешивание и измерение сырья

Все сырье, основные, упаковочные и вспомогательные материалы должны быть проверены в соответствии с нормами технологического регламента.

Масло ПОД – побочный продукт получения капролактама. Если оно образуется на данном предприятии, то доставляется общезаводским транспортом. Уротропин, метиловый спирт, изопропиловый спирт и соляная кислота поступают партиями. При поступлении каждой новой партии отбирается проба для анализа показателей, обязательных для проверки.

Для предотвращения образования паровоздушной взрывоопасной смеси в емкостях 1, 2 и 3 предусматривается использование азота.

При пуске установки производится предварительная продувка азотом вышеуказанного оборудования с анализом отходящих газов на содержание кислорода.

В рабочем режиме это оборудование постоянно находится под током азота, периодически проводится анализ отходящих газов на содержание кислорода.

Вещества в реактор 12 засыпаются последовательно. Первым делом из емкости 1 подается уротропин. Уротропин проходит через винтовой конвейер (шнековый питатель) 4, затем взвешивается на добавочных весах 5 и снова

проходит через еще один винтовой конвейер 6 и в конечном результате попадает в реактор 12. Далее за уротропином подается растворитель (метиловый спирт 84% + изопропиловый спирт 16%) вместе с рассчитанным количеством соляной кислоты из емкости 2. Эта смесь проходит через фильтр 9 и попадает в напорный бак 10, откуда смесь самотеком в реактор 12. В последнюю очередь подается масло ПОД из емкости 3. Масло ПОД так же проходит через фильтр 7 и попадает в напорный бак 8, и так же из бака попадает в реактор 12 самотеком.

### 3.1.2 Получение продукта

В реакторе для получения ингибитора 12 для исключения возможности образования взрывоопасных концентраций паровоздушных и пылевоздушных смесей предусмотрено использование азота.

При пуске установки производится предварительная продувка азотом реактора 12 с последующим анализом отходящих газов на содержание кислорода.

Включается перемешивающее устройство реактора. Открывается дренажный слив рубашки реактора. В рубашку реактора 13 пускается перегретый водяной пар. Включается компрессор циркуляционной линии пара. Включается электроподогреватель циркуляционного пара. Включается холодильник 11, для возврата испаряющегося растворителя в реакционную смесь.

Мощность нагрева электроподогревателя регулируется по температуре возвратного водяного пара на входе в линию подачи пара в рубашку.

По достижении температуры 93 °С снижается расход пара. Дальнейшая регулировка расхода происходит по показаниям температуры в реакторе.

По ходу проведения процесса контролируются такие показатели, как температура в реакторе, значение рН в реакционной массе и в парах конденсата. По ходу проведения процесса контролируется величина аминного числа. По достижении заданной величины аминного числа, отбирают для

оценки количества непрореагировавшего формальдегида, после чего принимается решение об остановке процесса, либо дальнейшем его проведении.

В случае остановки процесса выключают нагрев электроподогревателя, компрессор и прекращают подачу греющего пара в реактор. Открывают вход емкости-приемника 14.

После опорожнения реактора 12 закрывают вход емкости-сборника 14.

### 3.1. 3 Расфасовка, маркировка и упаковка готового продукта

Емкость 14 готового продукта находится под азотным дыханием. Из емкости 14 отбирается проба для определения качества ингибитора. При положительном результате анализа продукт отправляется на расфасовку.

Расфасовку ингибитора предполагается производить согласно правилам, действующим на данном предприятии.

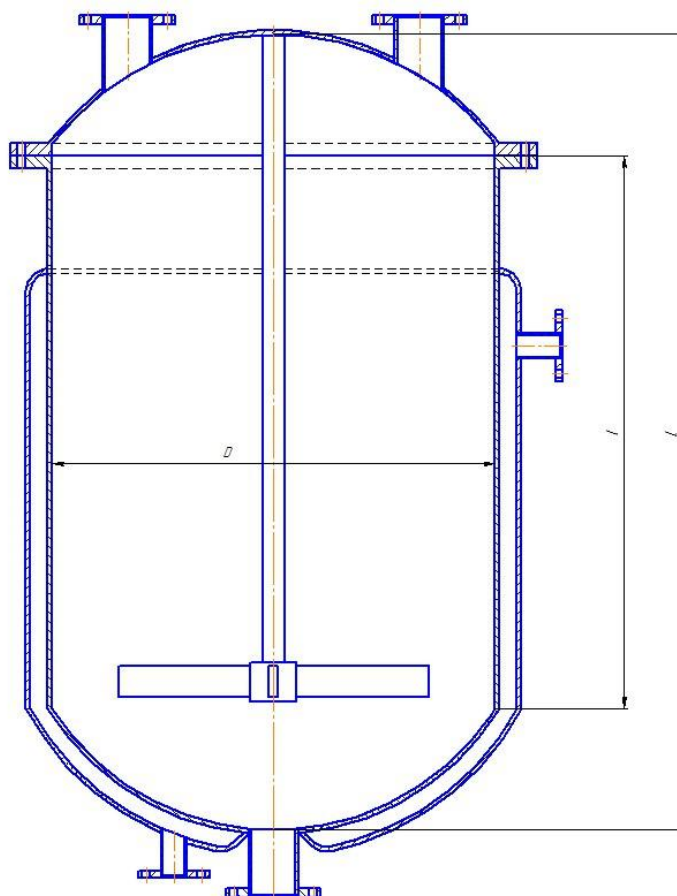


Рис. 3.1 – Схематичное изображение реактора (12).

