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

ИНСТИТУТ ХИМИИ И ИНЖЕНЕРНОЙ ЭКОЛОГИИ

Кафедра «Рациональное природопользование и ресурсосбережение»

18.03.02 «Энерго- ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии»

(код и наименование направления подготовки)

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

на тему: «Модернизация реактора синтеза диметилдиоксана (ДМД)»

Студент(ка) Д.В. Самойлов _____
(И.О. Фамилия) (личная подпись)

Руководитель В.С. Гончаров _____
(И.О. Фамилия) (личная подпись)

Допустить к защите

Зав. кафедрой
«Рациональное
природопользование
и ресурсосбережение» к.п.н., М.В.Кравцова _____
(ученая степень, звание, И.О. Фамилия) (личная подпись)

«_____»_____20_____г.

Тольятти 2016

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

ИНСТИТУТ ХИМИИ И ИНЖЕНЕРНОЙ ЭКОЛОГИИ

Кафедра «Рациональное природопользование и ресурсосбережение»

УТВЕРЖДАЮ
Зав. кафедрой «РПиР»
_____ М.В.Кравцова
(подпись) (И.О. Фамилия)
«____»_____20___г.

ЗАДАНИЕ
на бакалаврскую работу

Студент: Самойлов Денис Владимирович

1. Тема: «Модернизация реактора синтеза диметилдиоксана (ДМД)»

2. Срок сдачи студентом законченной бакалаврской работы 20.05.2016

3. Исходные данные к бакалаврской работе: Рабочие материалы ООО «Тольяттикаучук», материалы литературно-патентного поиска.

4. Содержание бакалаврской работы:

- анализ состояния производства ДМД и перспектив проектирования реакторов для его синтеза;
- модернизация производства ДМД;
- мероприятия в области охраны окружающей среды при производстве ДМД.

Руководитель бакалаврской работы _____ В.С.Гончаров
(подпись) (И.О. Фамилия)

Задание принял к исполнению _____ Д.В. Самойлов
(подпись) (И.О. Фамилия)

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

ИНСТИТУТ ХИМИИ И ИНЖЕНЕРНОЙ ЭКОЛОГИИ
Кафедра «Рациональное природопользование и ресурсосбережение»

УТВЕРЖДАЮ
Зав. кафедрой «РПиР»
_____ М.В.Кравцова
(подпись) (И.О. Фамилия)
«____»_____20___г.

КАЛЕНДАРНЫЙ ПЛАН
бакалаврской работы

Студента: Самойлов Денис Владимирович
по теме: «Модернизация реактора синтеза диметилдиоксана (ДМД)»

Наименование раздела работы	Плановый срок выполнения раздела	Фактический срок выполнения раздела	Отметка о выполнении	Подпись руководителя
Введение	01.03.2016			
Анализ состояния производства ДМД и перспектив проектирования реакторов для его синтеза	10.03.2016			
Модернизация производства ДМД	10.04.2016			
Мероприятия в области охраны окружающей среды при производстве ДМД	10.05.2016			
Заключение	10.05.2016			

Руководитель бакалаврской работы _____ В.С.Гончаров
(подпись) (И.О. Фамилия)

Задание принял к исполнению _____ Д.В. Самойлов
(подпись) (И.О. Фамилия)

АННОТАЦИЯ

Бакалаврскую работу выполнил: Самойлов Д.В.

Тема работы: «Модернизация реактора синтеза диметилдиоксана (ДМД)».

Научный руководитель: Гончаров В.С.

Цель бакалаврской работы - увеличение производственной мощности выпуска диметилдиоксана 1-й стадии производства изопрена с соблюдением современных мер в области экологичности производства.

Пояснительная записка работы состоит из введения, трех глав, заключения, списка используемых источников.

Во введении обосновывается актуальность проводимого исследования, описывается цель, задачи, объект и предмет исследования. В первой главе проанализировано состояния производства ДМД и перспектив проектирования реакторов для его синтеза, описание существующей технология производства ДМД на ООО «Тольяттикаучук», устройство и принцип работы действующего на производстве реактора. Во второй главе приведен расчет материального и теплового балансов реактора, подобраны и разработаны технологические и конструкционные решения по модернизации реактора. В третьей главе произведен анализ опасных и экологически вредных факторов в процессе производства диметилдиоксана на ООО «Тольяттикаучук», пути их устранения.

Графическая часть работы содержит:

- реакцию синтеза 4,4-диметилдиоксана-1,3;
- схему технологическую производства диметилдиоксана;
- схему технологическую с точками КИП и А блока синтеза диметилдиоксана;
- график зависимости конверсии формальдегида от высоты реакционной зоны реактора;
- сборочный чертеж реактора трубчатого с видами, разрезами на двух листах;

- чертеж общего вида теплообменника на двух листах;

- чертеж общего вида распределительного устройства

Объем пояснительной записки, к бакалаврской работе, включает: 79 страниц (8 рисунков, 23 таблицы, 80 источников использованной литературы). Графический материал выполнен на 9 листах.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ 8
ГЛАВА 1. АНАЛИЗ СОСТОЯНИЯ ПРОИЗВОДСТВА ДМД И ПЕРСПЕКТИВ ПРОЕКТИРОВАНИЯ РЕАКТОРОВ ДЛЯ ЕГО СИНТЕЗА 10
1.1 Сырье, используемое при производстве ДМД 10
1.2 Основные реакции процесса производства ДМД 11
1.3 Реакторный узел 13
1.4 Технология производства ДМД и ее описание 17
1.4.1 Общая схема производства ДМД 18
1.4.2 Технологическая схема реакторного блока 22
1.5 Автоматизация процесса 26
1.6 Термодинамика процесса синтеза ДМД 28
1.7 Устройство и принцип работы действующего реактора 29
ГЛАВА 2. МОДЕРНИЗАЦИЯ ПРОИЗВОДСТВА ДМД 31
2.1 Материальный баланс реактора 31
2.1.1 Исходные данные для расчета 31
2.1.2 Расчет материального баланса 32
2.2 Тепловой баланс реактора 35
2.2.1 Исходные данные для расчета 35
2.2.2 Расчет теплового баланса 36
2.3 Модернизация действующего реактора 38
2.3.1 Увеличение реакционной зоны действующего реактора 38
2.3.2 Расчет тепловой нагрузки на нижнюю зону. Анализ распределительного устройства 39
2.3.3 Расчет сопла для впрыска С4-фракции 41
2.3.4 Расчет отверстий для впрыска С4-фракции 49
2.4 Выбор, обоснование и расчет вспомогательного оборудования 53

2.4.1 Расчет теплообменника 56
ГЛАВА 3. МЕРОПРИЯТИЯ В ОБЛАСТИ ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ДМД 62
3.1 Идентификация опасных и вредных производственных факторов разрабатываемого объекта 62
3.2 Опасные и вредные производственные факторы, возникающие в процессе производства диметилдиоксана 64
3.3 Организационно-технические мероприятия по созданию безопасных условий труда 67
3.4 Природоохранные мероприятия при производстве диметилдиоксана 69
ЗАКЛЮЧЕНИЕ 71
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ 72
ПРИЛОЖЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ

Значение каучука в народном хозяйстве весьма велико, и по мере развития техники оно всё более и более возрастает. Без каучука не может обойтись практически ни одна область техники. Автомобильный, железнодорожный, воздушный транспорт являются крупнейшими потребителями резиновых изделий (шин, резиновых шлангов, тормозных устройств и др.). Огромное количество каучука расходуется в электротехнической промышленности. Очень важное значение в народном хозяйстве имеют резинотехнические изделия (транспортные прорезиненные ленты, гибкие резиновые шланги и рукава для транспортировки жидкостей или газов, прокладки, муфты, амортизаторы и др.).

Для получения такого огромного количества каучука соответственно необходимо большое количество мономеров, одним из которых является изопрен.

В последнее время конъюнктура на мировом рынке натурального каучука, относящаяся, как известно, к категории стратегического сырья, является не вполне устойчивой. Цены на каучук колеблются в весьма широких пределах, спрос часто превышает предложение и т.д. Эти обстоятельства побуждают большинство развитых стран к увеличению выпуска синтетического каучука, для максимальной замены дефицитного, в большинстве случаев импортного, натурального продукта.

Как известно, до начала 50-х годов практически ни один из видов синтетического каучука не мог претендовать на то, чтобы по комплексу свойств превзойти, или хотя бы заменить натуральный каучук. Поэтому для особо ответственных изделий, например шин для самолётов или большегрузных автомобилей, даже страны с развитой промышленностью СК в качестве сырья применяли натуральный каучук. Эта ситуация в корне изменилась после того, как в результате усилий учёных многих стран был разработан сравнительно простой и эффективный способ получения цис-1,4-полиизопрена,

являющегося заменителем натурального каучука в большинстве технических изделий [7,71,77]. В связи с этим, естественно, возник вопрос об обеспечении будущего производства синтетического каучука необходимыми количествами высококачественного мономера.

Поэтому в настоящее время достаточно остро стоит вопрос об увеличении производственной мощности производств изопрена, уменьшении издержек (затрат) на производство, что ведёт к уменьшению себестоимости продукции и увеличению заработной платы работников.

Целью данной работы является: *увеличение производственной мощности выпуска диметилдиоксана 1-й стадии производства изопрена с соблюдением современных мер в области экологичности производства.*

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие **задачи:**

1. *Провести анализ существующих технологий производства ДМД в направлении повышения качества и объемов производства без увеличения вредной экологической нагрузки.*
2. *Увеличить производительность процесса получения ДМД на ООО «Тольяттикаучук».*
3. *Предусмотреть и обеспечить необходимые экологические нормы и необходимые меры безопасности производства.*

Из выше изложенного следует, что тема данной работы: «Модернизация реактора синтеза диметилдиоксана (ДМД)» является актуальной, в связи с повышенным спросом на изопреновый каучук.

ГЛАВА 1. АНАЛИЗ СОСТОЯНИЯ ПРОИЗВОДСТВА ДМД И ПЕРСПЕКТИВ ПРОЕКТИРОВАНИЯ РЕАКТОРОВ ДЛЯ ЕГО СИНТЕЗА

1.1 Сырье, используемое при производстве ДМД

Сырьём для производства изопрена диоксановым методом является водный раствор формальдегида (формалин) и С4-фракция содержащая изобутилен [45].

Как видно из выше сказанного первым и огромным достоинством данного метода является низкая стоимость сырья, используемого для синтеза изопрена, что естественно ведёт к низкой себестоимости продукта.

Формальдегид получается путём взаимодействия метанола с кислородом воздуха при 600 – 700 °С с применением катализатора серебро на пемзе. Основными реакциями, протекающими в реакторе, являются эндотермическое дегидрирование метанола и экзотермическое образование воды [32,33,40]:

$$CH_3OH \leftrightarrow CH_2O + H_2 - 20 \text{ ккал}$$
$$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \leftrightarrow H_2O + 58 \text{ ккал} \qquad (1.1)$$

Наряду с этим превращением протекают так же реакции прямого окисления метанола до CH_2O, HCOOH, CO и CO_2, пиролиз CH_3OH и т.д.

Технический формалин представляет собой водный раствор содержащий 37 – 40 % вес. формальдегида и 8 – 12 % вес. метанола. Перед подачей на синтез формалин подвергается ректификации, в результате которой основная масса метанола отбирается в качестве погона и возвращается на окисление (колонна обезметаноливания формалина).

Кубовый продукт содержит 42 – 45 % вес. формальдегида и не более 0,8 – 1,0 % метанола.

Перед подачей на синтез к обезметаноленому формалину добавляют фосфорную кислоту в количестве 1,3 – 1,5 % вес.

В качестве источника изобутилена могут быть использованы С4-фракции различного происхождения: продукт дегидрирования изобутана, пиролиза и крекинга нефтяных фракций и т.д. Обычно применяют С4-фракцию дегидрирования изобутана т.к. в ней содержится больше всего изобутана [12,22,28].

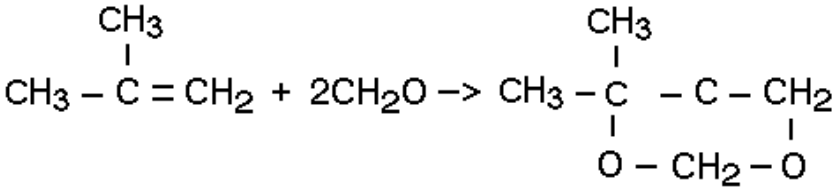
Состав технических изобутилен содержащих фракций (вес. %) представлен в таблице 1.1.

Таблица 1.1 - Состав технических изобутилен

Углеводород	Дегидрированный изобутан	Каталитический крекинг	Пиролиз нефтепродуктов	
			Сжиженный газ	Прямогонный бензин
С2-С3	0,3	3,0	-	0,5-1,0
Н-бутан	2-3	7,3	18-30	10
изобутан	45-55	20,0	5-15	2
Н-бутилены	2-3	42,5	26-36	17-39
изобутилен	40-50	24,6	26-36	29-32
дивинил	0,2	2,6	13-16	23-58
С5 и выше	0,4	-	12-18	0,5-2,0
ацетиленовые	0,0005	-	-	-

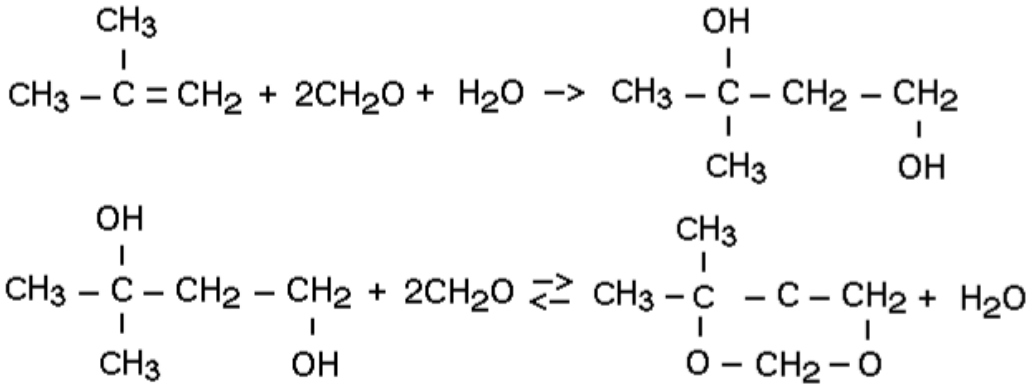
1.2 Основные реакции процесса производства ДМД

Конденсация изобутилена с формальдегидом с образованием 4,4 диметилдиоксана -1,3 [35,36]:



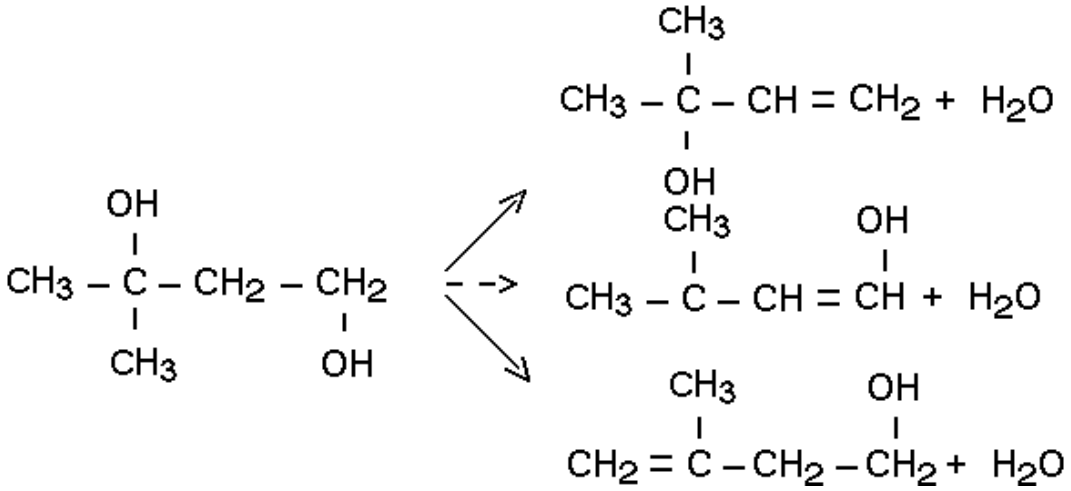
(1.2)

Конденсация изобутилена с формальдегидом с образованием 3-метилбутадиола -1,3 с последующим образованием ДМД [35,36]:



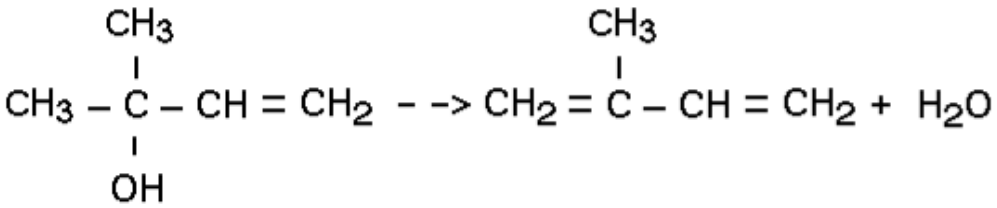
(1.3)

Дегидратация 3-метилбутандиола-1,3 с получением непредельных спиртов [35,36]:



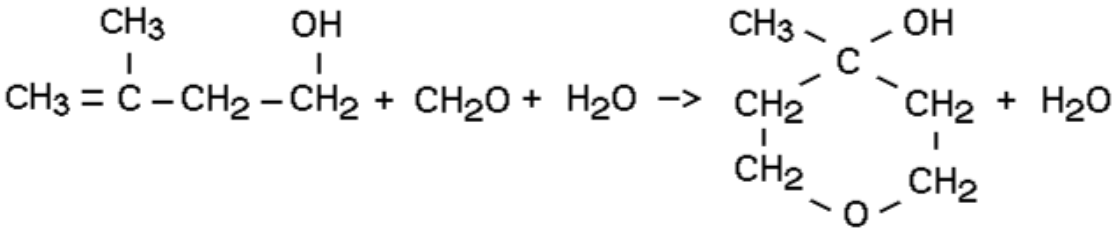
(1.4)

Дегидрирование непредельного спирта с образованием изопрена:



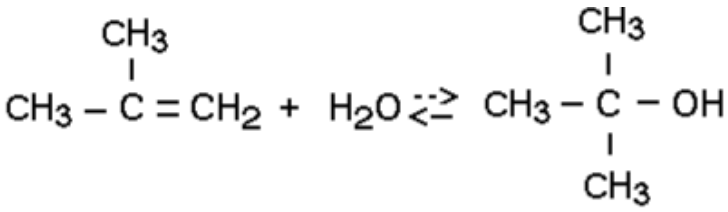
(1.5)

Конденсация непредельного спирта с формальдегидом с образованием пиранового спирта [35,36]:



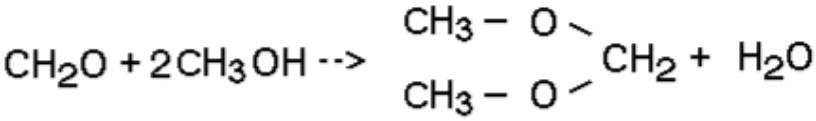
(1.6)

Гидратация изобутилена с образованием триметилкарбинола:



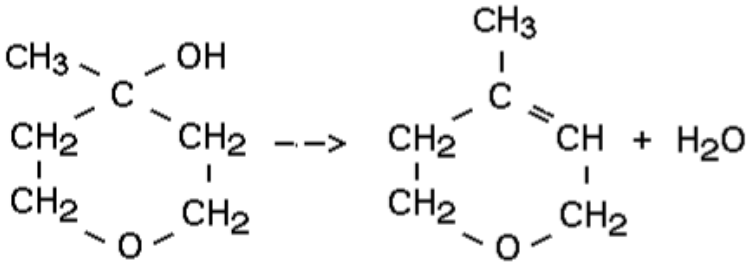
(1.7)

Конденсация формальдегида с метанолом с образованием метилаля:



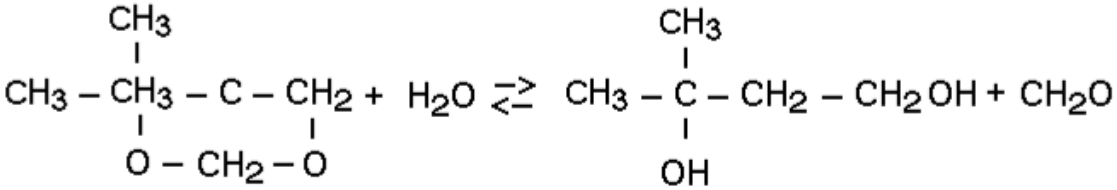
(1.8)

Образование метилгидропирана дегидратацией пиранового спирта:



(1.9)

Образование диола от гидратации ДМД [35,36]:



(1.10)

Как видно из вышеперечисленных реакций в реакторе происходит образование множества побочных реакций, что предъявляет жёсткие требования к реактору синтеза ДМД.

1.3 Реакторный узел

Синтез ДМД осуществляется при смешении 2-х взаимно нерастворимых реакционных фаз: водной содержащей катализатор, и углеводородной. Синтез проводится при 85-95 °С, под давлением, обеспечивающим состояние С4-фракции в виде жидкости (до 18-20 кгс/см^2).

Тепловой эффект суммарной реакции около 15 ккал/моль ДМД (реакция экзотермична). Заданная глубина конверсии обоих реагентов довольно высокая 85-90 % [8,29,34].

Помимо повышения производительности аппаратуры, высокая конверсия реагентов диктуется следующими соображениями:

1. При возврате отработанной изобутан-изобутиленовой фракции на дегидрирование, содержащийся в ней изобутилен частично подвергается крекингу, т.е. Непроизводительно теряется;

2. Потери формальдегида при рекуперации из водных растворов пропорциональны его концентрации;

3. Соотношение реагентов поддерживается на уровне, близком к стехиометрическому (2 моль CH_2O на 1 моль изо-C_4H_8) с некоторым избытком изобутилена (с учётом реакции образования ТМК).

Перечисленные особенности синтеза ДМД определяют требования, предъявляемые к реакционному устройству. Конструкция последнего должна обеспечивать: а) интенсивный массообмен между органической и водной фазами; б) поддержание заданной температуры в зоне реакции и съём избыточного тепла (тепло реакции); в) время контакта фаз, необходимое для установленной конверсии реагентов.

К числу реакционных устройств, в которых происходит эффективное перемешивание ограниченно растворимых жидких фаз, как известно, относятся реакторы типа «идеального вытеснения» (колонные аппараты) и «идеального смешения» (аппараты с механическим перемешиванием). Применение крупных реакторов с быстроходными мешалками в условиях агрессивных сред при повышенных температуре и давлении 20 кгс/см^2. встречает ряд чисто конструктивных и эксплуатационных затруднений [8,29,34].

Поэтому основное внимание исследователей привлекли колонные аппараты. Простейшим и весьма надёжным типом реактора «идеального вытеснения» является распылительная колонна, в которой обе фазы движутся противоположно друг другу, причём одна из фаз распыляется на мелкие капли с помощью сопла. Этот принцип был положен в основу конструирования промышленного реактора для синтеза ДМД. Конструкция такого реактора представлена на рисунке 1.1 [15-21].

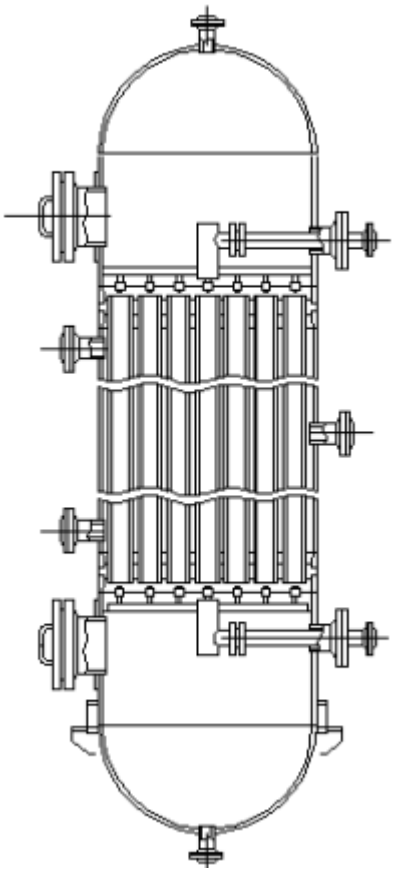


Рисунок 1.1 – Противоточный реактор синтеза ДМД

Основным элементом реактора является система труб, заключённых в общий кожух [34,64]. В верхней и нижней частях реактора имеются отстойные зоны. Кислый водный раствор формальдегида (так называемая формалиновая шихта) поступает в верхний отстойник и свободно стекает по трубам вниз. Сжиженная С4-фракция подаётся в распределительное устройство, расположенное непосредственно под нижней трубной решёткой.

Внутри каждой трубы находится сопло, через которое изобутанизобутиленовая фракция движется с высокой линейной скоростью (8-10 м/с), в результате чего вход в соприкосновение с движущейся навстречу водной жидкостью, углеводородная фаза распыляется на мелкие капли. Таким образом, взаимодействие изобутилена и формальдегида осуществляется в трубном пространстве реактора. Число труб определяется требуемой производительностью системы. В межтрубное пространство средней части реактора подаётся теплоноситель (паровой конденсат), обеспечивающий поддержание заданной температуры и отвод избыточного тепла. Он выводится из верхней и нижней частей реактора [8,29,34].

Уровень раздела органической и водной фаз реакционной жидкости находится в верхней отстойной зоне. Из верха реактора, выводится органическая фаза (так называемый масляный слой), а из низа – водная (так называемый водный слой).

Применение противоточного колонного аппарата для синтеза ДМД впервые было предложено Кутьиным и Ферберовым, отметившими, что эта

конструкция в принципе обеспечивает наибольшую селективность основной реакции.

Немцов с сотрудниками на основании результатов исследований процессов взаимодействия формальдегида с пропиленом и изобутиленом, получили ряд полуэмпирических зависимостей, используемых при проектировании промышленных реакторов. Так в работах был проведён анализ процесса для выявления условий обеспечивающих его протекание в кинетической области (режим протекания процесса, при котором в брутто реакции не зависит от подачи изобутилена).

На основе ряда упрощённых предположений было получено приближённое уравнение, описывающее зависимость скорости бруттореакции, протекающей в распылительной колонне, от подачи диспергированной углеводородной фазы [8,29,34]:

$$-\frac{\partial[ФА]}{\partial\tau} = \alpha K_{Д}[изо-C_4H_8]\frac{W}{1-\frac{K_{Д}W}{K[ФА][H_2SO_4]^n}} \qquad (1.11)$$

где: [ФА], [изо-C_4H_8] и [H_2SO_4] – концентрация формальдегида, изобутилена (моль//л) и серной кислоты (вес. %) в водной реакционной фазе;

КД - константа скорости диффузии изобутилена;

a - эмпирическая константа;

n - порядок брутто-реакции;

t – время;

К - константа скорости реакции;

W - линейная скорость углеводородной фазы.

Величина [изо-C_4H_8], вообще говоря может быть определена как произведение концентрации изобутилена в С4-фракции на коэффициент распределения изобутилена между органической и водной фазами, т.е. [изоC_4H_8] = b[изо-C_4H_8] угл., где b коэффициент распределения, [изо-C_4H_8] угл. – содержание изобутилена в углеводородной фазе [8,29,34].

Величина b представляет собой функцию ряда переменных, трудно выражаемую аналитически. Для непосредственной проверки приведённого выше уравнения необходимо так же знать константы а и Кд. Тем не менее, из анализа уравнения вытекает, что объективно существует то минимальное значение линейной скорости диспергированной С4-фракции в колонне, при котором средняя скорость брутто реакции перестаёт зависеть от подачи этой фракции.

1.4 Технология производства ДМД и ее описание

Схема синтеза ДМД включает следующие стадии:

1. Подготовка сырья:

− приготовление формальдегидной шихты;

− приготовление растворов щавельной и фосфорной кислот;

− экстракция углеводородов из погона колонны поз.175/II изобутан-изобутиленовой фракции;

2. Конденсация изобутана с формальдегидом.

3. Отмывка масляного слоя.

4. Дегазация водного слоя реакторов.

5. Вакуумная упарка водного слоя.

6. Укрепление формальдегидной воды.

7. Обезметаноливание формалина.

8. Разделение углеводородного масляного слоя на фракции:

− выделение отработанной изобутан-изобутиленовой фракции;

− выделение «широкой» фракции лёгких органических соединений;

9. Ректификация фракции возвратного изобутана.

10. Ректификация ДМД ректификата.

11. Разделение высококипящих побочных продуктов (ВПП).

1.4.1 Общая схема производства ДМД

Технологическая схема представлена на рисунке 1.2. Водный и масляный слой реакционной жидкости синтеза ДМД выводятся из второго по ходу реактора поз.3 и перерабатываются на двух независимых технологических линиях [61,68].

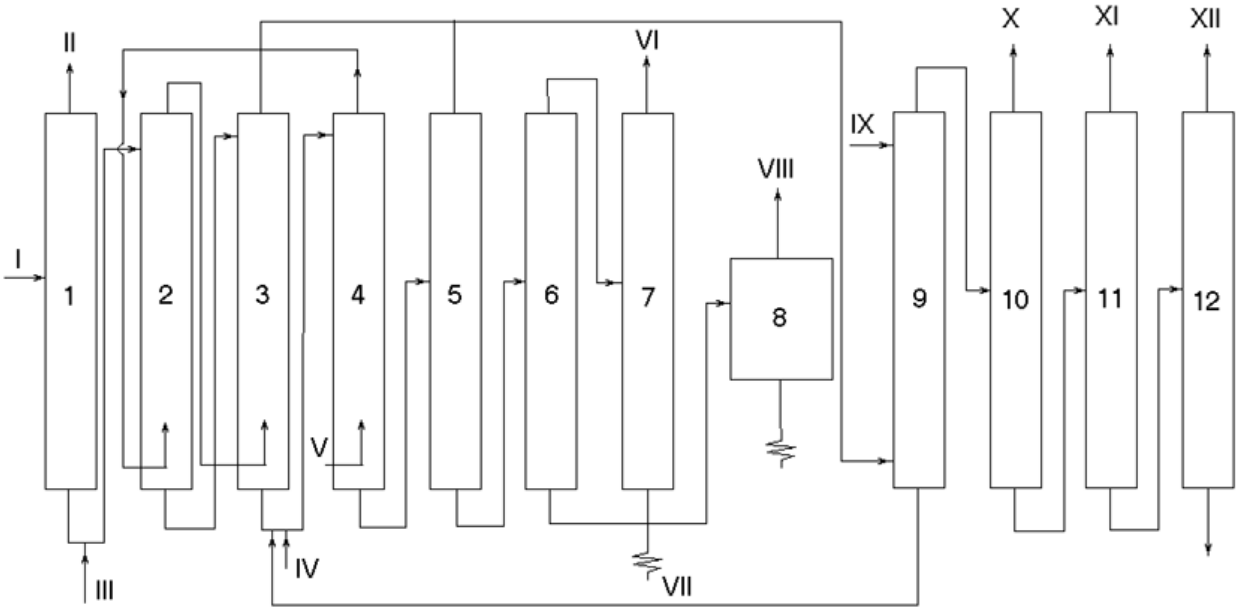
Первой операцией по переработке водного слоя является нейтрализация фосфорной кислоты путём подачи NaOH в линию водного слоя, регулируемой с помощью pH-метра. Нейтрализованный водный слой поступает в экстракционную колонну поз.4, где происходит извлечение части растворимых органических продуктов с помощью свежей С4-фракции. В этой колонне водный слой освобождается от основного количества ДМД и ТМК, а так же от части ВПП. С4-фракция содержащая перечисленные продукты направляется на синтез в реактор поз.2

Рафинат из колонны поз.4 поступает в ректификационную колонну поз.5, где в качестве погона отбираются не извлечённые летучие органические вещества (ДМД, ТМК, метанол и др.). Этот погон присоединяется к масляному слою. Кубовый продукт поступает в колонну упаривания поз.6. Назначением этой колонны является, с одной стороны, концентрирование ВПП и растворённых солей (в основном фосфатов), и, с другой стороны, отгонка не прореагировавшего формальдегида. Во избежание образования смол и связанных с этим потерь продуктов процесс упаривания должен производиться в нейтральной или слабощелочной среде. Погон колонны поз.6 (8 – 12%-ный формальдегид) подаётся в колонну концентрирования поз.7, а кубовый остаток, в узел экстракции ВПП 8 [61,68].

Концентрирование формальдегида на практике производится под давлением 4-5 кгс/см^2, в результате чего содержание формальдегида в погоне колонны поз.7 достигает 40-45%. Кубовый остаток этой колонны поступает на биологическую очистку и далее в водоём.

Нейтрализованный водный слой содержит около 5% ВПП и около 3% фосфата натрия. После упаривания эти величины возрастают в 2-3 раза. Ко-

личество ВПП масляного и водного слоя по весу относятся друг к другу как 1:1,2.



1-колонна обезметаноливания формалина; 2,3-реакторы; 4-экстракционная колонна; 5-колонна отгонки «лёгкой органики»; 6-колонна упарки водного слоя; 7-колонна концентрирования формальдегида; 8-узел экстракции ВПП 9-колонна отмывки маслянного слоя: 10-колонна отгонки С4-фракции; 11-колонна отгонки метилаль-метанольной фракции и ТМК; 12-колонна выделения ДМД. I- свежий формалин; II- возвратный метанол; III-фосфорная кислота; IV- NaOH; V- свежая С4-фракция; VI- рекуперированный формальдегид; VII- сточная вода; VIII- ВПП; IX- подщелоченная вода; X- отработанная С4-фракция; XI- метилаль-метанольная фракция и ТМК; XII- ДМД-ректификат (на разложение)

Рисунок 1.2 - Схема производства ДМД

Основными компонентами ВПП водного слоя являются МБД и диоксановые спирты, а так же их эфиры с ТМК и метанолом. В заметных количествах присутствуют так же продукты гидролиза диоксановых спиртов – 3 – метилпентантриол – 1,3,5 и пирановый спирт. Часть ВПП в настоящее время остаётся не идентифицированной. Необходимо отметить, что общее число компонентов смесей ВПП, определяемых хромотографическим методом, превышает 50.