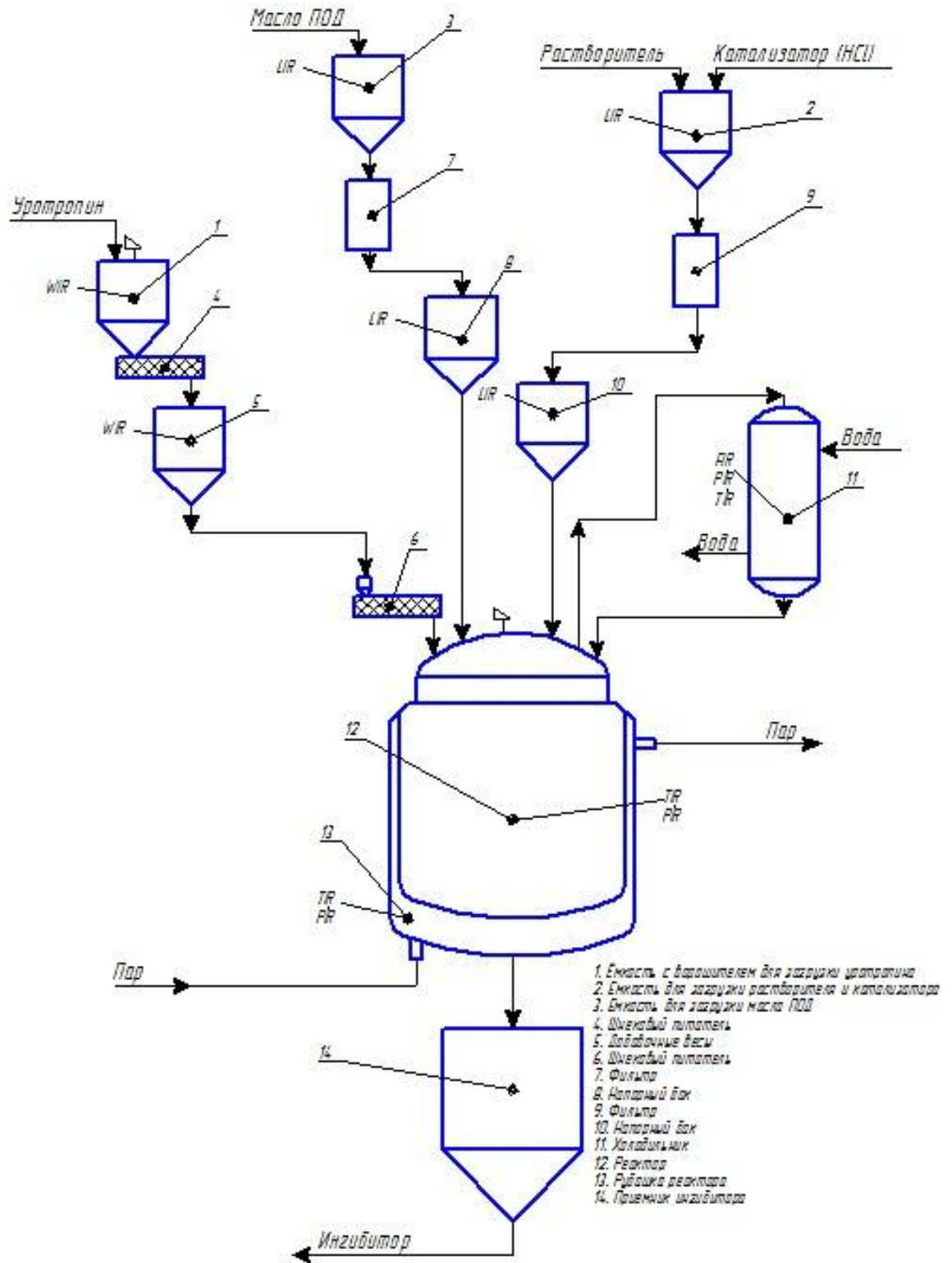


Рис. 3.2 - Технологическая схема получения ингибитора.

### 3.2 Материальный баланс

Исходя из загрузки компонентов в лабораторном синтезе (пункт 2.1), рассчитаем процентный массовый состав реагентов и продуктов.

$$w\% Y = \frac{m(Y)}{m(O)} * 100\% = \frac{6,56}{52,44} * 100\% = 12,51\%$$

$$w\% \text{ МПОД} = \frac{m(\text{МПОД})}{m(O)} * 100\% = \frac{33,44}{52,44} * 100\% = 63,77\%$$

$$w\% \text{ HCl} = \frac{m(\text{HCl})}{m(O)} * 100\% = \frac{2,44}{52,44} * 100\% = 4,65\%$$

$$w\% P = \frac{m(P)}{m(O)} * 100\% = \frac{10,00}{52,44} * 100\% = 19,07\%$$

Зная процентный массовый состав каждого компонента участвующего в получении ингибитора, рассчитываем необходимые массы компонентов для загрузки в реактор и получающиеся массы продуктов реакции на выходе с учетом того, что в одну смену получается 750 кг ингибитора.

$$m Y = \frac{m(O) * w\%(Y)}{100\%} = \frac{750 * 12,51}{100} = 93,82 \frac{\text{кг}}{\text{смена}}$$

$$m \text{ МПОД} = \frac{m(O) * w\%(\text{МПОД})}{100\%} = \frac{750 * 63,77}{100} = 478,28 \frac{\text{кг}}{\text{смена}}$$

$$m \text{ HCl} = \frac{m(O) * w\%(\text{HCl})}{100\%} = \frac{750 * 4,65}{100} = 34,88 \frac{\text{кг}}{\text{смена}}$$

$$m P = \frac{m(O) * w\%(P)}{100\%} = \frac{750 * 19,07}{100} = 143,02 \frac{\text{кг}}{\text{смена}}$$

$$m C = \frac{m(O) * w\%(C)}{100\%} = \frac{750 * 81,50}{100} = 611,25 \frac{\text{кг}}{\text{смена}}$$

$$m P' = \frac{m(O) * w\%(P')}{100\%} = \frac{750 * 18,50}{100} = 138,75 \frac{\text{кг}}{\text{смена}}$$

Рассчитываем массы компонентов, которые требуются на производство одной тонны ингибитора ( $m(I) = 1000$  кг).

$$m Y = \frac{m(I) * w\%(Y)}{100\%} = \frac{1000 * 12,51}{100} = 125,1 \frac{\text{кг}}{\text{т}}$$

$$m \text{ МПОД} = \frac{m(I) * w\%(\text{МПОД})}{100\%} = \frac{1000 * 63,77}{100} = 637,7 \frac{\text{кг}}{\text{т}}$$



$$m_{HCl} = \frac{m(I) * w\%(HCl)}{100\%} = \frac{1000 * 4,65}{100} = 46,5 \frac{кг}{т}$$

$$m_P = \frac{m(I) * w\%(P)}{100\%} = \frac{1000 * 19,07}{100} = 190,7 \frac{кг}{т}$$

$$m_C = \frac{m(I) * w\%(C)}{100\%} = \frac{1000 * 81,50}{100} = 815,0 \frac{кг}{т}$$

$$m_{P'} = \frac{m(I) * w\%(P')}{100\%} = \frac{1000 * 18,50}{100} = 185,0 \frac{кг}{т}$$

Результаты расчета материального баланса сведены в таблицу 3.1. В столбцы 2 и 7 занесены данные по загружаемым и выгружаемым компонентам лабораторного синтеза. В столбцы 3 и 8 занесены данные по процентному массовому составу этих же компонентов. В столбцы 4 и 9 занесены данные пересчитанные на производительность ингибитора 750 кг в смену. В столбцы 5 и 10 занесены данные по производительности, пересчитанные на тонну полученного ингибитора.

Таблица 3.1 – Материальный баланс рецептуры ингибитора

Приход					Расход				
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Наименование компонента	г	%, масс	кг/смена	кг/т	Наименование компонента	г	%, масс	кг/смена	кг/т
Уротропин	6,56	12,51	93,82	125,1	Ингибитор	52,44	100	750	1000
Масло ПОД	33,44	63,77	478,28	637,7	Сухой остаток	42,74	81,50	611,25	815,0
Соляная кислота	2,44	4,65	34,88	46,5	Растворитель	9,70	19,50	138,75	195,0
Растворитель	10,00	19,07	143,02	190,7					
Итого	52,44	100	750	1000	Итого	52,44	100	750	1000

### 3.3 Тепловой баланс

Уравнение теплового баланса каждого процесса или аппарата основано на законе сохранения энергии. Он гласит: количество теплоты ( $\Sigma Q'$ ), которое поступает в данный процесс при отсутствии превращения энергии в другой её вид, равно количеству теплоты, которое выделяется по ходу процесса ( $\Sigma Q''$ ) [16].

$$\Sigma Q' = \Sigma Q'' \text{ или } \Sigma Q' - \Sigma Q'' = 0 \quad (3.1)$$

Составляя тепловой баланс, учитывают всю теплоту, которая приходит и которая уходит в данном процессе: 1) теплота веществ на входе в аппарат и на выходе из аппарата; 2) теплота, образующаяся в ходе физических и химических превращений (если такие имеются в данном процессе); 3) теплота, которую теряет аппарат в окружающую среду; и т.д. В основном, в тепловой баланс входят следующие величины:

В приход: а) теплота ( $Q_1$ ), приносимая входящими в аппарат веществами; б) теплота ( $Q_2$ ) физических и химических превращений, которые происходят в данном аппарате; в) теплота ( $Q_3$ ), вносимая посторонними веществами, которые не участвуют в процессе (подогрев извне);

В расход: г) теплота ( $Q_4$ ), уносимая выходящими из аппарата продуктами; д) потери тепла ( $Q_5$ ) в окружающую среду.

Тогда, уравнение теплового баланса записывается следующим образом:

$$Q_1 + Q_2 + Q_3 = Q_4 + Q_5 \quad (3.2)$$

Расчет теплового баланса затруднен отсутствием данных о теплоемкости получаемого продукта и о теплоте реакции. Однако в ходе лабораторных исследований было определено, что для поддержания протекания процесса требуется подвод тепла. Поэтому необходимо рассчитать количество теплоты, необходимой для нагрева сырья от 20 до 90°C.

Расчет теплового баланса ведется на одну двенадцатичасовую смену.

Таблица 3.2 – Справочные значения теплоёмкостей, вязкостей и плотностей для сырья [17, 18, 19]:

Вещество	Теплоёмкость		Вязкость При 20°С, мПа*с	Плотность При 20°С, кг/м <sup>3</sup>
	При 20 °С, кДж/(кг* °С)	При 90 °С, кДж/(кг* °С)		
Уротропин	1,37	1,59	-	1270
Соляная кислота	2,84	2,80	2,1	1189
Растворитель	2,51	3,07	0,9	790,7
Масло ПОД	1,88	-	3,5	990

Сделаем некоторые преобразования для дальнейшего расчёта:

$$Q_{исх} + Q_m = Q_{кон} + Q_n \quad (3.3)$$

Принимаем тепловые потери в окружающую среду через стенку реактора:  $Q_n = 0,1Q_T$  (10% от расчетного количества теплоты, необходимой для обогрева).

Тогда уравнение примет вид:

$$Q_{исх} + Q_m = Q_{кон} + 0,1 * Q_m \quad (3.4)$$

Расчёт количества теплоты, необходимого для подогрева реагентов:

Перед нагревом  $Q_{исх} = Q_i$ , где  $Q_i = C_p * m * t$  – теплосодержание исходных веществ при 20°С:

$$Q(Y)_{исх} = 1,37 * 93,82 * 20 = 2570,7 \text{ кДж}$$

$$Q(P)_{исх} = 2,51 * 143,02 * 20 = 7179,6 \text{ кДж}$$

$$Q(HCl)_{исх} = 2,84 * 34,88 * 20 = 1981,2 \text{ кДж}$$

$$Q(МПОД)_{исх} = 1,88 * 478,28 * 20 = 17983,3 \text{ кДж}$$

Суммарное теплосодержание исходных реагентов:

$$\Sigma Q_{исх} = 2570,7 + 7179,6 + 1981,2 + 17983,3 = 29714,8 \text{ кДж}$$

После нагрева в реакторе  $Q_{кон} = Q_i$ , где  $Q_i = C_p * m * t$  – теплосодержание веществ при 90°С:

$$Q(Y)_{кон} = 1,59 * 93,82 * 90 = 13425,6 \text{ кДж}$$

$$Q(P)_{\text{кон}} = 3,07 * 143,02 * 90 = 39516,4 \text{ кДж}$$

$$Q(\text{HCl})_{\text{кон}} = 2,80 * 34,88 * 90 = 8789,8 \text{ кДж}$$

$$Q(\text{МПОД})_{\text{кон}} = 1,88 * 478,28 * 90 = 80925,0 \text{ кДж}$$

Суммарное теплосодержание нагретых реагентов:

$$\Sigma Q_{\text{кон}} = 13425,6 + 39516,4 + 8789,8 + 80925,0 = 142656,8 \text{ кДж}$$

Необходимо подвести теплоты для обогрева:

$$Q_T = \frac{(Q_{\text{кон}} - Q_{\text{исх}})}{0,9} = \frac{(142656,8 - 29714,8)}{0,9} = 125491,1 \text{ кДж}$$

При этом тепловые потери составят:

$$Q_{\text{п}} = Q_T * 0,1 = 125491,1 * 0,1 = 12549,1 \text{ кДж}$$

Результаты расчета теплового баланса сведены в таблицу 3.3.

Таблица 3.3 – Тепловой баланс для рецептуры

Приход	кДж	Расход	кДж
$Q_{\text{исх.}}$	29714,8	$Q_{\text{кон}}$	142656,8
$Q_T$	125491,1	$Q_{\text{п}}$	12549,1
Итого	155205,9	Итого	155205,9

### 3.4 Расчет реактора

Общий объем реактора периодического действия ( $\text{м}^3$ ) определяют по формуле [20]:

$$V_P = \frac{G * \tau_n}{24 * \rho_M * \varphi} \quad (3.5)$$

где  $G$  – производительность аппарата по загрузке, кг/сут;  $\tau_n$  – время цикла аппарата, ч;  $\rho_M$  – плотность реакционной массы,  $\text{кг}/\text{м}^3$ ;  $\varphi$  – коэффициент заполнения аппарата.

Известна производительность ( $G = 1500$  кг/сут) и коэффициент заполнения ( $\varphi = 0,7$ ) аппарата. Данные величины взяты на основании проведенного лабораторного опыта. Оставшиеся неизвестные находятся по соответствующим формулам.

Время цикла определяется по следующей формуле:

$$\tau_n = \tau_1 + \tau_2 + \tau_3 + \tau_4 + \tau_5 + \tau_6 \quad (3.6)$$

где  $\tau_1$  – время загрузки аппарата, ч;  $\tau_2$ – время подготовки исходных веществ к реакции, ч;  $\tau_3$ – время проведения химического процесса, ч;  $\tau_4$ – время подготовки к выгрузке, ч;  $\tau_5$ – время выгрузки готового продукта, ч;  $\tau_6$  – время подготовки реактора к очередному циклу, ч.

Известно, что на синтез смолы затрачивается 8 часов ( $\tau_3$ ). Все остальные величины из формулы (3.6) подбираются таким образом, чтобы в сумме получилось число, не превышающее двенадцатичасовой рабочий цикл аппарата.

$$\tau_n = 0,5 + 1 + 8 + 1 + 0,5 + 1 = 12 \text{ ч}$$

Плотность реакционной массы ( $\text{кг}/\text{м}^3$ ) рассчитывается аддитивно и с учетом того, что плотность не изменяется в течение химического процесса. Рассчитывается она следующим образом:

$$\rho_M = \frac{w_1 * \rho_1}{100} + \frac{w_2 * \rho_2}{100} + \frac{w_3 * \rho_3}{100} + \frac{w_4 * \rho_4}{100} \quad (3.7)$$

где  $w_1$  – процентное массовое содержание уротропина, %;  $w_2$  – процентное массовое содержание масла ПОД, %;  $w_3$  – процентное массовое содержание соляной кислоты, %;  $w_4$  – процентное массовое содержание растворителя, %;  $\rho_1$  – плотность уротропина,  $\text{кг}/\text{м}^3$ ;  $\rho_2$  – плотность масла ПОД,  $\text{кг}/\text{м}^3$ ;  $\rho_3$  – плотность соляной кислоты,  $\text{кг}/\text{м}^3$ ;  $\rho_4$  – плотность растворителя,  $\text{кг}/\text{м}^3$ .

$$\begin{aligned} \rho_M &= \frac{12,51 * 1270}{100} + \frac{63,77 * 990}{100} + \frac{4,65 * 1189}{100} + \frac{19,07 * 790,7}{100} \\ &= 996,3 \text{ кг}/\text{м}^3 \end{aligned}$$

Объем реактора:

$$V_P = \frac{1500 * 12}{24 * 996,3 * 0,7} = 1,07 \text{ м}^3$$

По ГОСТ 9931-85 объем вертикального цилиндрического реактора с эллипсоидным днищем и эллипсоидной крышкой (с учетом коэффициента заполнения) принимаем равный  $1,25 \text{ м}^3$ .

Стандартные размеры данного аппарата:

$$D_p = 1000 \text{ мм}, L_p = 1800 \text{ мм}, l_p = 1250 \text{ мм}, S_{\text{внут. р}} = 6,25 \text{ м}^2.$$

где  $D_p$  – диаметр реактора, мм;  $L_p$  – расстояние от крышки до днища реактора, мм;  $l_p$  – высота цилиндрической части реактора,  $S_{\text{внут. р}}$  – площадь внутренней поверхности реактора, мм.