Наиболее эффективными экстрагентами для выделения смеси ВПП из водной реакционной жидкости являются спирты С4-С5, некоторые амины, карбоновые кислоты и др. На практике удобнее всего пользоваться для этой

цели смесью ДМД с ИИЭС, образующейся при разложении ДМД. Весьма селективным экстрагентом является смесь указанных веществ, соответствующая составу азеотропа (76 вес. % ИПЭС) [46,49,61,68].

Возможность глубокой степени извлечения ВПП из водного слоя (выше 95%) путём экстрагирования с помощью смеси ИПЭС – ДМД была показана в результате работ на опытной установке непрерывного действия, проводившихся А.С. Железняком.

На рисунке 1.3 изображена схема узла экстракции ВПП. Упаренный водный слой подаётся в верхнюю часть экстракционной колонны поз.1. Экстрагент – смесь ДМД и ИПЭС – получается в качестве погона в колонне поз.2, сырьём для которой является возвратный ДМД. Кубовый остаток из этой колонны вместе с избытком экстрагента поступает на каталитическое расщепление в изопрен. Экстракт из верхней части экстрактора поступает в ректификационную колонну поз.3, где под вакуумом растворитель отгоняется от извлечённой смеси ВПП, направляемой на переработку. Водная фаза – рафинат – направляется в колонну поз.4, где регенерируется, растворенный в водном слое, экстрагент. Погоны из колонн поз.3 и поз.4 объединяются и возвращаются в цикл. Кубовый остаток из колонны поз.4 поступает на биологическую очистку [8,34,66,78.

Эксплуатация такого сравнительно сложного и энергоёмкого узла, как система экстракции, является экономически оправданной лишь в том случае, если выделяемая смесь ВПП находит более или менее квалифицированное применение [51-57]. В противном случае, с практической точки зрения более приемлемыми являются другие способы переработки рассматриваемого водного потока, например сжигание.

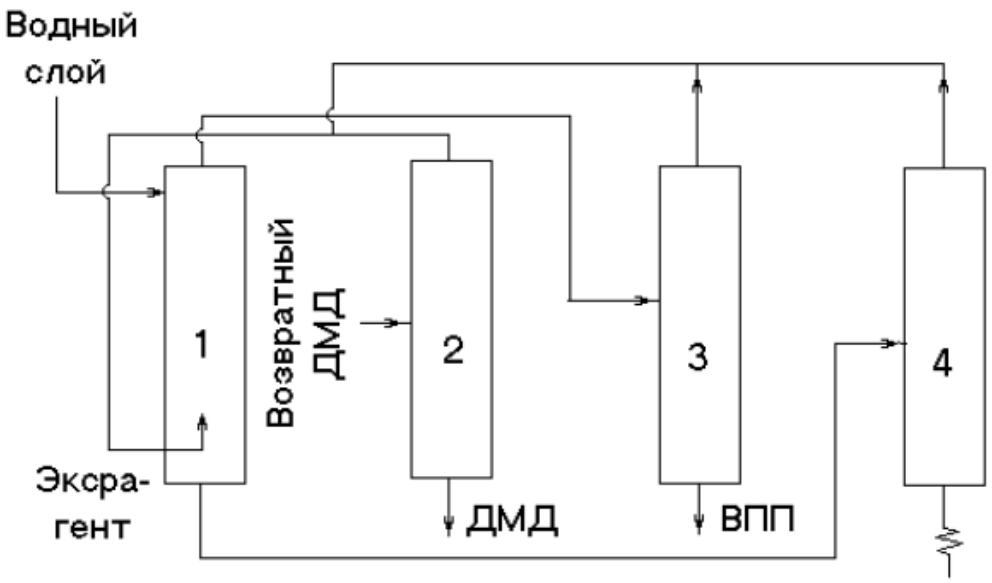


Рисунок 1.3 - Схема узла экстракции ВПП

Выходящий из реакторного узла органический продукт поступает в колонну поз.9 для отмывки от формальдегида и следов фосфорной кислоты. Отмывка проводится подщелоченной водой под давлением 10-12 кгс/см^2. По первоначальным проектам колонна поз.9 (см. рисунок 1.2) заполнялась кольцами Рашига. Для новых заводов рекомендованы перфорированные тарелки. Водная фаза из низа колонны соединяется с основным потоком водного слоя реакционной жидкости. Отмытый масляный слой направляется на блок ректификационных колонн поз.10,12 (см. рисунок 1.2).

На колонне поз.10 (см. рисунок 1.2) под давлением 5-6 кгс/см^2 отгоняется отработанная изобутан-изобутиленовая фракция, которая возвращается на установку дегидрирования. На следующей колонне поз.11 (см. рисунок 1.2) в качестве погона отбирается ТМК с небольшой примесью метилальметанольной фракции (ММФ). Как отмечалось выше, фракция ТМК либо подвергается каталитическому расщеплению с получением изобутилена, либо возвращается в реакторный блок синтеза ДМД. Если расщепление проводится совместно с основным потоком ДМД, то колонна поз.11 (см. рисунок 1.2) из схемы исключается. По другим проектным решениям, ТМК дегидрируется в отдельной системе на активированной окиси алюминия. В этом слу-

чае получаемый высококонцентрированный изобутилен может быть выделен отдельно и использован как самостоятельный товарный продукт.

Кубовый остаток из колонны поз.11 (см. рисунок 1.2) направляется в вакуумную колонну поз.12 (см. рисунок 1.2), где происходит отделение ДМД от ВПП. Погоном в этой колонне является ДМД-ректификат, поступающий на промежуточный склад и далее на каталитическое расщепление в изопрен. Смесь ВПП выводится из куба колонны поз.12 (см. рисунок 1.2).

1.4.2 Технологическая схема реакторного блока

Подготовка сырья. Приготовление формальдегидной шихты

Формальдегидная шихта представляет собой смесь: водного раствора продуктов синтеза ДМД после вакуумной упарки (кубовая жидкость колонны поз.№175/II), обезметаноленого формалина, поступающего из отделения И-16 с растворами щавелевой и ортофосфорной кислот.

Смешение вышеперечисленных потоков производится на всосе насосов поз. Н5, Н6 [29,34,51-57,75].

Приготовление растворов щавелевой и фосфорной кислот

Раствор щавелевой кислоты готовится в ёмкости поз. Е4. В ёмкость засыпается расчётное количество порошкообразной щавелевой кислоты и подаётся расчётное количество парового конденсата от насоса поз. Н8. Растворение щавелевой кислоты осуществляется циркуляционным насосом поз. Н7. Готовый раствор из ёмкости поз. Е4 ингазом передавливается в колонну поз. №175/II, откуда с водным слоем, после вакуумной упарки поступает во всасывающую линию насосов поз. Н5 и Н6. Имеется возможность подачи раствора кислоты из ёмкости поз. Е4 непосредственно во всасывающую линию насосов поз. Н5, Н6 [75].

Раствор фосфорной кислоты готовится в ёмкости поз. Е5, путем разбавления её паровым конденсатом подаваемым от поз. Н8. Фосфорная кислота поступает в цех в автобойлере, откуда расчётное количество её закачива-

ется насосом поз. Н7 в ёмкость поз. Е5. Полученный раствор, после циркуляции, насосом поз. Н7 подаётся во всасывающую линию насосов поз. Н5, Н6.

Подача растворов кислот во всасывающую линию насосов поз. Н5,6 производится с расходом 0,8-1 $м^3$/час.

Экстракция углеводородов из погона колонны упарки поз. №175/II.

Извлечение органических продуктов из погона колонны поз. №175/II производится изобутан-изобутиленовой фракцией, которая предварительно подогревается в теплообменнике поз. Т1 циркулирующим паровым

конденсатом от насосов поз. Н9, Н10, в экстракционной колонне поз. К1.

Дистиллят колонны поз. №175/II подаётся насосами поз. Н2, Н3 из ёмкости поз. Е1 в верхнюю часть экстрактора поз. К1.

Водный слой, выходящий из экстрактора поз. К1 (смесь воды, формальдегида, метанола), выводится для дальнейшей переработки в колонну укрепления формальдегидной воды [75].

Из верхней части экстрактора поз. К1 изобутан-изобутиленовая фракция, содержащая органические продукты, поступает в реакторы поз. Р1, Р4.

Конденсация изобутилена с формальдегидом

Реакция конденсации изобутилена с формальдегидом происходит при смешении двух взаимно-нерастворимых фаз водной: а) формальдегидная шихта – содержащая формальдегид и катализатор; б) углеводородная (изобутан-изобутиленовая) фракция.

В качестве катализатора применяется смесь щавелевой и ортофосфорной кислоты.

Реакция проводится под давлением обеспечивающим состояние изобутан-изобутиленовой фракции в виде жидкости и осуществляется в двух параллельно работающих блоках: один блок (первый блок) состоит из реакторов поз. Р1, Р2, Р3; другой блок (третий блок) из реакторов поз. Р4, 5, Р6.

Движение реакционных продуктов происходит по прямоточной схеме.

Формальдегидная шихта насосами поз. Н5, Н6 через теплообменники поз. Т4, Т5 обогреваемые паром, подаётся в нижнюю часть реакторов поз. Р1 и Р4 [75].

Изобутан-изобутиленовая фракция из экстрактора поз. К1 поступает в реактор синтеза ДМД, предварительно подогреваясь в теплообменниках поз. Т4 и Т5.

Изобутан-изобутиленовая фракция подаётся в реакторы поз. Р1 и Р4 через распределительные устройства расположенные непосредственно под нижними трубами решётки. Сопла распределительного устройства обеспечивают движение изобутан-изобутиленовой фракции с высокой скоростью и необходимое диспергирование углеводородов в водной реакционной фазе.

Взаимодействие изобутилена с формальдегидом происходит при температуре 80 – 100 °С и давлении 15 – 25 кгс/см^2 [4,5,51-57].

Реакция образования ДМД протекает с выделением тепла. Для снятия тепла в межтрубное пространство реакторов поз. Р1 и Р4 насосами поз. Н9, Н10 из ёмкости поз. Е2 подаётся паровой конденсат. Конденсат после реакторов охлаждается в теплообменниках поз. Т7 и Т10, промышленной водой и воз вращается в ёмкость поз. Е2.

Реакционная смесь из верхней части реакторов поз. Р1 и поз. Р4, за счёт разности давлений, через распределительное устройство, поступает в нижнюю часть реакторов поз. Р2 и поз. Р5 а из верхней части реакторов поз. Р2 и поз. Р5 поступает в нижнюю часть реакторов поз. Р3 и поз. Р6.

Из верхней части реакторов поз. Р3 и поз. Р6 смесь продуктов реакции через холодильники поз. Т9 и поз. Т8 соответственно, охлаждаемых водой, поступает в ёмкость поз. Е6.

В ёмкости поз. Е6 происходит разделение реакционной смеси на две фазы: водную (водный слой) и углеводородную (масляный слой).

Из нижней ёмкости поз. Е6 водный слой поступает в отстойник поз. О1 и после отстаивания от углеводородов через клапан регулятора давления в

нижней части отстойника, отводится в ёмкость поз.№1/III цеха И-9 на дегазацию.

Масляный слой из ёмкости поз. Е6 поступает на отмывку от формальдегида и кислот.

Для снижения содержания ВПП в водном слое предусмотрена

возможность подачи ДМД на всас насосов поз. Н5 и поз. Н6.

Отмывка масляного слоя

Отмывка масляного слоя производится паровым конденсатом на двух параллельно работающих блоках.

Конденсат на отмывку подаётся из ёмкости поз. Е9 через теплообменник поз. Т6, в трубное пространство которого подаётся промышленная вода.

Первый блок состоит из насадочных колонн поз. К3 и К4, второй из насадочных колонн поз. К5 и К6. Отмывка производится по противоточной схеме.

Масляный слой подаётся в колонны поз. К3 и К6 и выводится из колонн поз.К4 и К5 соответственно.

Конденсат подаётся в колонны поз. К4 и К5, а промывная вода выводится в ёмкость поз. №1/III цеха И-9 из колон поз. К3 и К6.

Масляный слой после отмывки из колон поз. К4 и К5 через клапаны регуляторов давления поступает в отстойник поз. О2, где отстаивается от механических примесей и направляется на дальнейшую переработку в цех И-9.

Водный слой накапливающийся в отстойнике поз. О2 периодически отводится через клапан регулятора расхода в ёмкость поз. №1/III цеха И-9.

Уровень раздела фаз в отстойнике поз. О2 регулируется периодически выводом водного слоя в ёмкость поз. №1/III цеха И-9.

В систему отмывки масляного слоя входит и колпачковая колонна поз. К7. Колонна может использоваться как резерв отмывных колонн поз. К3 и К4.

Уровень раздела фаз в колонне поддерживается регулятором уровня, регулирующий клапан которого расположен на линии вывода промывной воды из колонны в ёмкость поз. №1/III цеха И-9 [4,5,75].

1.5 Автоматизация процесса

Управление технологическим процессом осуществляется из ЦПУ (центральный пункт управления), куда выведены приборы, замеряющие температуру, давление, количество и концентрацию в соответствующих узлах производства. Предусмотрены дистанционное регулирование необходимых параметров технологического процесса, пуск и остановка производства из ЦПУ, а также сигнализация отклонений от заданных значений технологических параметров и блокировки, отключающие подачу тех или иных компонентов и останавливающие, соответствующие узлы производства при возникновении аварийных ситуаций [1,27,75].

Извлечение органических продуктов из погона колонны поз. №175/II производится изобутан-изобутиленовой фракцией, которая предварительно подогревается в теплообменнике поз. Т1 циркулирующим паровым конденсатом от насосов поз. Н9 и Н10, в экстракционной колонне поз. К1 [75].

Подача в теплообменник поз. Т1 изобутан-изобутиленовой фракции выдерживается постоянной регулятором расхода, клапан которого установлен на входе фракции в теплообменник. Контролируется по месту, на пульте в ЦПУ.

Регулирование расхода дистиллята из колонны поз. №175/II осуществляется автоматически регулятором, клапан которого установлен на линии нагнетания насосов поз. Н2 и Н3. Контролируется по месту, на пульте в ЦПУ.

Уровень раздела фаз в аппарате поз. К1, выдерживается регулятором расхода, клапан которого установлен на линии вывода водного слоя. Контролируется по месту, на пульте в ЦПУ.

Температура шихты после теплообменников поз. Т4 и Т5 выдерживается автоматически регуляторами, клапаны которых расположены на линиях подачи вторичного пара в теплообменники. Контролируется по месту, на пульте в ЦПУ.

Подача изобутан-изобутиленовой фракции на блок №3 поддерживается автоматически регулятором, клапан которого установлен перед теплообменником поз. Т2.

Реакция образования ДМД протекает с выделением тепла. Для снятия тепла в межтрубное пространство реакторов поз. Р1 и Р4 насосами поз. Н9, Н10 из ёмкости поз. Е2 подаётся паровой конденсат.

Температура реакционной смеси в межтрубном пространстве реакторов поз. Р1 и Р4, над верхней трубной решёткой, выдерживается автоматически регулятором, клапаны которых расположены на линии выхода конденсата из межтрубного пространства реакторов.

Постоянство раздела фаз в ёмкости поз. Е6 выдерживается регулятором расхода, с коррекцией по уровню раздела фаз, клапан которого установлен на линии выхода водного слоя из ёмкости поз. Е6, в отстойник поз. О1.

Подача конденсата в колонны поз. К4 и К5 автоматически выдерживается регуляторами, регулирующие клапана которых расположены на линиях подачи от емкости поз. Е9.

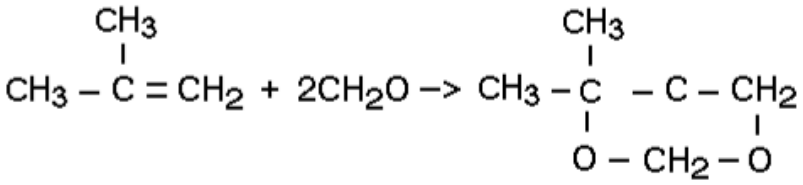
Уровень раздела фаз в колоннах поз. К4 и К5, поддерживается регулятором уровня, регулирующие клапаны которых расположены на линиях откачки промывной воды: из колонны поз. К4 насосами поз. Н11 и Н12 в колонну поз. К3, из колонны поз. К5 насосами поз. Н13 и Н14 в колонну поз. К6.

Уровень раздела фаз в колоннах поз. К3 и К6 поддерживается регуляторами уровня, регулирующие клапаны которых расположены на выводе промывной воды из колонн, в ёмкость поз. №1/III цеха И-9.

1.6 Термодинамика процесса синтеза ДМД

Исходные данные.

Формула реакции [44, стр.256]:



(1.12)

Таблица 1.2 - Термодинамические параметры

№	Наименование (формула)	ΔH_f, 298 кДж/моль	S^0, 298 Дж/моль·град	Коэффициенты			C_p, 298 Дж/м·С
				a	$bx10^3$	$cx10^6$	
1	Изобутилен (C_4H_8)	5,3632	294,0123	2,54	345	-191	89,2
2	Формальдегид (CH_2O)	-91,5515	219,06996	18,8	58,4	-16	35,4
3	Диметилдиоксан ($C_6H_{12}O_2$)	-618,2	512,92				153

Расчет.