### 3.5 Расчет площади теплообмена

Рассчитанный реактор обогревается перегретым водяным паром через приварную рубашку.

Существует зависимость площади теплообмена от количества передаваемой теплоты.

Основное уравнение теплопередачи для плоской и цилиндрической стенки (уравнение Ньютона – Фурье) [21]:

$$Q = K * F * \Delta t_{\text{ср}} \quad (3.8)$$

где  $Q$  – количество тепла, подводимого для подогрева реакционной смеси (т.е.  $Q = Q_T$ ), кДж;  $K$  – коэффициент теплопередачи, Вт/м<sup>2</sup>\*°С;  $F$  – площадь теплообмена, м<sup>2</sup>;  $\Delta t_{\text{ср}}$  – средняя разность температур горячего и холодного потоков, °С.

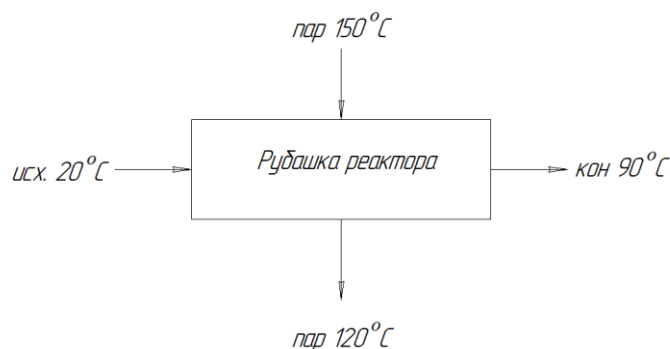


Рис. 3. 3 – Изменение температур смеси и теплоносителя во время нагревания.

Среднее значение изменения температуры находят следующим образом.

Находят наибольшую разницу температур:

$$\Delta t_1 = 150 - 20 = 130^\circ\text{C}$$

Находят наименьшую разницу температур:

$$\Delta t_2 = 130 - 90 = 40^\circ\text{C}$$

Если  $\Delta t_1/\Delta t_2 > 2$ , то  $\Delta t_{\text{cp}}$  рассчитывают по следующей формуле:

$$\Delta t_{\text{cp}} = \frac{\Delta t_1 - \Delta t_2}{2,3 * \lg \frac{\Delta t_1}{\Delta t_2}} \quad (3.9)$$

$$\Delta t_{\text{cp}} = \frac{130 - 40}{2,3 * \lg \frac{130}{40}} = 76,4^\circ\text{C}$$

При теплопередачи от пара к органической жидкости ориентировочное значение коэффициента теплопередачи  $K = 120 \text{ Вт}/(\text{м}^2 * ^\circ\text{C})$  [21].

Необходимая площадь теплообмена равна:

$$F = \frac{Q}{K * \Delta t_{\text{cp}}} = \frac{125491,1 * 10^3}{120 * 76,4 * 3600} = 3,80 \text{ м}^2$$

Теоретически поверхность теплообмена определяется выражением [22]:

$$F = \pi * d_a * h_1 + 2\pi * R * h_2 \quad (3.10)$$

где  $d_a$  – внутренний диаметр реактора, м;  $R$  – радиус кривизны днища реактора, м;  $h_1$  – высота цилиндрической части реактора, заполненной жидкостью, м;  $h_2$  – высота сферической части днища реактора, м.

$$F = 3,14 * 1 * 0,985 + 2 * 3,14 * 0,592 * 0,275 = 4,12 \text{ м}^2$$

Теоретическая площадь теплообмена больше необходимой, следовательно, поверхность остается с запасом.

### 3.6 Расчет расхода теплоносителя

Расход теплоносителя в рубашке реактора за смену рассчитывается по следующей формуле [23]:

$$G_T = \frac{Q}{C_T * \Delta t_{\text{cp}}} \quad (3.11)$$

где  $Q$  – тепло подводимое к реактору ( $Q = Q_T$ ), кДж/смена;  $C_T$  – теплоемкость теплоносителя (водяного пара), кДж/(кг\*°C);  $\Delta t_{\text{cp}}$  – средняя разность температур горячего и холодного потоков, °C.

Теплоемкость теплоносителя берется из справочника [19] при температуре 150 °C и давлении 5 атм:  $C_T = 4,295 \text{ кДж}/(\text{кг} * ^\circ\text{C})$ .



$$G_T = \frac{125491,1}{4,295 * 76,4} = 382,4 \frac{\text{кг}}{\text{смена}}$$

### 3.7 Выбор типа и мощности привода мешалки

Для определения мощности привода мешалки первым делом определяют перемешивающий режим в аппарате по значению критерия Рейндольдса ( $Re$ ), который определяется по формуле:

$$Re = \frac{\rho_{см} * n * d_M^2}{\mu_{см}} \quad (3.12)$$

где  $\rho_{см}$  – плотность реакционной смеси,  $\text{кг/м}^3$ ,  $n$  – количество оборотов мешалки,  $\text{с}^{-1}$ ;  $d_M$  – диаметр мешалки,  $\text{м}$ ;  $\mu$  – вязкость,  $\text{мПа}\cdot\text{с}$ .

Принимаем количество оборотов мешалки  $n = 0,5 \text{ с}^{-1}$ .

Используем общую плотность реакционной смеси, рассчитанную в пункте 3.4  $\rho_{см} = 996,3 \text{ кг/м}^3$ . Общая вязкость реакционной смеси рассчитывается следующим образом:

$$\mu_{см} = \frac{\mu_1 * w_1}{100} + \frac{\mu_2 * w_2}{100} + \frac{\mu_3 * w_3}{100} \quad (3.13)$$

где  $\mu_1$  – вязкость масла ПОД,  $\text{мПа}\cdot\text{с}$ ;  $\mu_2$  – вязкость соляной кислоты,  $\text{мПа}\cdot\text{с}$ ;  $\mu_3$  – вязкость растворителя,  $\text{мПа}\cdot\text{с}$ ;  $w_1$  – процентное массовое содержание масла ПОД, %;  $w_2$  – процентное массовое содержание соляной кислоты, %;  $w_3$  – процентное массовое содержание растворителя, %.

$$\mu_{см} = \frac{3,5 * 63,77}{100} + \frac{2,1 * 4,65}{100} + \frac{0,9 * 19,07}{100} = 2,5 \text{ мПа}\cdot\text{с}$$

При данных условиях больше всего подходит мешалка лопастного типа. Диаметр такой мешалки  $d_M$  находится из следующего соотношения [24]:

$$\frac{D}{d_M} = 1,4 \dots 1,7 \quad (3.14)$$

где  $D$  – диаметр реактора,  $\text{м}$ .

Тогда диаметр мешалки равен:

$$d_M = \frac{D}{1,4} = \frac{1,0}{1,4} = 0,7 \text{ м}$$

Далее рассчитываем критерий Рейнольдса по полученным данным:

$$Re = \frac{996,3 * 0,5 * 0,7^2}{2,5 * 10^{-3}} = 97637$$

Полученный критерий Рейнольдса больше 10000, следовательно, режим в аппарате турбулентный.

Мощность привода мешалки с учетом критерия мощности рассчитывается по следующей формуле [25, 26]:

$$N = K_N * \rho_{см} * n^3 * d_M^5 \quad (3.15)$$

где  $K_N$  – критерий мощности.

Критерий мощности определяется из диаграммы  $K_N = f(Re)$ , приведенной в учебниках [25, 26]  $K_N = 0,5$ .