Теплота реакции [74, стр.67]:

$$\Delta H = \Delta H_{C6H12O2} - \Delta H_{CH2O} - \Delta H_{C4H8}$$

$$\Delta H = -618{,}2 - (-91{,}5515) - 5{,}3632 = -532{,}0117 \text{ кДж/моль} \quad (1.13)$$

Реакция протекает с выделением тепла.

Изменение энтропии реакции [74, стр.67]:

$$\Delta S = \Delta S_{C6H12O2} - \Delta S_{CH2O} - \Delta S_{C4H8}$$

$$\Delta S = 512{,}92 - 219{,}06996 - 294{,}0123 = -0{,}16226 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}} * \text{град} \quad (1.14)$$

$\Delta S < 0$, получаемый продукт (ДМД) более устойчив, чем продукты реакции.

Изменение энергии Гиббса [74, стр.68]:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

$$\Delta G^0 = -532{,}0117 - 298 * (-0{,}16226) = -483{,}65 \quad (1.15)$$

Изменение энергии Гиббса отрицательно, что свидетельствует о прямом протекании процесса.

Константа равновесия [74, стр.68]:

$$lnK_P = -{}^{\Delta G}/_{RT}$$

$$lnK_P = -{}^{483{,}65}/_{19{,}1 * 298} = 0{,}0849 \quad (1.16)$$

Принимаем константу равновесия равной K_p = 0,59 [74, стр.75].

1.7 Устройство и принцип работы действующего реактора

На производстве ООО «Тольяттикаучук» используется реактор колонного типа с теплообменными трубами для снятия тепла реакции.

Технические данные действующего аппарата поз. Р1-6 представлены в таблице 1.3 [75, стр.25]:

Таблица 1.3 – Технические характеристики реактора синтеза ДМД

№	Наименование	Значение	Ед. измерения
1	Диаметр аппарата	2044	мм
2	Высота цилиндрической части	18 960	мм
3	Общая высота аппарата	21 982	мм
4	Материал исполнения	0Х23Н28М3Д3Т	
5	Диаметр труб	204х8	мм
6	Количество труб	37	шт.
7	Поверхность охлаждения	380	м2
8	Расчетное давление: - трубное пространство - межтрубное пространство	 25 4	 кгс/см^2 кгс/см^2
9	Расчетная температура -трубное пространство -межтрубное пространство	 100 70	 °С °С

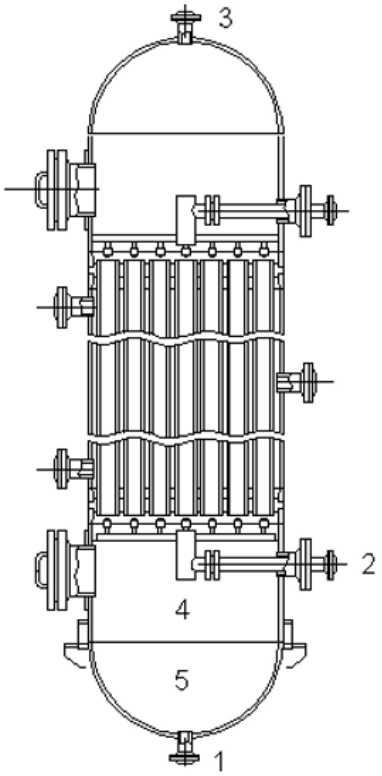


Рисунок 1.4 - Реактор синтеза ДМД

Действующий реактор (рисунок 1.4) работает по прямоточной схеме, т.е. продукты реакции вводятся в нижнюю часть реактора и в процессе их совместного движения происходит реакция. Для ввода С4-фракции предусмотрено специальное устройство, которое распыляет вводимую жидкость на мелкие капли. Сопла устройства расположены непосредственно перед входом в трубы. Формальдегидная шихта поступает в штуцер 1 и проходит зоны 4 и 5, после чего встречается с С4-фракцией, которая поступает через штуцер 2 в распределительное устройство и распыляется соплами в формальдегидную шихту.

Полученная в результате смесь двигается в трубном пространстве, где происходит реакция. Прореагировавшая смесь выходит из реактора через штуцер 3 и направляется в следующий реактор. В реакторном блоке последовательно расположены 3-и реактора [62,72,76]. Такое расположение реакторов обусловлено тем, что конверсия после первого реактора достигает 60%, а после 3-х реакторов 80%. Давление в аппарате поддерживается – 20 кгс/см^2, что обеспечивает жидкое состояние С4-фракции.

ГЛАВА 2. МОДЕРНИЗАЦИЯ ПРОИЗВОДСТВА ДМД

2.1 Материальный баланс реактора

2.1.1 Исходные данные для расчета

Состав изобутан-изобутиленовой фракции поступающей на синтез в реактор представлен в таблице 2.1 [75, стр.15]:

Таблица 2.1 - Состав изобутан-изобутиленовой фракции

№	Наименование	Состав, % (вес.)
1	С3	0,1
2	изобутан	43,4
3	изобутилен	37,7
4	бутилены	0,21
5	бутан	0,27
6	ДМД	9,49
7	ТМК	8,26
8	Х	0,25
9	H_2O, метилаль, метанол, бутадиен	0,32

Для синтеза ДМД из изобутан-изобутиленовой фракции приняты следующие данные [59, стр.35]:

1. Превращение формальдегида – 80 %;
2. Превращение изобутилена – 80 %;
3. Расход с учётом рецикла ТМК (триметилкарбинола) представлен в таблице 2.2

Таблица 2.2 - Расход компонентов

№	Наименование продуктов	Расход формальдегида, % (вес.)	Расход изобутилена, % (вес.)
1	4,4-диметилдиоксан-1,3	82	82,4
2	Изопрен	0,3	0,6
3	Непредельного спирта 97 град.	0,1	0,2
4	Непредельного спирта 130 град.	0,2	0,4
5	Метилаля	0,3	-
6	Прочих легкокипящих	0,5	0,5

Продолжение таблицы 2.2

7	Преддиольной фракции	1,9	1,91
8	Диольной фракции	2	4
9	Диоксанового спирта	7,1	4,8
10	Фракции высших диолов	2,3	1,16
11	Высококипящего остатка	3,3	1,33
12	Триметилкарбинола	-	2,24
13	Метилтретичнобутилового эфира	-	0,46
	ИТОГО	100	100

4. Расходные коэффициенты на 1 тонну изопрена-ректификата:

− формальдегид – 0,9135 т;

− изобутилен – 1,2663 т

5. Расходные коэффициенты на 1 тонну ДМД:

− формальдегид – 0,435 т;

− изобутилен – 0,603 т

6. Расход ДМД на 1 тонну изопрена ректификата составляет 2,1

Плановый выпуск ДМД составляет 141400 т/год

2.1.2 Расчет материального баланса

Время работы оборудования в год: 8400 часов.

Среднечасовая производительность по ДМД в пересчете на 100 % составляет:

$$G_{ср.ч} = G_{пл.} * 1000/t_{эф.} = 141400 * 1000/8400 = 16833{,}33 \text{ кг/час} \quad (2.1)$$

Расход изобутилена составляет:

$$m_{изоб.} = G_{ср.ч}/0{,}603 = 16833{,}33/0{,}603 = 27\,915{,}97 \text{ кг/час} \quad (2.2)$$

Потери ДМД в цехе И-6 принимается 2% [75, стр.17]:

Количество ДМД получаемое в реакторе с учетом потерь составляет:

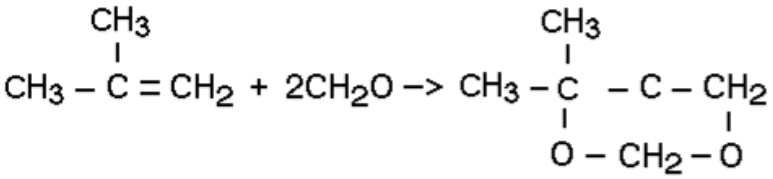
$$m_{ДМД} = G_{ср.ч} * 1{,}02 = 16833{,}33 * 1{,}02 = 17170 \text{ кг/час} \quad (2.3)$$

Потери ДМД в цехе И-6 равны:

(2.4)

$$m_{пот} = m_{ДМД} - G_{ср.ч} = 17170 - 16833{,}33 = 336{,}67 \text{ кг/час}$$

Количество изобутилена, потребное для получения ДМД:



(2.5)

Мольные массы входящих в реакцию веществ:

Мольная масса изобутилена: $M_{ИЗОБ.} = 56$ кг/моль

Мольная масса ДМД: $M_{ДМД} = 116$ кг/моль

Количество изобутилена:

$$m_{ИЗОБ.} = M_{ИЗОБ} * m_{ДМД} / M_{ДМД} = 56*17170/116 = 8288{,}96 \text{ кг/час} \quad (2.6)$$

Превращение изобутилена в ДМД составляет 82,4%.

Расход на синтез:

$$m_{ИЗ.ПП} = m_{ИЗ.С} - m_{ИЗОБ.} = 10\,059{,}424 - 8288{,}96 = 1770{,}458 \text{ кг/час} \quad (2.7)$$

На образование побочных продуктов:

$$m_{ИЗ.ПП} = m_{ИЗ.С} - m_{ИЗОБ.} = 10\,059{,}424 - 8288{,}96 = 1770{,}458 \text{ кг/час} \quad (2.8)$$

Конверсия изобутилена в реакторе составляет 80 %.

Необходимое количество изобутилена, подаваемого в реактор без учёта потерь:

$$m_{ИЗОБ.Р} = m_{ИЗ.С} / 0{,}8 = 10\,059{,}424 / 0{,}8 = 12574{,}28 \text{ кг/час} \quad (2.9)$$

Проскок не прореагировавшего изобутилена:

$$m_{ИЗ.Н} = m_{ИЗОБ.Р} - m_{ИЗ.ПП} = 12574{,}28 - 10\,059{,}424 = 2514{,}85 \text{ кг/час} \quad (2.10)$$

Содержание изобутилена во фракции С4 составляет 37,74%, тогда количество подаваемой фракции составляет:

$$m_{ФР.} = m_{ИЗОБ.Р} / 0{,}3774 = 12574{,}28 / 0{,}3774 = 33\,318{,}177 \text{ кг/час} \quad (2.11)$$

Расход формальдегида (в пересчёте на 100%) на 1 тонну ДМД:

$$m_{ФОР} = m_{ДМД} / 0{,}44 = 1770 / 0{,}435 = 39\,471{,}26 \text{ кг/час} \quad (2.12)$$

Количество формальдегида, необходимое для получения ДМД:

Мольные массы входящих в реакцию веществ:

Мольная масса формальдегида: $M_{ФОРМ.} = 60$ кг/моль

Мольная масса ДМД: $M_{ДМД}$ = 116 кг/моль

Количество формальдегида:

$$m_{ФОРМ.} = M_{ФОРМ.} * m_{ДМД} / M_{ДМД} = 60*17170/116 = 8881{,}0345 \text{ кг/час} \quad (2.13)$$

Превращение формальдегида в ДМД составляет 82 %.

Количество формальдегида расходуется на синтез ДМД в реакторах:

$$m_{ФОРМ.Р} = m_{ФОРМ.} / 0{,}8 = 8881{,}0345 / 0{,}82 = 10830{,}529 \text{ кг/час} \quad (2.14)$$

На образование побочных продуктов:

$$m_{П.П.} = m_{ФОРМ.Р} - m_{ФОРМ.Р} = 10830{,}529 - 8881{,}0345 = 1949{,}4953 \text{ кг/час} \quad (2.15)$$

Конверсия формальдегида в реакторе составляет 80 %.

Необходимое количество формальдегида, поданного в реактор без учёта потерь:

$$m_{ФОРМ.Р2} = m_{ФОРМ.Р} / 0{,}8 = 10830{,}529 / 0{,}8 = 13538{,}162 \text{ кг/час} \quad (2.16)$$

Проскок непрореагировавшего формальдегида:

$$m_{ФОРМ.Н} = m_{ФОРМ.Р2} - m_{ФОРМ.Р} = 13538{,}162 - 10830{,}529 = 2707{,}632 \text{ кг/час} \quad (2.17)$$

Содержание формальдегида в водном растворе составляет 26%, тогда необходимое количество формальдегидной шихты подаваемой в реактор:

$$m_{ФШ} = m_{ФОРМ.Р2} / 0{,}26 = 13538{,}162 / 0{,}26 = 52069{,}855 \text{ кг/час} \quad (2.18)$$

Сводные таблицы полученных в результате расчета данных (таблица 2.3, 2.4)

Таблица 2.3 - Вход реагентов

Наименование веществ	Состав, % (вес.)	Поток, кг/ч
Изобутилен	14,7	12 574,28
С4-фракция (без изобутилена)	24,3	20 743,897
Формальдегид	15,9	13 538,162
Формальдегидная шихта (без формальдегида)	45,1	38 531,692
Суммарный расход ($Q_{ВХ}$)	100	85 388,032

Таблица 2.4 - Выход продукта

Наименование веществ	Состав, % (вес.)	Поток, кг/ч
Изобутилен	2,945	2 514,856
Формальдегид	3,17	2 707,63
Диметилдиоксан	20,1	17 170
Побочные продукты реакции	4,356	3 719,954
С4-фракция (без изобутилена)	24,293	20 743,897
Формальдегидная шихта (без формальдегида)	45,125	38 531,693
Суммарный расход ($Q_{вых}$)	100	85 388,033

Расчет отклонения в материальном балансе синтеза карбамида:

$$£ = ((Q_{вх} - Q_{вых})/ Q_{вх}) * 100\ \% =$$
$$(85388{,}032 - 85388{,}033)/ 85388{,}032 * 100 = 0{,}117*10^{-6}\ \% \qquad (2.19)$$

2.2 Тепловой баланс реактора

2.2.1 Исходные данные для расчета

Количественный и качественный состав материальных потоков, поступающих в ректор, представлен в таблице 2.5 [75, стр.18]:

Таблица 2.5 - Количественный и качественный состав материальных потоков, поступающих в реактор

№	Наименование	Значение	Ед. изм.
1	фракция С4	33318,178	кг/ч
	температура	80	°С
	удельная теплоёмкость	2,1	кДж/кг·С
2	формальдегидная шихта	52069,855	кг/ч
	температура	80	°С
	удельная теплоёмкость	0,9	кДж/кг·С

Теплота образования ДМД составляет 127 ккал/кг·С;

Теплота образования ТМК составляет 236 ккал/кг·С.

Количественный состав материальных потоков, выходящих из реактора, представлен в таблице 2.6 [75, стр.18]:

Таблица 2.6 - Количественный состав материальных потоков, выходящих из реактора

№	Наименование	Значение	Ед. изм.
1.	водно-масляная смесь	85388,033	кг/ч
	температура	95	°С

2.2.2 Расчет теплового баланса

Количество теплоты рассчитываем по формуле:

$$Q = c \cdot m \cdot T, \quad (2.20)$$

где

Q – количество теплоты, кДж/ч;

с – удельная теплоемкость вещества, кДж/кг· °С;

Т – температура вещества, °С.

Количество теплоты, поступающее с реагентами:

Количество теплоты, поступающее с фракцией С4:

$$Q_1 = C_{ФрС4} \cdot m_{ФрС4} \cdot T_{ФрС4} = 2{,}1 \cdot 33318{,}178 \cdot 80 = 5584126{,}6 \text{ кДж/ч} \quad (2.21)$$

Количество теплоты, поступающее с формальдегидной шихтой:

$$Q_2 = C_{ФШ} \cdot m_{ФШ} \cdot T_{ФШ} = 0{,}9 \cdot 52069{,}855 \cdot 80 = 3749029{,}6 \text{ кДж/ч} \quad (2.22)$$

Теплота образования ДМД:

$$q_{ДМД} = 4{,}19 \cdot 127 = 532 \text{ кДж/кг·С} \quad (2.23)$$

Теплота образования ТМК:

$$q_{ТМК} = 4{,}19 \cdot 236 = 989 \text{ кДж/кг·С} \quad (2.24)$$

Коэффициент, учитывающий образование высококипящих побочных продуктов (ВПП) - К = 1,4

Количество образовавшегося триметилкарбинола (ТМК) составляет: $m_{ТМК}$ = 225,33 кг/ч, что составляет 2,24% от превращения изобутилена.

В реакторе в результате образования ДМД и побочных продуктов происходит выделение тепла в количестве:

$$Q_3 = K\cdot(m_{ДМД}\cdot q_{ДМД} + m_{ТМК}\cdot q_{ТМК}) \quad (2.25)$$

$$Q_3 = 1,4\cdot(17170\cdot 532 + 225,33\cdot 989) = 13103283,9 \text{ кДж/ч}$$

Удельная теплоемкость масляного слоя равна: $c_{МС}$ = 2,1 кДж/кг·С

Удельная теплоемкость водного слоя равна: $c_{ВС}$ = 3,77 кДж/кг·С

Содержание масляного слоя в смеси составляет 66%;

Содержание водного слоя в смеси составляет 34%;

Удельная теплоемкость водно-масляной смеси равна [75, стр.23]:

$$c_{ВМС} = c_{МС}\cdot 0,66 + c_{ВС}\cdot 0,34 = 2,1\cdot 0,66+3,77\cdot 0,34 = 2,66 \text{ кДж/кг·С} \quad (2.26)$$

Количество теплоты, уходящей из реактора с водно-масляной смесью:

$$Q_4 = C_{ВМС}\cdot m_{ВМС}\cdot T_{ВМС} = 2,66\cdot 85388,033\cdot 95 = 21616817 \text{ кДж/ч} \quad (2.27)$$

Количество теплоты поступающей в реактор:

$$Q_{ВХ} = Q_1 + Q_2 + Q_3 \quad (2.28)$$

$$Q_{ВХ} = 5584126,6 + 3749029,6 + 13103283,9 = 22436440,04 \text{ кДж/ч}$$

Количество тепла, снимаемое подаваемым в реактор конденсатом:

$$Q_К=Q_{ВХ}-Q_4=22436440,04–21616817= 819622,77 \text{ кДж/ч} \quad (2.29)$$

Таблица 2.7 - Вход реагентов

Наименование веществ	Темпера-тура, °С	%	уд. тепл. кДж/кг·°С	Поток, кг/ч	Количество теплоты, кДж
фракция С4	80	24,9	2,1	33318,178	5584126,6
формальдегидная шихта	80	16,7	0,9	52069,855	3749029,6
Теплота реакции		58,4			13103283,9
Сумма		100			22436440,1

Таблица 2.8 - Выход реагентов

Наименование веществ	Темпера-тура, °С	%	уд. тепл. кДж/кг·°С	Поток, кг/ч	Количество теплоты, кДж
водно-масляная смесь	95	96,3	2,66	85388,033	21616817
Отвод тепла		3,65			819622,77
Сумма		100			22436439,77

Расчет отклонения в тепловом балансе синтеза карбамида:

$$£ = ((Q_{ВХ} - Q_{ВЫХ})/Q_{ВХ}) \cdot 100\ \% = ((22436440{,}1 - 22436439{,}77)/22436440{,}1) \cdot 100 = 1{,}47 \cdot 10^{-6}\ \% \quad (2.30)$$

2.3 Модернизация действующего реактора

2.3.1 Увеличение реакционной зоны действующего реактора

Длина реакционной зоны действующих реакторов равна длине теплообменных труб и составляет 45 метров. Конверсия формальдегида при этом составляет 80% согласно данным регламента. Ещё в 60-х годах Нерушем были предложены уравнения для расчёта высоты распылительных колонн, в которых протекает конденсация изобутилена с формальдегидом [37, стр.165]:

$$l_{прям} = \frac{4{,}6\alpha n(1-\alpha a)}{k\beta S_0}\left[\frac{\frac{1}{\alpha a}-1}{N-1}\lg\frac{N-y}{N(1-y)} + \lg\frac{N}{N-y}\right] \quad (2.31)$$

где

lпрям – высота рабочей части прямоточной колонны;

n – линейная скорость С4-фракции в сечении колоны;

α – мольный объём растворённого в воде формальдегида;

к – константа скорости реакции;

β – коэффициент распределения изобутилена между водной и углеводородной фазами

a – содержание формальдегида в исходной формалиновой шихте, к·моль/м^3;

S_0 – содержание серной кислоты в исходной формалиновой шихте, т/м^3

y_0 – превращённая часть формальдегида на выходе из колонны;

y – превращённая часть формальдегида, меняющаяся по высоте колонны;

N – мольное соотношение подаваемых в реактор изобутилена и формальдегида (с учётом стехиометрических коэффициентов).

Результат расчёта по этому уравнению представлен на рисунке 2.1.

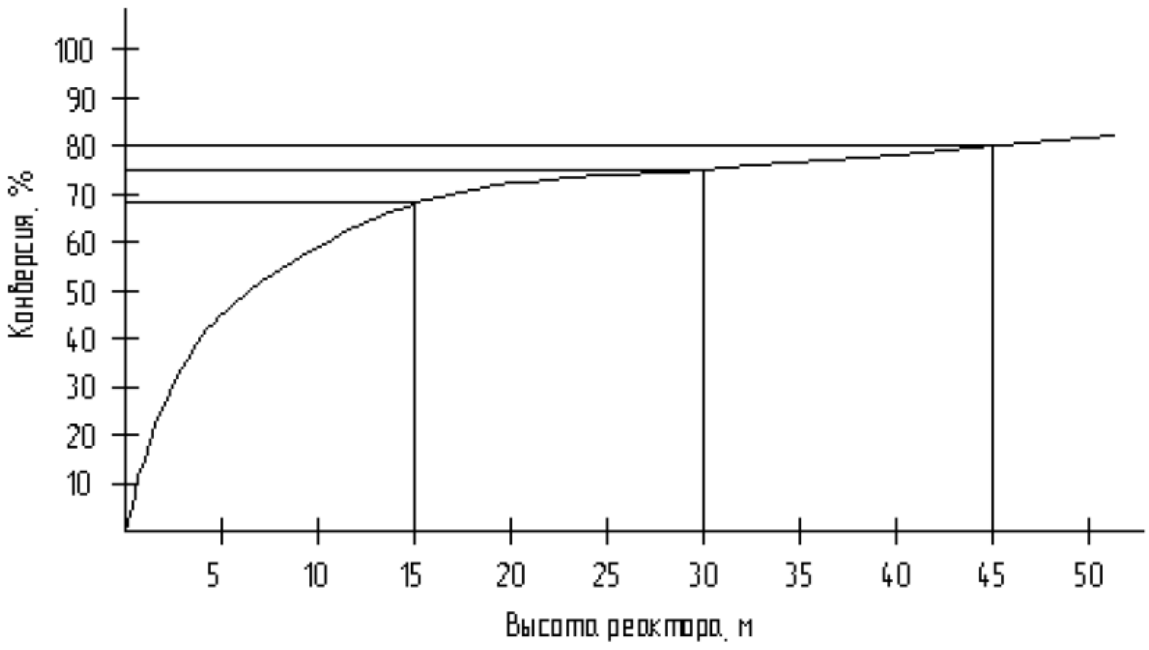


Рисунок 2.1 - Зависимость конверсии формальдегида от высоты реактора

Анализируя график и уравнение можно прийти к выводу, что для увеличения степени конверсии формальдегида необходимо увеличить суммарную длину реакционной зоны аппаратов. Анализируя чертёж реактора можно заметить, что С4-фракция вводится в реактора непосредственно перед трубами, а нижняя часть реакторов от входа формальдегидной шихты до труб остаётся не работающей. Исходя из вышесказанного предлагается вводить С4-фракцию не непосредственно перед трубами, а сразу же после окончания сферической зоны днища. В результате этого усовершенствования увеличение реакционной зоны реакторов составит ровно высоту от окончания днища до труб, что составит 1250 мм на каждый реактор.

Данное введение приведёт к увеличению степени конверсии на 3 % судя по графику (рисунок 2.1), что приведёт к уменьшению проскока изобутилена до 14-17 % [34,51-57,75].

2.3.2 Расчет тепловой нагрузки на нижнюю зону. Анализ распределительного устройства

Рассчитаем тепловую нагрузку на перегрев реакционной смеси за время прохождения реагентов нижней зоны реактора до теплообменных труб. Исходные данные представлены в таблице 2.9

Таблица 2.9 - Исходные данные для расчета тепловой нагрузки

№	Наименование	Значение	Ед. изм.
1	Высота зоны	1,25	м
2	Конверсия (по графику)	15	%
3	Теплота поступающих веществ	9333156,126	кДж/ч
4	Масса поступающих веществ	85388,032	кг/ч
5	Теплота, выделяющаяся при 80% конверсии	13103283,9	кДж/ч
6	Температура поступающих веществ	80	°С
7	Средняя теплоёмкость веществ	2,5	кДж/кг·С

Расчет температуры смеси перед входом в теплообменные трубы реактора.

Количество теплоты выделяющейся при 15% конверсии:

$$Q_{конв.}=15\cdot Q_{вх.}/80=15\cdot 13103283,9/80=2456865,73 \text{ кДж/ч} \quad (2.32)$$

Перегрев будет составлять 2456865,73 кДж/ч.

Рассчитаем изменение температуры [37, стр.67]:

$$dt=Q_{конв.}/c_{ср.}\cdot m_{вх}=2456865,73/2,5\cdot 85388,032=11,51 \text{ °C} \quad (2.33)$$

То есть температура смеси перед входом в теплообменные трубы не будет превышать:

$$T = T_{вх.} + dt = 80 + 11,51 = 91,51 \text{ °C} \quad (2.34)$$

Такое превышение температуры допустимо, т.к. температура реакции в реакторе составляет 97 градусов. Из выше следующих расчётов следует, что модернизация реакторов путём опускания устройства для подачи С4-фракции в реактор осуществимо.

Дальнейший анализ уравнения зависимости высоты реакционной зоны реактора от степени конверсии показывает:

Существует возможность уменьшения высоты реакционной зоны изменяя коэффициент распределения изобутилена между углеводородной и водной фазами.

В реакторе взаимодействуют две не смешивающиеся жидкости, поэтому для ввода С4-фракции предусмотрено устройство, которое распыливает её на мелкие капли, создавая при этом большую поверхность контакта фаз. Поверхность контакта фаз влияет на коэффициент распределения между углеводородной и водной фазами.

Имея ввиду вышесказанное можно предположить, что при увеличении поверхности контакта фаз увеличится коэффициент распределения и соответственно при сохранении суммарной длины аппаратов увеличится степень конверсии формальдегида.

В действующих реакторах для впрыска С4-фракции используются цилиндрические сопла с диаметром d = 6 мм.

2.3.3 Расчет сопла для впрыска С4-фракции

Коэффициент расхода: Коэффициент расхода струйных форсунок < 1 по двум причинам: во-первых, в связи с потерями энергии в процессе вихреобразования, возникающего при обтекании входных кромок сопла, и при трении жидкости о стенки форсунки; во-вторых, в связи со сжатием (контракцией) струи, вызванным обтеканием входных кромок соплового отверстия; при этом площадь сечения струи оказывается меньше площади отверстия сопла [26,43].

Уравнение Бернулли для вытекающей из форсунки струи [60 стр.17]:

$$P_m = P_a + 0{,}5*\rho*l*\omega_a^2*(1+\xi_c) \qquad (2.35)$$

где

P_m - полное давление (давление в резервуаре, из которого происходит изтечение);

P_a - давление среды, в которую истекает жидкость;

ρ - плотность жидкости;

ω_a - скорость течения в сжатом сечении струи;

ξ_c - суммарный коэффициент сопротивления.

Отсюда скорость течения жидкости в сжатом сечении струи равна:

$$\omega_a = \sqrt{\frac{2 * \Delta p}{(1 + \xi_c) * \rho}} \tag{2.36}$$

где $\Delta p = P_m - P_a$,

Обозначив коэффициент сжатия струи (коэффициент заполнения сопла), равный отношению площади сжатого сечения струи f_{cm} к площади сопла f_c,

$$\omega_c = f_{cm}/f_c \tag{2.37}$$

Объёмный расход жидкости через форсунку [60 стр.23]:

$$Q = f_{cm} * w_a = {\omega_c}/{\sqrt{1 + \xi_c}} * f_c * \sqrt{{2\Delta p}/{\rho}} \tag{2.38}$$

где

$$\varepsilon = \sqrt{{1}/{1 + \xi_c}} \tag{2.39}$$

Тогда объемный расход жидкости равен:

$$Q = \mu * f_c * \sqrt{{2\Delta p}/{\rho}} \tag{2.40}$$

где

$$\mu = \varphi * \varepsilon \tag{2.41}$$

Коэффициент расхода зависит от формы сопла и режима истечения. Определяющими критериями при расчёте, являются критерии: Рейнольдса, Вебера, Лапласа и критерий [60 стр.12]:

Критерий, $M = \frac{p_1}{p_2}$ учитывает инерционные свойства газовой среды и жидкости.

Критерий Вебера:

$$W_1 = W_2 * {}^{\rho_1}/_{\rho_2} \quad (2.42)$$

Критерий Рейнольдса:

$$Re = V * \rho_1 * {}^{\delta}/_{\mu_1} = V * {}^{\delta}/_{\nu} \quad (2.43)$$

$$Re_н = {}^{Re}/_{\mu}, Re = {}^{4 * Q}/_{\pi * d_c * \nu} \quad (2.44)$$

Критерий Лапласа:

$$L_P = {}^{Re^2}/_{W_1} = {}^{\rho_1 * \sigma * \delta}/_{\mu_1^2} \quad (2.45)$$

В данных уравнениях:

V - относительная скорость жидкости, м/с;

δ - толщина плёнки (диаметр сопла), м;

ρ_1 - плотность распыляемой жидкости, кг/м^3;

ρ_2 - плотность среды в которую распыляют жидкость, кг/м^3;

σ - коэффициент поверхностного натяжения жидкости, Н/м;

μ_1 - коэффициент абсолютной вязкости жидкости, Па·с;

ν - кинематический коэффициент вязкости, м^2/с.

Среднемассовый диаметр капель [60 стр.14]:

$$d/d_C = c_0 * We^{-0.45} \quad (2.46)$$

где

d – среднемассовый диаметр капель;

d_c - диаметр сопла;

c_0 - коэффициент зависящий от конструкции форсунки; We-критерий в\Вебера.

Угол факела жидкости. Распределение распыленной жидкости в факеле.

Расширение факела жидкости, распыленной струйной форсункой, определяется величиной корневого угла факела и распределением жидкости по радиусу факела. Тангенс половины корневого угла факела [60 стр.21]:

$$tg\ \alpha/2 = CW_1^k * Lp^l * M^m \quad (2.47)$$

где

C, k, l, m - постоянные числа, полученные при обработке опытных данных.

Исходные данные для расчета сопла (рисунок 2.2) для впрыска С4-фракции в реактор синтеза ДМД [60 стр.19,36] представлены в таблице 2.10.

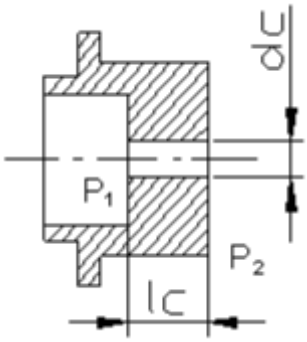


Рисунок 2.2 - Сопло для впрыска С4-фракции в реактор синтеза ДМД

Таблица 2.10 - Исходные данные для расчета сопла

№ п/п	Наименование	Значение	Ед. изм.
1	Длина узкой части сопла, l_c	0,01	м
2	Диаметр сопла, d_c	0,006	м
3	Давление распыляемой жидкости, P_1	26	кгс/см^2
4	Давление с наружной стороны форсунки, P_2	20	кгс/см^2
5	Отношение, l_c/d_c	1,67	
6	Плотность распыляемой жидкости (при t = 95 °С), ρ_1	550	кг/м^3
7	Плотность жидкости с наружной стороны форсунки (при t = 95 °С), ρ_2	1080	кг/м^3
8	Коэффициент абсолютной вязкости жидкости (при t = 95 °С), μ_1	0,00027	Па·с
9	Коэффициент поверхностного натяжения жидкости, σ_1	0,0185	Н/м
10	Расход сырья в реактор, G_{C4}	17,2	т/ч
11	Количество форсунок, n	37	шт.
12	Коэффициент расхода через сопло, м	0,82	
13	Коэффициент, C	0,0112	
14	Коэффициент, l	0,07	
15	Коэффициент, m	0,18	
16	Коэффициент, k	0,32	

Рассчитаем расход удельных потоков, для построения факела распыла.