Тогда мощность привода мешалки с учетом критерия мощности равна:

$$N = 0,5 * 996,3 * 0,5^3 * 0,7^5 = 10,46 \text{ кВт}$$

### 3.8 Расчёт теплообменного оборудования

Во время получения ингибитора происходит кипение лишь растворителя (для метанола температура кипения:  $t_k = 64,7$  °С, а для изопропанола температура кипения:  $t_k = 82,4$  °С). Поэтому для охлаждения паров растворителя и возврата их в реакционную массу необходимо наличие кожухотрубного теплообменника.

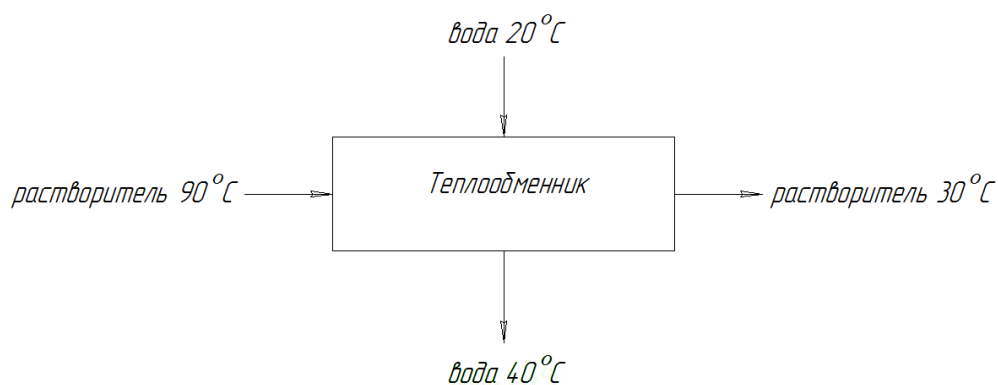


Рис. 3.4 – изменение температур растворителя и охлаждающей жидкости.

Так как растворитель за время всего процесса неоднократно испаряется и конденсируется, принимаем теплопроизводительность аппарата примерно равной половине количества теплоты подаваемого к реактору для обогрева:

$$Q_A \approx 0,5 * Q_T \quad (3.16)$$

$$Q_A = 0,5 * 125491,1 = 62745 \frac{\text{кДж}}{\text{смена}}$$

Определение расхода охлаждающей жидкости (воды). Расход воды вычисляют по формуле:

$$G_{Ж} = \frac{Q_A}{C_{Ж} * (t''_{Ж} - t'_{Ж})} \quad (3.17)$$

где  $C_{Ж}$  – средняя теплоемкость охлаждающей жидкости в интервале температур  $t'_{Ж} - t''_{Ж}$ , кДж/кг\*°С;  $t'_{Ж}$  – начальная температура охлаждающей жидкости, °С;  $t''_{Ж}$  – конечная температура охлаждающей жидкости, °С.

Известно что температура воды на входе в теплообменник  $t'_{Ж} = 20$  °С, а температура воды на выходе из теплообменника  $t''_{Ж} = 40$  °С. Средняя теплоемкость воды в интервале заданных температур определяют по таблицам теплофизических свойств воды [27]:

$$C_{Ж} = 4,178 \text{ кДж/кг*}^\circ\text{С}.$$

Тогда расход охлаждающей жидкости равен:

$$G_{Ж} = \frac{62745}{4,178 * (40 - 20)} = 750,9 \frac{\text{кг}}{\text{смена}}$$

По определяющей (средней) температуре жидкости находят необходимую для расчета плотность охлаждающей воды:

$$\Delta t_{cp} = \frac{(t'_{Ж} + t''_{Ж})}{2} \quad (3.18)$$

$$\Delta t_{cp} = \frac{(20 + 40)}{2} = 30^\circ\text{С}$$

При 30 °С плотность воды  $\rho_{Ж} = 995,7 \text{ кг/м}^3$ [27].

Выбирают скорость движения воды в трубах  $W_{Ж}$  (обычно 0,5...1,5 м/с, но не свыше 2 м/с во избежание эрозии труб). Принимаем  $W_{Ж} = 1,0 \text{ м/с}$ .

Выбирают внутренний  $d_v$  и наружный  $d_n$  диаметры трубок аппарата, ориентируясь на выпускаемые отечественной промышленностью сортаменты труб [27]. Принимаем  $d_v = 12 \text{ мм}$ , а  $d_n = 14 \text{ мм}$ .

Определение температурного напора. Среднелогарифмический температурный напор  $t'_{cp}$  определяют по выражению:

$$t'_{cp} = \frac{t'_{II} - t''_{Ж} - (t''_{II} - t'_{Жс})}{\ln(t'_{II} - t''_{Ж} / (t''_{II} - t'_{Жс}))} \quad (3.19)$$

где  $t''_{II}$  – температура растворителя после охлаждения, °С;  $t'_{II}$  – температура растворителя до охлаждения, °С.

Известно что  $t'_{II} = 90$  °С, а  $t''_{II} = 30$  °С.

$$t'_{cp} = \frac{90 - 40 - (30 - 20)}{\ln(90 - 40 / (30 - 20))} = 24,8^{\circ}C$$

Определяют поверхности теплообмена аппарата  $F_A$  из уравнения теплопередачи:

$$F_A = \frac{Q_A}{K * t'_{cp}} \quad (3.20)$$

где  $K$  – коэффициент теплопередачи, Вт/м<sup>2</sup>\*°С.

При теплопередачи от паров органической жидкости к жидкости (к воде) ориентировочное значение коэффициента теплопередачи  $K = 1700$  Вт/(м<sup>2</sup>\*°С) [21].

Тогда поверхность теплообмена аппарата равна:

$$F_A = \frac{62745}{1700 * 24,8} = 1,49 \text{ м}^2$$

Определение конструктивных характеристик теплообменного аппарата.

«Живое сечение» для прохода воды  $F_{Ж}$  находят исходя из данного расхода воды  $G_{Ж}$ , ее скорости  $W_{Ж}$  и ее плотности  $\rho_{Ж}$ . Суммарное сечение трубок находится по формуле:

$$F_{Ж} = \frac{G_{Ж} * 12}{\rho_{Ж} * W_{Ж} * 3600} \quad (3.21)$$

$$F_{Ж} = \frac{750,9 * 12}{995,7 * 1 * 3600} = 0,0025 \text{ м}^2$$

Это сечение определяет число трубок, которое находят по формуле:

$$n = \frac{4 * F_{Ж}}{\pi * d_6^2} \quad (3.22)$$

$$n = \frac{4 * 0,0025}{3,14 * 0,012^2} = 22,1$$

Полученное значение округляем до ближайшего целочисленного значения:  $n = 22$  трубы.

Длина теплообменника находится по формуле:

$$L = \frac{F_A}{\pi * d_n * n} \quad (3.23)$$

$$L = \frac{1,49}{3,14 * 0,014 * 22} = 1,54 \text{ м}$$

Диаметр трубного пучка находится как:

$$D' = n^{0,5} * S \quad (3.24)$$

где  $S$  – шаг между трубками, м.

Ориентировочно  $S = (1,5 \dots 2,5) * d_n = 2,5 * 0,014 = 0,035$  м.

$$D' = 22^{0,5} * 0,035 = 0,16 \text{ м}$$

Диаметр корпуса  $D$  принимается несколько больше, чем диаметр трубного пучка:

$$D = D' + 2 * S \quad (3.25)$$

$$D = 0,16 + 2 * 0,035 = 0,23 \text{ м}$$

### 3.9 Подбор основного и вспомогательного оборудования

На основании проведенных выше расчетов подбираем стандартное оборудование.

Полученные значения приведены в таблице 3.4.

Таблица 3.4 - Параметры оборудования

Оборудование	Основные параметры	Примечание
1	2	3
Реактор	$V = 1,25 \text{ м}^3$ , $F = 3,80 \text{ м}^2$ , $L = 1,8 \text{ м}$ , $D = 1,0 \text{ м}$ .	Изготовлен из коррозионно-стойкой обыкновенной стали

Продолжение таблицы 3.4.