Кинематический коэффициент вязкости [58 стр.56]:

$$\nu_1 = \mu_1/\rho_1 = 0{,}00027/550 = 4{,}9091*10^{-7}\ м^2/с \quad (2.48)$$

Расход сырья на 1 форсунку [39 стр.56]:

$$G_Ф = G_{C4}/(n*3600*1000) = 17{,}2/(37*3600*1000) = 0{,}13\ кг/с \quad (2.49)$$

Объемный расход сырья на 1 форсунку [58 стр.82]:

$$Q_Ф = G_Ф/\rho_1 = 0{,}13/550 = 0{,}00023437\ м^3/с \quad (2.50)$$

Критерий Рейнольдса:

$$Re = 4*Q_Ф/\pi*\ d_c*\nu_1 = \quad (2.51)$$

$$= 4*0{,}00023437/3{,}14*0{,}006*4{,}9091*10^{-7} = 101312{,}07$$

Скорость истечения жидкости [60 стр.16]:

$$w = Q_Ф/(0{,}785*(\ d_c*\ м)^2) = \quad (2.52)$$

$$= 0{,}00023437/(0{,}785*(0{,}006*0{,}82)^2) = 12{,}3339\ м/с$$

Критерий Рейнольдса, с учетом коэффициента расхода [58 стр.82]:

$$Re_Р = Re/м = 101312{,}07/0{,}82 = 123551{,}301 \quad (2.53)$$

Толщина пленки [60 стр.82]:

dc·м = 0,006·0,82 = 0,00492 м

Критерий Вебера [60 стр.12]:

$$W_2 = w^2\cdot\rho_2\cdot\delta/\sigma_1 = 12{,}3339^2\cdot1080\cdot0{,}00492/0{,}0185 = 43694{,}2377 \quad (2.54)$$

$$W_1 = W_2\cdot\rho_1/\rho_2 = 43694{,}2377\cdot550/1080 = 22251{,}6951 \quad (2.55)$$

Критерий Лапласа [60 стр.12]:

$$L_Р = Re^2/\ W_1 = 123551{,}301^2/22251{,}6951 = 686011{,}732 \quad (2.56)$$

Отношение плотностей:

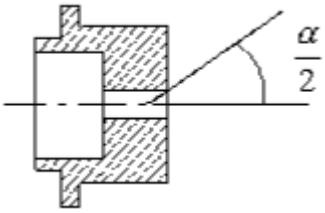
$$M = \rho_2/\rho_1 = 1080/550 = 1{,}9636 \quad (2.57)$$

Тангенс половины корневого угла факела [60 стр.21]:

$$tg\alpha/2 = C\cdot W_1^k\cdot L_Р^l/M=$$

$$0{,}0112 \cdot 22251{,}6951^{0{,}32} \cdot 686011{,}732^{0{,}07} / 1{,}9636 = 0{,}79738 \quad (2.58)$$

Угол распыла факела равен: $\alpha = 77{,}7\ °$ тогда $tg\ \alpha/2 = 38{,}8$



Среднемассовый диаметр капель: $L_P = 686011{,}732 > 200$, тогда

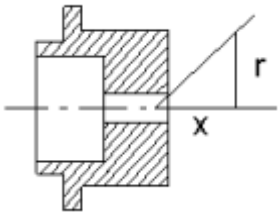
$$d/d_C = 0{,}8 \cdot W_1^{-0{,}45} = 0{,}8 \cdot 22251{,}6951^{-0{,}45} = 0{,}0088466 \text{ м} \quad (2.59)$$

Рассчитаем диаметр:

$$d = 0{,}0088466 \cdot d_C \cdot 1000 = 0{,}0088466 \cdot 0{,}006 \cdot 1000 = 0{,}05 \text{ мм} \quad (2.60)$$

Удельный поток жидкости в начальном сечении факела [60 стр.22]:

$$q_0 = 4 \cdot G_Ф / \pi \cdot \delta^2 = 4 \cdot 0{,}13 / 3{,}14 \cdot 0{,}00492^2 = 6780{,}2543 \text{ кгс/м}^2\text{·с} \quad (2.61)$$



Расчёт удельных потоков и построение факела распыла [60 стр.22]:

x – расстояние от рассматриваемого сечения факела до среза сопла;

r – радиус

$$\frac{q}{q_0} = 347 * \left(\frac{d_C}{x}\right)^2 * L_P{}^{-0{,}2} * W_1^{-0{,}6} * M^{-1} * exp\left[-1390 * \left(\frac{r}{x}\right)^2 * L_P{}^{-0{,}2} W_1^{-0{,}6} * M^{-1}\right] \quad (2.62)$$

Подставляя в данную формулу значения x и r, построим график зависимости данных параметров для значения удельного потока (рисунок 2.3). Результат расчета сведен в таблицах 2.11, 2.12.

Таблица 2.11 - Результат расчета

№	x, м	r, м	d/d_0	№	x, м	r, м	d/d_0
1	0,01	-0,05	0,000104091	1	0,025	-0,05	0,000856482
2	0,01	-0,04	0,000563349	2	0,025	-0,0183	0,001640055
3	0,01	-0,03	0,002094946	3	0,025	-0,0178	0,001649399
4	0,01	-0,02	0,005353014	4	0,025	-0,0157	0,001684531
5	0,01	-0,007	0,010250346	5	0,025	-0,0136	0,001715885
6	0,01	-0,005	0,010769404	6	0,025	0	0,001814089
7	0,01	-0,003	0,011129964	7	0,025	0,0136	0,001715885
8	0,01	-0,001	0,011314746	8	0,025	0,0157	0,001684531
9	0,01	0	0,011338059	9	0,025	0,0178	0,001649399
10	0,01	0,001	0,011314746	10	0,025	0,0183	0,001640055
11	0,01	0,0031	0,011129965	11	0,025	0,05	0,000856482
12	0,01	0,0052	0,010769405	12			
13	0,01	0,0073	0,010250347	13			
14	0,01	0,02	0,005353014	14			
15	0,01	0,03	0,002094946	15			
16	0,01	0,04	0,000563349	16			
17	0,01	0,05	0,000104091	17			

Таблица 2.12 - Результат расчета

№	x, м	r, м	d/d_0	№	x, м	r, м	d/d_0
1	0,05	-0,037	0,000410014	1	0,1	-0,0733	0,000102503
2	0,05	-0,026	0,000430776	2	0,1	-0,0524	0,000107694
3	0,05	-0,016	0,000445199	3	0,1	-0,0314	0,0001113
4	0,05	-0,005	0,00045259	4	0,1	-0,0105	0,000113147
5	0,05	0	0,000453522	5	0,1	0	0,000113381
6	0,05	0,0052	0,00045259	6	0,1	0,01047	0,000113147
7	0,05	0,0157	0,000445199	7	0,1	0,03142	0,0001113
8	0,05	0,0262	0,000430776	8	0,1	0,05237	0,000107694
9	0,05	0,0367	0,000410014	9	0,1	0,07332	0,000102503

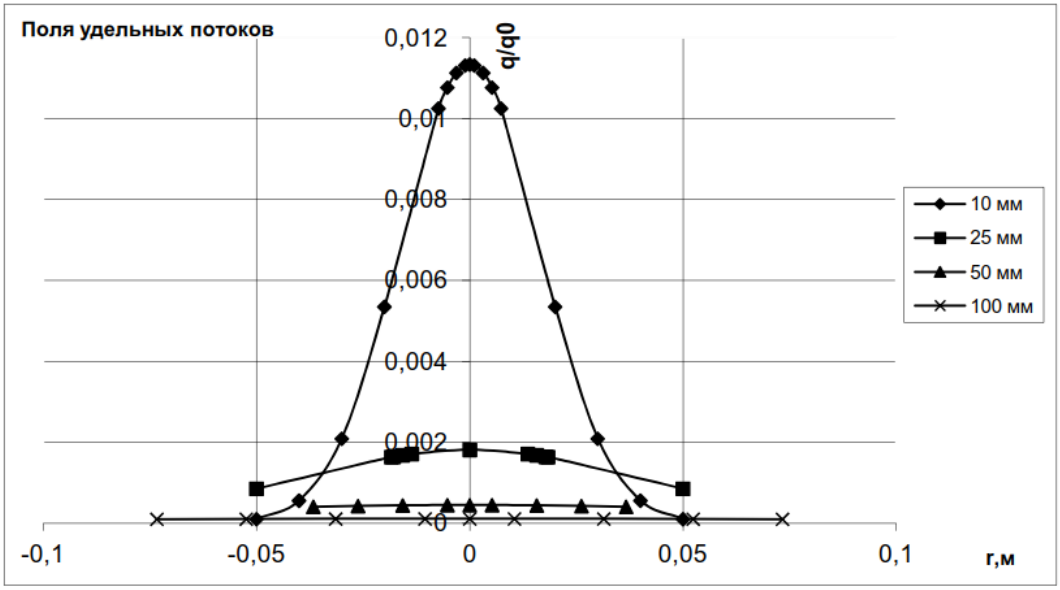


Рисунок 2.3 - График зависимости параметров x и r

Расчёт показал, что среднемассовый диаметр капель равен 0,05 мм (т.е. наиболее вероятный). Так же он показал, что факел распыла имеет действие на расстоянии до 50 мм, дальше же жидкость движется под влиянием разной плотности С4-фракции и за счёт движения водного слоя.

Как уже говорилось в 60-х годах Нерушем были предложены уравнения для определения высоты распылительных колонн для прямоточной колонны и для противоточной. Согласно этим уравнениям и графикам построенным по ним видно, что для противоточной колонны достаточно для достижения 80% конверсии 20 метров реакционной зоны. Тогда как для прямоточной колонны необходимо 45 метров. Исходя из этого можно предположить, что лимитирующей стадией в прямоточной колонне является стадия массообмена между С4-фракцией и формальдегидной шихтой.

Уравнение массообмена между двумя средами [23 стр.179]:

$$M = K_y \cdot \Delta y_{CP} \cdot F \qquad (2.63)$$

$$M = K_x \cdot \Delta x_{CP} \cdot F \qquad (2.64)$$

где

M - расход компонента, переходящего из одной фазы в другую, кмоль/с;

F - площадь поверхности массопередачи, $м^2$;

K_y - коэффициент массопередачи, отнесённый к движущей силе dy, выраженной через мольные доли компонента в фазе y, кмоль/(м^2·с);

K_x - коэффициент массопередачи, отнесённый к движущей силе dx, выраженной через мольные доли компонента в фазе x, кмоль/(м^2·с).

Δy_{CP}, Δx_{CP} - соотаетствующие средние для всего процесса движущие силы.

Тогда предполагая, что лимитирует массообмен между фазами можно увеличить скорость массообмена влияя на один из параметров уравнения массообмена. Для воздействия на поверхность контакта фаз уменьшим отверстия впрыска С4-фракции через распределительное устройство. Анализ процессов истечения из существующего сопла и отверстия в тонкой стенке, аналогичны поэтому нет необходимости впрыскивать С4-фракцию через сопла. Предлагается поставить заглушки на отверстия для установки сопел и сделать отверстия непосредственно в трубах распределительного устройства, причём уменьшить их диаметр в 3 раза, для увеличения тонины распыла и уменьшения среднемассового диаметра капель, что приведёт к увеличению поверхности контакта фаз и соответственно к интенсификации процессов массообмена между двумя жидкостями.

2.3.4 Расчет отверстий для впрыска С4-фракции

Исходные данные для расчет представлены в таблице 2.13

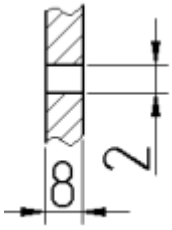
Таблица 2.13 - Исходные данные для расчета отверстий для впрыска С4-фракции

№ п/п	Наименование	Значение	Ед. изм.
1	Длина узкой части сопла, l_c	0,008	м
2	Диаметр сопла, d_c	0,003	м
3	Давление распыляемой жидкости, P_1	26	кгс/см^2
4	Давление с наружной стороны форсунки, P_2	20	кгс/см^2
5	Отношение, l_c/ d_c	2,67	

Продолжение таблицы 2.13

6	Плотность распыляемой жидкости	550	кг/м^3

	(при t = 95 °C), ρ_1		
7	Плотность жидкости с наружной стороны форсунки (при t = 95 °C), ρ_2	1080	кг/м^3
8	Коэффициент абсолютной вязкости жидкости (при t = 95 °C), μ_1	0,00027	Па·с
9	Коэффициент поверхностного натяжения жидкости, σ_1	0,0185	Н/м
10	Расход сырья в реактор, G_{C4}	17,2	т/ч
11	Количество форсунок, n	148	шт.
12	Коэффициент расхода через сопло, м	0,82	
13	Коэффициент, C	0,0112	
14	Коэффициент, l	0,07	
15	Коэффициент, m	0,18	
16	Коэффициент, k	0,32	



Рассчитаем расход удельных потоков, для построения факела распыла.

Кинематический коэффициент вязкости [58 стр.56]:

$$\nu_1 = \mu_1/\rho_1 = 0{,}00027/550 = 4{,}9091*10^{-7}\ м^2/с \quad (2.65)$$

Расход сырья на 1 форсунку [39 стр.56]:

$$G_Ф = G_{C4}/(n\cdot3600\cdot1000) = 17{,}2/(148\cdot3600\cdot1000) = 0{,}03\ кг/с \quad (2.66)$$

Объемный расход сырья на 1 форсунку [58 стр.82]:

$$Q_Ф = G_Ф/\rho_1 = 0{,}03/550 = 5{,}859\cdot10^{-5}\ м^3/с \quad (2.67)$$

$$Re = 4\cdot Q_Ф/\pi\cdot d_c\cdot\nu_1 = 4\cdot5{,}859\cdot10^{-5}/3{,}14\cdot0{,}003\cdot4{,}9091\cdot10^{-7} = 50656{,}033 \quad (2.68)$$

Скорость истечения жидкости [60 стр.16]:

$$w=Q_Ф/(0{,}785\cdot(d_c\cdot м)^2)=5{,}859\cdot10^{-5}/(0{,}785\cdot(0{,}003\cdot0{,}82)^2)=12{,}3339\ м/с \quad (2.69)$$

Критерий Рейнольдса, с учетом коэффициента расхода [58 стр.82]:

$$Re_Р = Re/м = 50656{,}033/0{,}82 = 61775{,}6504 \quad (2.70)$$

Толщина пленки [60 стр.82]:

$$\delta = d_c\cdot м = 0{,}003\cdot0{,}82 = 0{,}00246\ м \quad (2.71)$$

Критерий Вебера [60 стр.12]:

$$W_2 = w^2 \cdot \rho_2 \cdot \delta / \sigma_1 = 12{,}3339^2 \cdot 1080 \cdot 0{,}00246 / 0{,}0185 = 421847{,}119 \quad (2.72)$$

$$W_1 = W_2 \cdot \rho_1 / \rho_2 = 421847{,}119 \cdot 550/1080 = 214829{,}5513 \quad (2.73)$$

Критерий Лапласа [60 стр.12]:

$$L_P = Re^2 / W_1 = 61775{,}6504^2 / 214829{,}5513 = 17763{,}9945 \quad (2.74)$$

Отношение плотностей:

$$M = \rho_2/\rho_1 = 1080/550 = 1{,}9636 \quad (2.75)$$

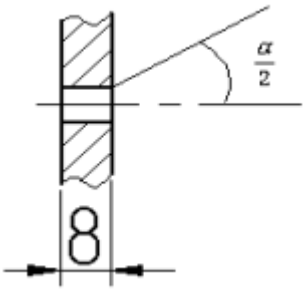
Тангенс половины корневого угла факела [60 стр.21]:

$$tg\ \alpha/2 = C \cdot W_1^k \cdot L_P^l / M = 0{,}0112 \cdot 214829{,}5513^{0{,}32} \cdot 17763{,}9945^{0{,}07} / 1{,}9636 \quad (2.76)$$

$= 0{,}6085$

Угол распыла факела равен: $\alpha = 63{,}1\ °$ тогда

$tg\ \alpha/2 = 31{,}5$



Среднемассовый диаметр капель : $L_P = 17763{,}9945 > 200$, тогда

$$d/d_C = 0{,}8 \cdot W_1^{-0{,}45} = 0{,}8 \cdot 214829{,}5513^{-0{,}45} = 0{,}0120848 \text{ м} \quad (2.77)$$

Рассчитаем диаметр:

$$d = 0{,}0120848 \cdot d_C \cdot 1000 = 0{,}0088466 \cdot 0{,}003 \cdot 1000 = 0{,}03625 \text{ мм} \quad (2.78)$$

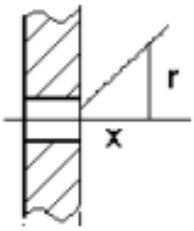
Удельный поток жидкости в начальном сечении факела [60 стр.22]:

$$q_0 = 4 \cdot G_Ф / \pi \cdot \delta^2 = 4 \cdot 0{,}03/3{,}14 \cdot 0{,}00246^2 = 6315{,}1167 \text{ кгс/м}^2 \cdot \text{с} \quad (2.79)$$

Расчёт удельных потоков и построение факела распыла [60 стр.22]:

x – расстояние от рассматриваемого сечения факела до среза сопла;

r – радиус.



$$\frac{q}{q_0} = 347 * \left(\frac{d_C}{x}\right)^2 * L_P{}^{-0,2} * W_1^{-0,6} * M^{-1} * exp\left[-1390 * \left(\frac{r}{x}\right)^2 * L_P{}^{-0,2} W_1^{-0,6} * M^{-1}\right] \quad (2.80)$$

Подставляя в данную формулу значения x и r, построим график зависимости данных параметров для значения удельного потока (рисунок 2.4).