1	2	3
Теплообменник	n = 22 трубы, L = 1,54 м, D = 0,23 м, F <sub>A</sub> = 1,49 м <sup>2</sup> .	Кожухотрубчатый эмалированный теплообменник
Мешалка	N = 10,46 кВт	Мешалка лопастного типа

### 3.10 Объем ёмкостей

Объем ёмкостей изображенных на технологической схеме считаются по формуле (3.5). Зная производительность реагентов по загрузке в одну смену, можно избавиться от двух переменных в этой формуле -  $\tau_n$  в числителе и числа 24 в знаменателе, тогда формула упростится:

$$V_A = \frac{G}{\rho_m * \varphi}$$

Расчет объемов ведется с учетом коэффициента заполнения аппарата  $\varphi = 0,7$ .

Все соответствующие параметры для ёмкостей находятся по ГОСТ 9931-85.

#### 3.10.1 Ёмкость для уротропина

$$V_1 = \frac{93,82}{1270 * 0,7} = 0,10 \text{ м}^3$$

По ГОСТ 9931-85 объем вертикальной цилиндрической ёмкости с коническим днищем с углом при вершине  $\alpha = 90^\circ$  и плоской крышкой принимаем равный  $V_1 = 0,100 \text{ м}^3$ .

Стандартные размеры данной ёмкости:

$$D_1 = 400 \text{ мм}, L_1 = 900 \text{ мм}, l_1 = 700 \text{ мм}, S_{\text{внут. } 1} = 1,18 \text{ м}^2.$$

### 3.10.2 Ёмкость для масла ПОД

$$V_2 = \frac{478,28}{990 * 0,7} = 0,69 \text{ м}^3$$

По ГОСТ 9931-85 объем вертикальной цилиндрической ёмкости с коническим дном с углом при вершине  $\alpha = 90^\circ$  и плоской крышкой принимаем равный  $V_2 = 0,800 \text{ м}^3$ .

Стандартные размеры данной ёмкости:

$$D_2 = 1000 \text{ мм}, L_2 = 1350 \text{ мм}, l_2 = 850 \text{ мм}, S_{\text{внут. 2}} = 4,58 \text{ м}^2.$$

### 3.10.3 Общая ёмкость для соляной кислоты и катализатора

$$V_3 = \frac{(34,88 + 143,02)}{0,5 * (1189 + 790,7) * 0,7} = 0,26 \text{ м}^3$$

По ГОСТ 9931-85 объем вертикальной цилиндрической ёмкости с коническим дном с углом при вершине  $\alpha = 90^\circ$  и плоской крышкой принимаем равный  $V_3 = 0,320 \text{ м}^3$ .

Стандартные размеры данной ёмкости:

$$D_3 = 600 \text{ мм}, L_3 = 1300 \text{ мм}, l_3 = 1000 \text{ мм}, S_{\text{внут. 3}} = 2,57 \text{ м}^2.$$

### 3.10.4 Напорные баки

Напорный бак (1), предназначенный для масла ПОД, идентичен по всем параметрам ёмкости для масла ПОД, следовательно:  $V_{\text{н.б.1}} = V_2 = 0,800 \text{ м}^3$ . Это означает, что и стандартные размеры у них одинаковые.

Напорный бак (2), предназначенный для смеси соляной кислоты с растворителем, идентичен по всем параметрам общей ёмкости для соляной кислоты и растворителя, следовательно:  $V_{\text{н.б.2}} = V_3 = 0,320 \text{ м}^3$ . Это означает, что и стандартные размеры у них одинаковые.

### 3.10.5 Приёмник ингибитора

Объем приемника ингибитора идентичен объему реактора, следовательно:  $V_4 = V_p = 1,25 \text{ м}^3$ .

Корпуса приемника ингибитора и реактора различные. Реактор - вертикальная цилиндрическая ёмкость с эллипсоидным дном и

эллипсоидной крышкой, приёмник ингибитора – вертикальная цилиндрическая ёмкость с коническим дном с углом при вершине  $\alpha = 90^\circ$  и плоской крышкой. Следовательно, стандартные размеры у них различны тоже.

Стандартные размеры приёмника ингибитора:

$$D_4 = 1200 \text{ мм}, L_4 = 1500 \text{ мм}, l_4 = 900 \text{ мм}, S_{\text{внут. 4}} = 6,12 \text{ м}^2.$$

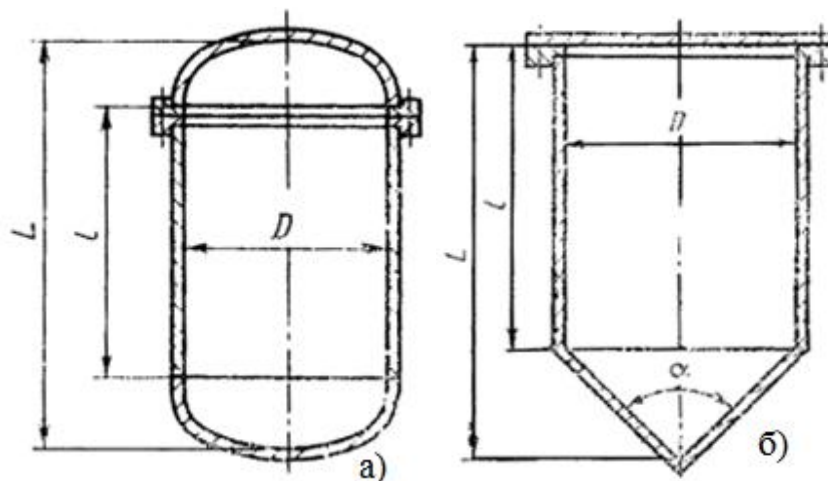


Рис. 3. 5 – а) схематичное изображение вертикального цилиндрического реактора с эллипсоидным дном и эллипсоидной крышкой; б) схематическое изображение вертикальной цилиндрической ёмкости с коническим дном с углом при вершине  $\alpha = 90^\circ$  и плоской крышкой.



## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Был произведен синтез ингибитора и расчет количества загружаемых для синтеза веществ и полученных на выходе веществ.

Были произведены испытания полученного ингибитора. Его эффективность в 20%-ной серной кислоте в присутствии хлорид-ионов 97,4 – 97,9 %, а в 10%-ной серной кислоте в присутствии хлорид-ионов 96,6 %.

Была спроектирована технология промышленного получения конкретной рецептуры ингибитора, которая в дальнейшем может быть применена в разбавленной серной кислоте.

Был рассчитан материальный баланс с учетом производительности по ингибитору 500 т/год (62,5 кг/ч), а так же рассчитана необходимая загрузка реагентов для получения ингибитора. Был рассчитан и тепловой баланс, в том числе теплота, которую необходимо подвести к реактору, чтобы нагреть реакционную смесь до нужной температуры, а так же возможные тепловые потери.

Были определены основные размеры реактора: диаметр реактора  $D_p = 1000$  мм, расстояние от крышки до днища реактора  $L_p = 1800$  мм, высота цилиндрической части реактора  $l_p = 1250$  мм, площадь внутренней поверхности реактора  $S_{\text{внут. } p} = 6,25 \text{ м}^2$ .

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Семенова И.В., Флорианович Г.М., Хорошилов А.В. Коррозия и защита от коррозии / Под ред. И.В. Семеновой – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2002. – 336 с.
2. Иванов Е.С. Ингибиторы коррозии металлов в кислых средах. Москва: металлургия, 1986.– 175 с.
3. Антропов Л.И., Погребова И.С. — Итоги науки и техники. Коррозия и защита от коррозии. М.: ВИНТИ, 1973. т. 2, С. 27—112.
4. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. М.: Высшая школа, 1975.–568 с.
5. Киселев В.Ф. — В кн.: Основные проблемы теории физической адсорбции, М.: Наука, 1970. С. 93—115.
6. Рогинский С.З. — В кн.: Проблемы кинетики и катализа, XIV. Хемосорбция и ее роль в катализе, М.: Наука, 1970. С. 5—9.
7. Колотыркин Я.М. Коррозионная усталость металлов.: Тр. I сов.-англ. семинара, Киев: Наук, думка, 1983.– 372 с.
8. Глухов П.А., Писарева В.С., Бекин В.В. и др. Ингибирующая активность масла ПОД // Башкирский химический журнал, том 18, №4, 2011. С. 41 – 45.
9. П.А. Глухов, Г.И. Остапенко, П.П. Капустин. и др. Исследование димера циклогексанона в качестве ингибитора коррозии сталей в кислой среде // Вектор науки, ТГУ. №1 (19), 2012 . С. 36 – 39.
10. Г.И. Остапенко, П.А. Глухов, А.С. Бунев. и др. Получение и исследование продукта конденсации и амминирования циклогексанона как ингибитора коррозии сталей в кислой среде // Вектор науки, ТГУ. №4 (22), 2012 . С. 107 – 110.
11. Григорьев В.П., Экилик В.В. Химическая структура и защитное действие ингибиторов коррозии. Ростов: Ростовский гос. Ун-т, 1978. – 184 с.
12. Решетников С.М. Ингибиторы кислотной коррозии металлов. Л.: Химия. 1986.– 144 с.

13. П.А. Глухов, В.С. Писарева, Я.Ю. Завражнов, С.С. Сабитов. Синтетические смолы на основе циклогексанона и гексаметиленetetрамина // Башкирский химический журнал. Том 19. № 5, «Коршуновские чтения». 2012. С. 25 – 28.
14. URL:[http://www.physchem.chimfak.rsu.ru/Source/Phys\\_lab/phys\\_lab\\_8.html](http://www.physchem.chimfak.rsu.ru/Source/Phys_lab/phys_lab_8.html)
15. Миндлин С.С. Технология производства полимеров и пластических масс на их основе. - М.; Л.: Химия, 1973. – 350 с.
16. Бесков С.Д. Технологические расчеты. – М.: Высшая школа, 1966. – 520 с.
17. Седьмое издание: «Краткий справочник физико-химических величин» под редакцией К.П. Мищенко и А.А. Равделя, Л.: Химия, 1974. – 200 с.
18. Д. Перри, Справочник инженера-химика, т. 1. Перевод с англ. под ред. акад. Жаворонкова Н.М. и чл.-корр. АН СССР Романкова П.Г. Издательство «Химия», 1969. 640 с.
19. Симанова С.А., Новый справочник химика и технолога., СПб.: АНО НПО «Профессионал», 2004. 998 с.
20. Иванов Г.Н., Лопатинский В.П. Основные методы расчета промышленных реакторов. Учеб. пособие. – Томск: Изд-во ТПИ им.С. М. Кирова, 1985. – 69 с.
21. Павлов К.Ф., Романков П.Г., Носков А.А. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии, Л.: Химия, 1987. – 576 с.
22. Касаткин А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. М.: Госхимиздат, 1961. – 831с.
23. Беляев В.М., Миронов В.М. Расчет и конструирование основного оборудования отрасли: учебное пособие. Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2009. – 288 с.
24. Разинов А.И., Клинов А.В., Дьяконов Г.С. Процессы и аппараты химической технологии. Казань: КНИТУ, 2007. – 766 с.

25. Иоффе И.Л. Проектирование процессов и аппаратов химической технологии – Л.: Химия, 1991. – 352 с.
26. Дытнерский Ю.И. Процессы и аппараты химической технологии, Часть 1. – М, 1995. – 149с.
27. Козина Л.Н., Никишева С.Г. Методическое руководство к курсовой работе «Расчет и проектирование воздухоохладителя компрессора». 2004 г. – 30 с.

## ПРИЛОЖЕНИЕ

## ПРИЛОЖЕНИЕ А

## Патентный поиск

Название, номер и дата патента	Авторы патента	Описание патента
1	2	3
<p>СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЦИКЛОГЕКСАНОН- ФОРМАЛЬДЕГИДНОЙ СМОЛЫ Заявка: 95109207/04, 05.06.1995</p>	<p>Орлов Ю.Н., Коршунов С.П., Сабитов С.С., Кудрявцева Н.А., Писарева В.С.</p>	<p>Изобретение относится к полимерной химии, а именно к технологии производства <u>циклогексанон формальдегидных смол</u>. Новым в способе получения является метод выделения смолы из раствора - азеотропная отгонка растворителя с водой, добавляемой в количестве 30 - 100 мас.% по отношению к растворителю. Указанный способ не требует применения аппаратуры, работающей под вакуумом при повышенной температуре, обеспечивает проведение процесса в более мягких условиях, исключает местные перегревы и, следовательно, создает возможность получения смолы со стабильными свойствами и с более высоким выходом.</p>
<p>ИНГИБИТОР УГЛЕКИСЛОТНОЙ КОРРОЗИИ ЧЕРНЫХ МЕТАЛЛОВ СИСТЕМ ДОБЫЧИ И ТРАНСПОРТА НЕФТИ И ГАЗА Заявка: 97120145/02, 03.12.1997</p>	<p>Моисеева Л.С.</p>	<p>Изобретение относится к области защиты от коррозии черных металлов в однофазных и двухфазных средах, насыщенных углекислым газом, и может быть использовано для борьбы с коррозией оборудования нефтяных и газовых промыслов. Предлагаемый ингибитор представляет собой композицию синтетического масла, образующегося в качестве побочного продукта при гидрировании бензола, последующего окисления циклогексана кислородом воздуха и дегидрирования циклогексанола 50-99 мас.% и спиртового растворителя 1-50 мас.%. Ингибитор обладает <u>высоким</u> и <u>стабильным</u> защитным</p>

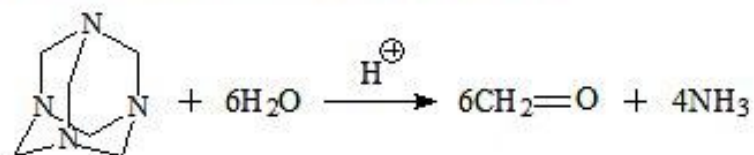
1	2	3
		действием в однофазных и двухфазных средах, насыщенных углекислым газом, способностью к высокому эффекту последствия, сохранением первоначальных пластических свойств стали.
<p style="text-align: center;"><u>ИНГИБИТОР КОРРОЗИИ</u> <u>МЕТАЛЛОВ</u> <u>КОМПЛЕКСНОГО</u> <u>ДЕЙСТВИЯ СИСТЕМ</u> <u>ДОБЫЧИ И ТРАНСПОРТА</u> <u>НЕФТИ И ГАЗА</u></p> <p>Заявка: 98102419/02, 11.02.1998</p>	<p>Моисеева Л.С., Сорокин В.В.</p>	<p>Изобретение относится к защите от коррозии металлов в технологических средах, содержащих углекислый газ и сероводород, и может быть применено для борьбы с коррозией оборудования нефтяных и газовых промыслов, транспортных нефте- и газопроводов, систем по переработке углеводородного сырья. <u>Ингибитор коррозии черных металлов комплексного действия систем добычи и транспорта нефти и газа содержит синтетическое масло, образующееся в качестве побочного продукта при гидрировании бензола, последующего окисления циклогексана кислородом воздуха и дегидрирования циклогексанола, и синергическую добавку, в качестве которой он содержит карбамид при следующем соотношении, мас. %:</u> <u>карбамид 0,1-30; синтетическое масло 70-99,9.</u> Предложенный ингибитор обладает более высоким и стабильным защитным действием в указанных средах и способностью к высокому эффекту последствия.</p>
<p style="text-align: center;"><u>ИНГИБИТОР КИСЛОТНОЙ</u> <u>КОРРОЗИИ -</u> <u>ДЕЭМУЛЬГАТОР В</u> <u>НЕФТЕПРОМЫСЛОВЫХ</u> <u>СРЕДАХ</u></p> <p>Заявка: 97121197/02, 22.12.1997</p>	<p>Моисеева Л.С., Сорокин В.В.</p>	<p>Изобретение относится к области защиты от кислотной коррозии черных металлов в однофазных и двухфазных средах типа нефть-минерализованная вода и может быть использовано для защиты нефтепромыслового оборудования. Предлагаемый ингибитор представляет собой композицию синтетического масла, образующегося в качестве побочного продукта при</p>