Результат расчета сведен в таблицах 2.14, 2.15

Таблица 2.14 - Результат расчета

№	x, м	r, м	d/d_0	№	x, м	r, м	d/d_0
1	0,01	-0,05	7,07968E-05	1	0,025	-0,05	0,000874436
2	0,01	-0,04	0,000456019	2	0,025	-0,0183	0,001790418
3	0,01	-0,03	0,001941695	3	0,025	-0,0178	0,001801672
4	0,01	-0,02	0,005465226	4	0,025	-0,0157	0,00184405
5	0,01	-0,007	0,01119011	5	0,025	-0,0136	0,001881948
6	0,01	-0,005	0,011816779	6	0,025	0	0,002001105
7	0,01	-0,003	0,012253937	7	0,025	0,0136	0,001881948
8	0,01	-0,001	0,012478543	8	0,025	0,0157	0,00184405
9	0,01	0	0,012506907	9	0,025	0,0178	0,001801672
10	0,01	0,001	0,012478543	10	0,025	0,0183	0,001790418
11	0,01	0,0031	0,012253937	11	0,025	0,05	0,000874436
12	0,01	0,0052	0,01181678	12			
13	0,01	0,0073	0,011190111	13			
14	0,01	0,02	0,005465226	14			
15	0,01	0,03	0,001941695	15			
16	0,01	0,04	0,000456019	16			
17	0,01	0,05	7,07968E-05	17			

Таблица 2.15 - Результат расчета

№	x, м	r, м	d/d_0	№	x, м	r, м	d/d_0
1	0,05	-0,037	0,000447604	1	0,1	-0,0733	0,000111901
2	0,05	-0,026	0,000472671	2	0,1	-0,0524	0,000118168
3	0,05	-0,016	0,000490157	3	0,1	-0,0314	0,000122539
4	0,05	-0,005	0,000499142	4	0,1	-0,0105	0,000124785
5	0,05	0	0,000500276	5	0,1	0	0,000125069
6	0,05	0,0052	0,000499142	6	0,1	0,01047	0,000124785
7	0,05	0,0157	0,000490157	7	0,1	0,03142	0,000122539
8	0,05	0,0262	0,000472671	8	0,1	0,05237	0,000118168
9	0,05	0,0367	0,000447604	9	0,1	0,07332	0,000111901

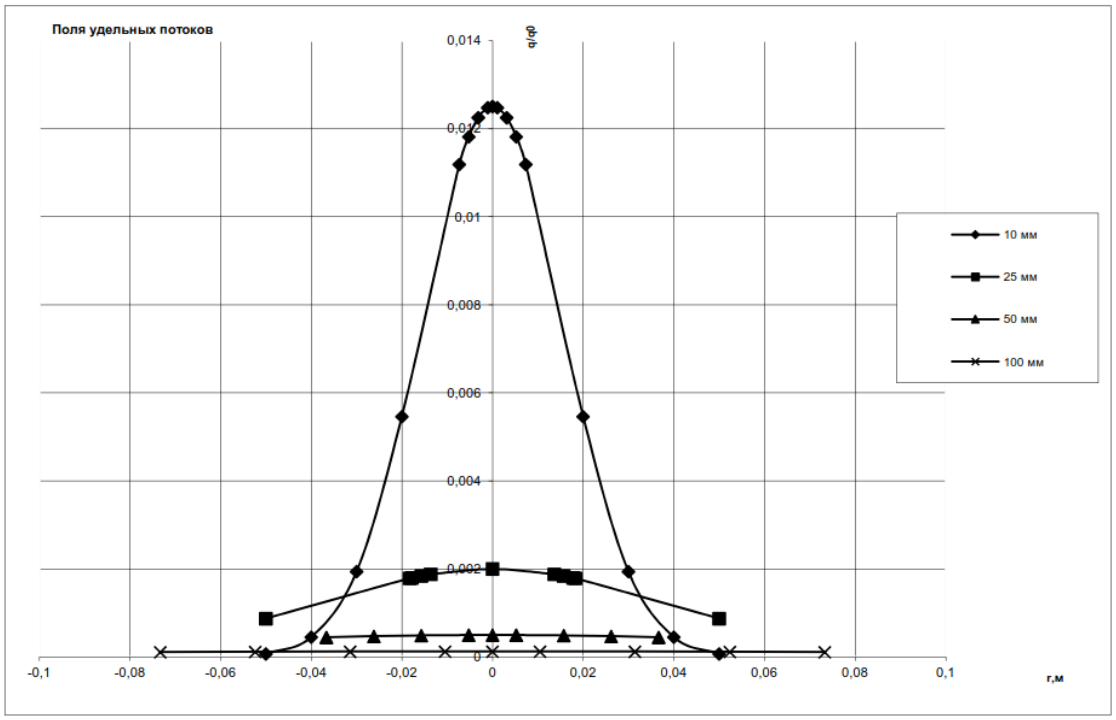


Рисунок 2.4 - График зависимости параметров x и r

2.4 Выбор, обоснование и расчет вспомогательного оборудования

В качестве вспомогательного оборудования рассчитаем теплообменный аппарат для подогрева С4-фракции. Подогрев этой фракции осуществляется в настоящий момент теплообменником поз. Т3 - для первого реакторного блока и теплообменником поз. Т2 - для второго реакторного блока. Обогрев С4-фракции ведётся паром с давлением 6 кгс/см^2 и температурой 158 °С [75].

Расход С4-фракции составляет 33318,18 кг/ч (экстракта колонны поз. К1). С4-фракция поступает с температурой 35 °С и нагревается до температуры 80 °С. Исходные данные для расчета представлены в таблице 2.16.

Таблица 2.16 - Исходные данные для расчета

№	Наименование	Значение	Ед. изм.
1	Удельная теплоемкость С4-фракции, с	2,1	кДж/кг·С
2	Теплота испарения, r	2091	кДж/кг
3	Расход С4-фракции, m	33318,18	кг/ч
4	Начальная температура С4-фракции, t_1	35	°С
5	Конечная температура С4-фракции, t_2	80	°С
6	Температура водно-масляного слоя на выходе из реактора, t_3	95	°С
7	Удельная теплоемкость, водномасляного слоя, $c_{ВМС}$	2,66	кДж/кг·С
8	Расход, $m_{СУМ}$	85 388,033	кг/ч
9	Часовая производительность, $m_{ЧАС}$	17,17	т/ч

Тепловая нагрузка составляет [58, стр.75]:

$$Q = m \cdot c \cdot \ t_2 - t_1 \ = 33318{,}18 \cdot 2{,}1 \cdot \ 80 - 35 \ = 3141071{,}2 \text{ кДж/ч} \quad (2.81)$$

Расход пара [58, стр.167]:

$$m_{ПАРА} = {Q * 1{,}2}/{r} = {3141071{,}2 * 1{,}2}/{2091} = 1802{,}787 \text{ кг/ч} \quad (2.82)$$

Как видно из расчёта на обогрев С4-фракции расходуется 1802,787 кг/ч пара.

В данной бакалаврской работе предлагается частично заменить пар на водно-масляный раствор, выходящий из реакторов. Это позволит потреблять меньшее количество пара, т.е. энергоресурсов, что приведёт к удешевлению себестоимости диметилдиоксана.

Количество водно-масляного слоя необходимого для подогрева С4 фракции, при условии её охлаждения на 14 °С [58, стр.75]:

$$m_{ВМС} = {Q}/{\Delta t * c_{ВМС}} = {3141071}/{14 * 2{,}66} = 84193{,}51 \text{ кг/ч} \quad (2.83)$$

Как видно из расчёта количество водно-масляного слоя, необходимое на нагрев С4-фракции, превышает поступаемое из реакторов. Тогда для подогрева используем два теплообменных аппарата, в первом из которых будет происходить подогрев водно-масляным слоем из реакторов, а во втором паром.

Тепло отданное водно-масляным слоем, с учётом 7 % потерь, составит [58, стр.75]:

$$Q_{\text{ВМС1}} = m_{\text{СУМ}} * c_{\text{ВМС}} * \Delta t = 85388{,}033 * 2{,}66 * 14 = 3185636{,}2 \text{ кДж/ч} \quad (2.84)$$

$$Q_{\text{ПОТ}} = Q_{\text{ВМС}} * 0{,}07 = 3185636{,}2 * 0{,}07 = 222994{,}54 \text{ кДж/ч} \quad (2.85)$$

Тепло с учётом потерь, составит:

$$Q_{ВМС} = Q_{ВМС_1} - Q_{ПОТ} = 3185636{,}2 - 222994{,}54 = 2962641{,}7 \text{ кДж/ч} \quad (2.86)$$

Количество тепла, необходимое для подогрева С4-фракции составит:

$$Q_{\text{ПОД}} = Q - Q_{\text{ВМС}} = 3141071{,}2 - 2962641{,}7 = 178429{,}5 \text{ кДж/ч} \quad (2.87)$$

Температура, до которой происходит нагрев водно-масляным слоем:

$$t_4 = t_1 + {}^{Q_{\text{ВМС}}}/_{c * m} = 35 + {}^{2962641{,}7}/_{2{,}1 * 33318{,}18} = 77{,}44\ ^\circ\text{C} \quad (2.88)$$

Расход пара на подогрев составит:

$$m_{\text{ПП}} = {}^{Q_{\text{ПОД}} * 1{,}2}/_{r} = {}^{178429{,}5 * 1{,}2}/_{2091} = 102{,}407 \text{ кг/ч} \quad (2.89)$$

В результате данного усовершенствования экономия пара составит:

$$Q_{\text{ЭК}} = (m_{\text{ПАРА}} - m_{\text{ПП}}) * r = (1802{,}787 - 102{,}407) * 2091 = 3555170{,}03 \text{ кДж/ч} \quad (2.90)$$

При пересчете на производительность:

$$Q_{ЭК.ОБ.} = \frac{Q_{ЭК}}{m_{ЧАС}} = \frac{3555170{,}03}{17{,}17} = 207057{,}08 \text{ кДж/Т=0,207 ГДж/Т} \quad (2.91)$$

2.4.1 Расчет теплообменника

В таблице 2.17 приведены исходные данные для расчета теплообменника (приложение 2 поз. Т11 (Т12)).

Таблица 2.17 - Исходные данные для расчета теплообменника

№	Наименование	Усл. обозн.	Значение	Ед. изм.
Параметры С4-фракции				
1	Расход продукта	G_1	16659,089	кг/ч
2	Начальная температура	t_{1H}	35	°С
3	Конечная температура	t_{1K}	77,44	°С
4	Коэффициент загрязнения	k_1	2800	Вт⁄м·К
5	Плотность при температуре 58,8 °С	ρ_1	810	кг/м^3
6	Динамический коэффициент вязкости, при температуре 58,5 °С	μ_1	0,00033	Па·с
7	Коэффициент теплопроводности	λ_1	0,11	Вт⁄м·К
8	Удельная теплоемкость	c_1	2,1	кДж/кг·С
9	Коэффициент загрязнения	k_1	5800	Вт⁄м·К
Параметры водно-масляного слоя				
1	Расход продукта	G_2	42694,0163	кг/ч
2	Начальная температура	t_{2H}	95	°С
3	Конечная температура	t_{2K}	81	°С
4	Коэффициент загрязнения	k_2	2400	Вт⁄м·К
5	Плотность при температуре 88 °С	ρ_2	920	кг/м^3
6	Динамический коэффициент вязкости, при температуре 88 °С	μ_2	0,00036	Па·с
7	Коэффициент теплопроводности	λ_2	0,12	Вт⁄м·К
8	Удельная теплоемкость	c_2	2665	кДж/кг·С
9	Коэффициент загрязнения	k_2	5800	Вт⁄м·К

Расчет вспомогательных величин

Схема процесса теплопередачи [58, стр.233]:

$$\frac{\begin{cases}35 \longrightarrow 77{,}4\\ 81 \longleftarrow 95\end{cases}}{\Delta t_Б = 46 \qquad \Delta t_М = 17{,}6}, \tag{2.92}$$

где

$\Delta t^{Б}$, $\Delta t^{М}$ – большая и меньшая разности температур системы.

Средняя разность температур [58, стр.169]:

$$\Delta t_{СР} = \frac{\Delta t_{Б} - \Delta t_{М}}{2{,}3 * \lg\left(\frac{\Delta t_{Б}}{\Delta t_{М}}\right)} = \frac{46 - 17{,}6}{2{,}3 * \lg\left(\frac{46}{17{,}6}\right)} = 29{,}5\ ° \qquad (2.93)$$

Средняя температура водно-масляного слоя [58, стр.233]:

$$t_1 = \frac{t_{2К} + t_{2Н}}{2} = \frac{95 + 81}{2} = 88\ °C \qquad (2.94)$$

Средняя температура С4-фракции [58, стр.233]:

$$t_2 = t_1 - \Delta t_{СР} = 88 - 29{,}5 = 58{,}5\ °C \qquad (2.95)$$

Расход С4-фракции [58, стр.233]:

$$G_{11} = {}^{G_1}/_{3600} = {}^{16659{,}089}/_{3600} = 4{,}627\ кг/с \qquad (2.96)$$

Объемный расход С4-фракции [58, стр.233]:

$$V_1 = {}^{G_{11}}/_{\rho_1} = {}^{4{,}627}/_{810} = 0{,}005713\ м^3/с \qquad (2.97)$$

Количество теплоты, необходимое для нагрева С4-фракции [58, стр.233]:

$$Q = G_{11} \cdot C_1 \cdot t_{1К} - t_{1Н} = 4{,}627 \cdot 2{,}1 \cdot 77{,}44 - 35 = 411{,}478\ кВт \qquad (2.98)$$

Расход водно-масляного слоя [58, стр.233]:

$$G_{22} = {}^{G_2}/_{3600} = {}^{42694{,}0163}/_{3600} = 11{,}85\ кг/с \qquad (2.99)$$

Объемный расход водно-масляного слоя [58, стр.233]:

$$V_2 = {}^{G_{22}}/_{\rho_2} = {}^{11{,}85}/_{920} = 0{,}0128\ м^3/с \qquad (2.100)$$

Определение максимальной величины площади поверхности теплообмена.

Ориентировочное значение коэффициента теплопередачи, от жидкости к жидкости равно [58, стр.171]:

$$К_{MIN} = 120\ \frac{Вт}{м^2 * К} \qquad (2.101)$$

$$F_{MAX} = \frac{Q}{K_{MIN} * \Delta t_{CP}} = \frac{411478}{120 * 29,5} = 116,12 \text{ м}^2 \quad (2.102)$$

Для подогрева С4 фракции выбираем кожухотрубный теплообменный аппарат. Данный выбор обусловлен сравнительно большой поверхностью теплообмена и высоким давлением С4-фракции поступающей на подогрев. В трубное пространство направим водно-масляный слой т.к. он более агрессивен и больше способен загрязнять поверхность, чем С4-фракция [2,9-11,30,31].

Условию V < 116,12 м^2 удовлетворяет двухходовой кожухотрубный аппарат, со следующими характеристиками (таблица 2.18) [58, стр.215]:

Таблица 2.18 - Двухходовой кожухотрубный теплообменник

№	Наименование	Усл. обозн.	Значение	Ед. изм.
1	Диаметр кожуха аппарата	D_A	600	мм
2	Число труб	n	240	шт
3	Площадь поперечного сечения в вырезе перегородки	$S_{СЖ}$	0,049	м^2
4	Расстояние от диагонали до хорды сегмента	h_1	111	мм
5	Внутренний диаметр труб	$d_{ВН}$	0,02	м
6	Наружный диаметр труб	d_H	0,025	м
7	Шаг труб в трубной решетки	t	0,032	м
8	Длинна труб	L	4	м
9	Толщина стенки труб	s	0,0025	м
10	Коэффициент теплопроводности стали	$\lambda_{СТ}$	46,5	Вт⁄м·К

Площадь проходного сечения по трубам [58, стр.234]:

$$S_T = n * 0,785 * d_{BH}^2 = 120 * 0,785 * 0,02^2 = 0,03768 \text{ м}^2 \quad (2.103)$$

Трубное пространство

Для обеспечения турбулентного течения при Re_2>10000 скорость в трубах должна быть больше ω_2` [58, стр.234]:

$$\omega_2^{`} = \frac{10000 * \mu_2}{d_{ВН} * \rho_2} = \frac{10000 * 0{,}00036}{0{,}02 * 920} = 0{,}1863 \text{ м/с} \qquad (2.104)$$

Необходимое количество труб n [58, стр.234]:

$$n^{`} = \frac{V_2}{0{,}785 * d_{ВН}^2 * \omega_2^{`}} = \frac{0{,}0128}{0{,}785 * 0{,}02^2 * 0{,}1863} = 199{,}84 \qquad (2.105)$$

Критерий Рейнольдса для водно-масляного слоя [58, стр.537]:

$$Re_2 = 10000 * \frac{n^{`}}{n} = 1000 * \frac{199{,}84}{120} = 16652{,}974 \qquad (2.106)$$

Критерий Прандтля для водно-масляного слоя [58, стр.537]:

$$Pr_2 = \frac{c_2 * \mu_2}{\lambda_2} = \frac{2665 * 0{,}00036}{0{,}12} = 7{,}687 \qquad (2.107)$$

Для охлаждающихся жидкостей среднее значение множителя учитывающего направление теплового потока равно [58, стр.152]:

$$\left(\frac{Pr_2}{Pr_{ст2}}\right)^{0.25} = 0{,}93 \qquad (2.108)$$

Критерий Нуссельта при развитом турбулентном течении в прямых трубах и каналах (Re>10000) [58, стр.537]:

$$Nu_2 = 0{,}021 * Re_2^{0.8} * Pr_2^{0.43} * \left(\frac{Pr_2}{Pr_{ст2}}\right)^{0.25} = 0{,}021 * 16652{,}974^{0.8} * 7{,}687^{0.43} * 0{,}93 = 111{,}885 \qquad (2.109)$$

Коэффициент теплоотдачи для водно-масляного слоя [58, стр.235]:

$$\alpha_2 = \frac{Nu_2 * \lambda_2}{d_{ВН}} = \frac{111{,}885 * 0{,}12}{0{,}02} = 664{,}92 \ \frac{Вт}{м^2 * К} \qquad (2.110)$$

Межтрубное пространство

Критерий Рейнольдса для С4-фракции [58, стр.537]:

$$Re_1 = \frac{G_{11} * d_Н}{S_Т * \mu_1} = \frac{4{,}627 * 0{,}025}{0{,}03768 * 0{,}00033} = 8346{,}90 \qquad (2.111)$$

Критерий Прандтля для С4-фракции [58, стр.537]:

$$Pr_1 = \frac{c_1 * \mu_1}{\lambda_1} = \frac{2100 * 0{,}00033}{0{,}11} = 6{,}534 \qquad (2.112)$$