1	2	3
		<p><u>гидрировании бензола</u>, последующего окисления <u>циклогексана</u> кислородом воздуха и <u>дегидрирования циклогексанола</u> 40-99 мас. % и <u>дипроксамина</u> 1-60 мас.%. Ингибитор обладает высоким и стабильным защитным действием в однофазных и двухфазных средах, насыщенных углекислым газом и сероводородом, одновременно обладает <u>деэмульгирующими</u> свойствами.</p>
<p>СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЦИКЛОГЕКСАНОН- ФОРМАЛЬДЕГИДНОЙ СМОЛЫ Заявка: 98113496/04, 13.07.1998</p>	<p>Коршунов С.П., Кудрявцева Н.А., Писарева В.С., Сабитов М.С.</p>	<p>Описывается способ получения <u>циклогексанонформальдегидной смолы</u> поликонденсацией <u>циклогексанонсодержащего компонента</u> и формальдегида при мольном соотношении <u>циклогексанона</u> и формальдегида 1 : 1,4 в присутствии щелочного катализатора при 90 - 95°C с последующей азеотропной отгонкой спиртов. Он отличается тем, что в качестве <u>циклогексанонсодержащего компонента</u> используют смесь спиртовой фракции - побочного продукта получения <u>капролактама</u> по окислительной схеме и X-масла - побочного продукта окисления и дегидрирования <u>циклогексанона</u> в производстве <u>капролактама</u> при массовом соотношении <u>циклогексанона</u> спиртовой фракции и X-масла 1 : (0,1 - 1). Технический результат - расширение сырьевой базы исходных продуктов, а также снижение себестоимости целевой смолы.</p>

## ПРИЛОЖЕНИЕ Б

## ХИМИЗМ

Общая схема разложения уротропина:

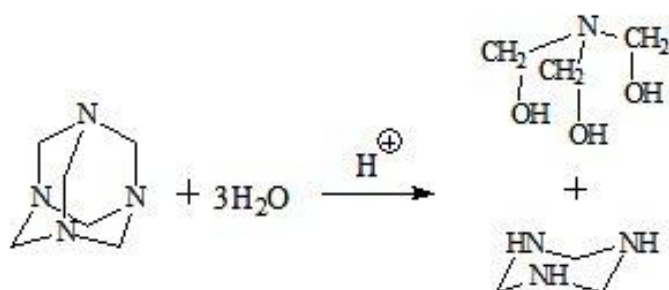


гексаметилентетрамин

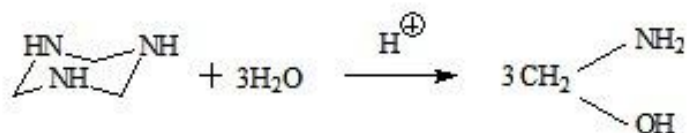
(уротропин)

Последовательно:

1)



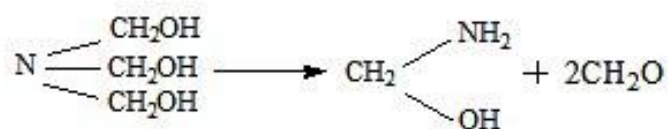
2)



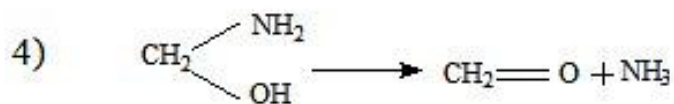
гексагидро-1,3,5-триазин

метилоламин (аминометанол)

3)



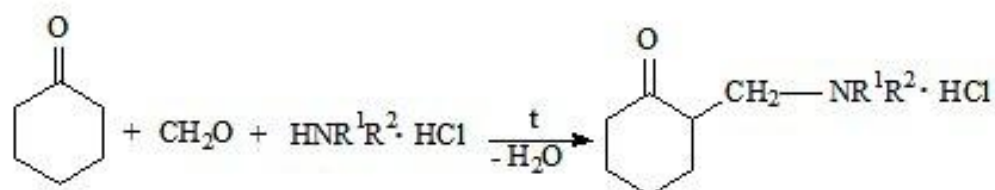
триметилоламин



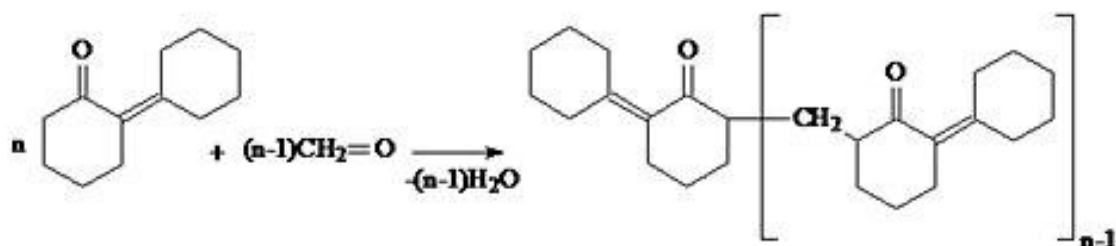


Промежуточные продукты разложения уротропина могут вступать в реакции с дианоном, как в качестве аминирующего агента, так и при конденсации с продуктами оксиметилирования.

Следует так же отметить, реакцию Манниха (реакция аминометилирования), которая может протекать в том случае, когда в качестве катализатора разложения уротропина применяется соляная кислота.



Реакция конденсации дианона с формальдегидом в общем виде:



Все рассмотренные реакции могут происходить в условиях проведения синтеза. Уротропин был выбран в качестве основного компонента по нескольким причинам. Во-первых, при его разложении образуется конденсирующий агент – формальдегид, который способствует усложнению структуры молекул, увеличению молекулярной массы и соответственно площади молекул, что положительно сказывается на поверхностно-активных свойствах. Во-вторых, при разложении уротропина образуется несколько аминирующих агентов – аммиака и аминов (промежуточных продуктов разложения уротропина). Введение азотсодержащих функциональных групп способствует повышению защитной способности ингибиторов. В-третьих, процесс получения ингибирующих составов происходит в одну стадию и в приемлемых с точки зрения промышленной технологии условиях.

Аминирование масла ПОД направлено на введение в состав молекулы amino или имино группы, которая способствует повышению эффективности защиты ингибитора, а так же повышает растворимость полученных составов в кислых средах за счет протонирования азота.

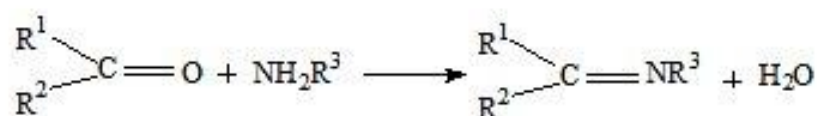
Аминирование:

### 1. Аммиаком



Однако, помимо реакции по карбонильной группе, аммиак может присоединяться и по двойной связи.

### 2. В общем виде



Где в качестве вещества, содержащего кетогруппу, выступает как дианон и другие продукты конденсации циклогексанона, так и образующийся формальдегид.