Среднее значение множителя учитывающего направление теплового потока равно [58, стр.156]:

$$\left(\frac{Pr_1}{Pr_{ст1}}\right)^{0.25} * \varepsilon_i = 1{,}05 \qquad (2.113)$$

Критерий Нуссельта в межтрубном пространстве кожухотрубных теплообменников с сегментными перегородками (Re>10000) [58, стр.156]:

$$Nu_1 = 0{,}4 * Re_1^{0.6} * Pr_1^{0.36} * \left(\frac{Pr_1}{Pr_{ст1}}\right)^{0.25} * \varepsilon_i = 0{,}4 * 8346{,}90^{0.6} * 6{,}534^{0.36} * 1{,}05 = 111{,}632 \qquad (2.114)$$

Коэффициент теплоотдачи для С4-фракции [58, стр.235]:

$$\alpha_1 = \frac{Nu_1 * \lambda_1}{d_H} = \frac{111{,}632 * 0{,}11}{0{,}025} = 562{,}417 \frac{Вт}{м^2 * К} \qquad (2.115)$$

Теплопроводность нержавеющей стали: $\lambda_{СТ}$ = 17,5 Вт/м·К

Коэффициент теплопроводности системы [58, стр.235]:

$$\frac{1}{\sum r_{ст}} = \frac{1}{\frac{1}{к_1} + \frac{s}{\lambda_{ст}} + \frac{1}{к_2}} = \frac{1}{\frac{1}{5800} + \frac{0{,}0025}{17{,}5} + \frac{1}{5800}} = 2178{,}111 \frac{Вт}{м^2 * К} \qquad (2.116)$$

Коэффициент теплопередачи [58, стр.235]:

$$К = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_1} + \frac{1}{\frac{1}{\sum r_{ст}}} + \frac{1}{\alpha_2}} = \frac{1}{\frac{1}{562{,}417} + \frac{1}{2178{,}111} + \frac{1}{664{,}92}} = 267{,}301 \frac{Вт}{м^2 * К} \qquad (2.117)$$

Поверхность теплообмена

Значение коэффициента теплопередачи, от жидкости к жидкости равно [58, стр.171]:

$$F_{РАС} = \frac{Q}{K * \Delta t_{СР}} = \frac{411478}{267{,}301 * 29{,}5} = 52{,}13\ м^2 \qquad (2.118)$$

Средний диаметр труб:

$$t_{ср} = \frac{d_Н + d_{ВН}}{2} = \frac{0{,}025 + 0{,}02}{2} = 0{,}0225\ м \qquad (2.119)$$

Расчетная поверхность теплообмена [58, стр.236]:

$$F = \pi * t_{ср} * n * L = 3{,}14 * 0{,}0225 * 240 * 4 = 63{,}33\ м^2 \qquad (2.120)$$

Запас площади поверхности теплообмена[58, стр.236]:

$$\frac{63{,}33\ - 52{,}13}{52{,}13} * 100\% = 21{,}49\ \% \qquad (2.121)$$

Запас поверхности достаточен.

В виду того, что разность между температурой труб и кожуха превышает 29,5 °С, меньше допускаемой разности (40 °С) применяем кожухотрубный аппарат типа ТН.

По каталогу «Стандартные кожухотрубные теплообменные аппараты общего назначения» (ТУ 26-02-1090-88) [73] выбираем теплообменник с неподвижной трубной решеткой (тип Н), горизонтальный (Г), с диаметром кожуха 600 мм, на условное давление в кожухе и трубах 1,6 МПа, материального исполнения М9, исполнения «О» по температурному пределу, с гладкими теплообменными трубами (Г) диаметром 20 мм и длинной 4 метра, 2-х ходовой по трубному пространству, климатического исполнения (У), с деталями для крепления теплоизоляции (И), группы 4. - *Теплообменник 600ТНГ-1,6-М9-О/20Г-4-2-У-И гр.4*.

ГЛАВА 3. МЕРОПРИЯТИЯ В ОБЛАСТИ ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ДМД

3.1 Идентификация опасных и вредных производственных факторов разрабатываемого объекта

Данная установка имеет большое количество опасных (взрывоопасность, пожароопасность) и вредных (токсичные газы, изобутилен, формальдегид) факторов. Местоположение установки: ООО «Тольяттикаучук», цех И-6.

Процесс получения диметилдиоксана осуществляется в аппарате колонного типа общей высотой 21 метр.

В цехе расположено три реактора в первом реакторном блоке, расположены они последовательно в линию на расстоянии 5 метров. В непосредственной близости от первого реакторного блока вне цеха расположен второй реакторный блок, который состоит так же из трёх реакторов расположенных в ряд последовательно через 5 метров. Реакция протекающая в реакторах экзотермическая при температуре до 100 градусов и давлении 20 кгс/см^2 [75].

Реактора имеют диаметр 2000 мм и занимают площадь непосредственно с приспособлениями поддержки и обслуживания аппаратов 45 м^2. Объём реактора 68 м^3. Кроме реактора в цехе имеются: теплообменные аппараты, ёмкости для собирания как сырья используемого для проведения процесса, так и для продуктов реакции, насосные установки, которые расположены как непосредственно в цехе, так и вне его, кроме этих аппаратов большую часть площади вне цеха занимают аппараты колонного типа – это экстракторы, ректификационные колонны, перегонные аппараты. Все аппараты, используемые в производстве диметилдиоксана, соединены трубопроводами, на которых установлена запорная, предохранительная, регулирующая арматура, так же на аппаратах и трубопроводах установлены контрольноизмерительные приборы, доступ к которым осуществляется специальными лестничными устройствами и переходами.

Непосредственный контроль за ходом технологического процесса осуществляется из отдельного здания (операторской) расположенного в непосредственной близости от цеха. В операторской находится персонал по наблюдению и изменению за ходом технологического режима. В данном здании так же находится отделение ремонтного персонала, который осуществляет ремонт технологического оборудования и его обслуживание. В качестве пристроя к цеху расположено администраторское здание, в котором находятся отделения ИТР служащих и мастерская по ремонту и обслуживанию центробежных насосов и компрессорных установок. Сам цех представляет из себя четырёх секционное здание, в первой секции которого располагается отделение транспортной техники, во второй, третьей и четвёртой расположено само оборудование для производства диметилдиоксана, с его непосредственной обвязкой трубопроводами и запорной арматурой. Колонные аппараты из-за их большой высоты вынесены наружу и расположены они в непосредственной близости вдоль стен цеха. Такое расположение обусловлено минимальной длинной трубопроводных коммуникаций.

Цех И-6 имеет структуру зданий закрытого типа, поэтому в секциях зданий предусмотрена система вентиляционных коммуникаций, вентиляторы для продувки воздухом которых, установлены так же в непосредственной близости со стенами зданий цеха. С двух сторон цеха проходит дорога, от которой проведены ответвления непосредственно к цеху, то есть имеется доступ транспорта к цеху. В цехе постоянно ведутся несколько видов работ: отбор проб, который осуществляется лаборантом, ремонт выходящих из строя насосов и электродвигателей осуществляемый ремонтным персоналом по ремонту насосов, открытие и закрытие запорной арматуры, осуществляемое соответствующими работниками, ремонт и обслуживание контрольноизмерительных приборов, осуществляемых ремонтным персоналом по контрольно-измерительным приборам.

Процесс производства диметилдиоксана ведётся непрерывно и контроль за его протеканием ведётся в автоматическом режиме, что создаёт наи-

более безопасные и здоровые условия труда обслуживающего персонала. Система АСУ позволяет вынести все показания КИП и положение отсекающих задвижек, предохранительных клапанов на стенд управления в операторское здание. На нём располагается моносхема отделения, на которой находятся регулирующие, измерительные и контролирующие приборы. Оператор управляет технологическим режимом с пульта управления.

В аварийных ситуациях подаётся световой и звуковой сигнал, то есть зажигается лампа красного света, раздаётся сирена, система отключается, то есть прекращается подача сырья в реактор, и управление процессом переводится с автоматического режима на ручной. Сразу же приводится в действие система автоматического опорожнения реакторов через специальные предусмотренные для таких случаев системы трубопроводов. С места оператора информация о технологических параметрах автоматически передаётся в вычислительный центр отделения, где рассчитываются показатели по управлению процессом. При малейшем изменении параметров происходит их корректировка до нормы, что позволяет избежать аварийных ситуаций.

3.2 Опасные и вредные производственные факторы, возникающие в процессе производства диметилдиоксана

Пожароопасные факторы

Производство диметилдиоксана из изобутилена и формальдегида по пожароопасности относится к категории А, т.к. в этом производстве ведётся переработка углеводородных продуктов, температура вспышки которых ниже 28 градусов и нижний предел взрывоопасности ниже 10%. Трудногорючие и многие негорючие вещества в кислороде воздуха становятся горючими. Масла и жиры в атмосфере сжатого кислорода самовозгораются. Маслом в производстве является сам продукт, который очень реакционно активен с кислородом, поэтому утечки продукта являются крайне опасным фактором [3,13,14,24,25,47,48,50,65].

При контакте сжатого воздуха с диметилдиоксаном в случае его попадания в цилиндры компрессоров и другое оборудование происходит интенсивное окисление диметилдиоксана, быстрое повышение температуры и скорости испарения диметилдиоксана, образование взрывоопасной парогазовой смеси и её воспламенение (взрыв). При попадании масла внутрь вентиля или редуктора баллона со сжатым кислородом, как правило происходит взрыв с последующим интенсивным горением металла баллона в атмосфере истекающего кислорода. Жидкий кислород чрезвычайно опасен при контакте с органическими веществами, так как образует с ними взрывоопасные смеси.

Взрывоопасные факторы

Причинами взрыва и пожара могут быть: применение открытого огня на местах, не предусмотренных для этой цели; нагретая до высокой температуры поверхность трубопровода и оборудования, которая является причиной ожогов; искрение силового электричества; удары искрящихся инструментов или других металлических предметов о металл или камень; удар камня о камень; самовозгорание промасленных обтирочных материалов или образующихся в оборудовании термополимеров [3,13,14,24,25,47, 48,50,65].

Изобутилен, являющийся основным продуктом сырья в производстве при контакте с кислородом в процессе транспортировки и хранения образует перекисные соединения, которые способны скапливаться в застойных зонах аппаратов и коммуникаций, затем разлагаться с взрывом от нагревания, ударов или трения. При определённых условиях изобутилен может образовывать губчатый термополимер, разрастание которого приводит к разрыву коммуникаций, арматуры и аппаратов [3,13,14,24,25,47,48,50,65].

Токсичность

В цехе производства диметилдиоксана используются токсичные вещества, которые оказывают вредное воздействие на человека при их утечке из-за не герметичности трубопроводной арматуры прокладок, всевозможных неполадок в технологическом режиме [3,13,14,24,25,47,48,50,65]. Характерис-

тика огнеопасных и токсических продуктов цеха И-6 представлена в таблице 3.1.

Таблица 3.1 - Характеристика огнеопасных и токсических продуктов цеха И-6

1. Диметилдиоксан - легковоспламеняющаяся жидкость наркотического раздражающего действия. При отравлении вызывает головокружение головную боль.	
Температура кипения	+133 град.
Удельный вес	964 кг/м^3
Температура вспышки	18 град
Температура самовоспламенения	+351 град.
Область воспламенения	1,97-22,4% об.
ПДК в рабочих помещениях	3 мг/м^3
Для защиты организма от паров ДМД применяются фильтрующие противогазы марки «М» или «БКФ».	
2. Триметилкарбинол (в цехе находится в смеси с изобутиленом и диметилдиоксаном).	
Температура кипения	+82,8 град.
Удельный вес	789 кг/м^3
Температура вспышки	10 град.
Температура самовоспламенения	+480 град.
Область воспламенения	1,9-9% об.
ПДК в рабочих помещениях	3 мг/м^3
Для защиты организма от паров ТМК применяются фильтрующие противогазы марки «М» или «БКФ».	
3. Формальдегид – CH_2O. Горючий и взрывоопасный газ раздражающего действия	
Температура кипения	-21 град.
Удельный вес	815 кг/м^3
Температура самовоспламенения	+430 град.
Область воспламенения	7-73,6% об
ПДК в рабочих помещениях	0,5 мг/м^3
-	

Продолжение таблицы 3.1

4. Изобутилен – C_4H_8. Горючий взрывоопасный газ наркотического действия	
Температура кипения	-7 град
Плотность по воздуху	1,93 кг/м^3
Температура самовоспламенения	+465 град.
Область воспламенения	1,8-9,6% об.
ПДК в рабочих помещениях	100 мг/м^3

3.3 Организационно-технические мероприятия по созданию безопасных условий труда

1. Основное оборудование размещается вне здания на открытой площадке. Оборудование устанавливается с учетом обеспечения безопасности, удобства его обслуживания и ремонта.

2. Управление технологическим процессом осуществляется АСУ ТП или дистанционно из ЦПУ или с локальных щитов, что уменьшает необходимость пребывания обслуживающего персонала у аппаратов.

3. На всех аппаратах и трубопроводах, где возможно увеличение давления выше рабочего, установлены предохранительные клапаны.

4. Все продувки и выбросы в атмосферу при пуске, остановке, сбоях технологического режима, содержащие вредные и взрывоопасные компоненты, выведены на высотные свечи.

5. Для обслуживания оборудования и арматуры на высоте выше 1,8 м предусмотрены площадки с ограждениями и лестницы по действующим нормам.

6. Для продувки оборудования и трубопроводов предусмотрена разводка азота.

7. Для продувки оборудования перед ремонтом после продувки азотом предусматривается разводка воздуха.

8. Вся технологическая система соединена в единую электрическую цепь с целью защиты от статического электричества.

9. На границах поставки взрывоопасных продуктопроводов с взрывоопасными веществами установлены запорные устройства с ручным и дистанционным управлением.

10. Аппараты и трубопроводы с температурой стенки выше 60°С на открытой площадке и 45°С в помещении изолируются.

11. Для предотвращения аварийных ситуаций предусматривается в ЦПУ сигнализация отклонения параметров от нормы и соответствующие блокировки.

12. Все насосы разработаны с соблюдением максимальной допустимой интенсивности шума 85 дБ.

13. Для обслуживания аппаратов и насосов предусмотрены грузоподъемные механизмы, управляемые с пола.

14. Во избежание замерзания жидкостей соответствующие аппараты и трубопроводы снабжены системами обогрева.

15. Для предупреждения аварийных ситуаций предусмотрена противоаварийная система защиты (ПАЗ).

Во избежание возникновения взрывов, пожаров и отравлений при ведении технологического процесса необходимо:

− соблюдать технологический регламент, инструкции по рабочему месту, по технике безопасности при эксплуатации и ремонте оборудования, по безопасному обслуживанию сосудов, работающих под давлением свыше 0,07 МПа (0,7 кгс/см^2), правила внутреннего распорядка;

− не допускать переполнения емкостей, мерников, реакторов, хранилищ; течи через фланцевые соединения, сальники, запорную арматуру;

− не курить в помещениях цеха, при ремонтных работах не пользоваться открытым огнем; применять инструмент и инвентарь, исключающий искрообразование;

− "воздушки" всего оборудования вывести из помещения наружу и снабдить огнепреградителями;

− для защиты от статического электричества заземлить все аппараты, насосы, емкости, поплавки на емкостях, трубопроводы с ЛВЖ и ГЖ, вентиляционные системы;

− при работе на обогреваемых аппаратах строго следить за герметичностью оборудования, люков, арматуры, наличием и исправностью предохранительных клапанов и целостностью теплоизоляции;

− не допускать превышения температуры и давления пара, воды в технологическом оборудовании выше допустимого и отклонения стрелок манометров за красную черту;

− двери в пожароопасных, взрывоопасных помещениях держать постоянно закрытыми;

− в тамбурах и щитах КИП должен быть обеспечен приток чистого воздуха;

− не допускать к самостоятельной работе лиц, не прошедший инструктаж по технике безопасности и не сдавших экзамен заводской квалификационной комиссии;

- не работать на неисправном оборудовании.

3.4 Природоохранные мероприятия при производстве диметилдиоксана

Таблица 3.2 - Характеристика сточных вод

Наименование стока	Состав	Количество стока, $м^3/ч$	Количество загрязнений, кг/ч
1. Сточная вода из сборника Е-21	Диметилдиокс. 5000 мг/л Триметилкарб. 7500 мг/л Формальдегид 7500 мг/л	0,08-0,1	ДМД 0,4-0,5 ТМК 0,6-0,75 Формальдегид 0,6-0,75
2. Сточная вода после сальников насосов	ДМД следы Формальдегида следы	0,1-0,103	ДМД Формальдегид

Продолжение таблицы 3.2

3. Промывные воды	ДМД 5 мг/л Формальдегид 10 мг/л	120-130 м3/год	ДМД 6-6,5 кг/год Формальдегид 12-13 кг/год
4. Ливневые воды	Вода	-	Условно-чистая

Сброс сточных вод 1 и 2 осуществляется постоянно, а 3 и 4 периодически. Как видно из таблицы стоки сбрасываемых вод в канализацию не превышают предельно допустимые нормы на сброс как диметилдиоксана, формальдегида так и триметилкарбинола.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проделанной работы реконструирован реактор синтеза диметилдиоксана, отличающийся от предыдущих аналогов своими конструктивными параметрами: увеличена длина реакционной зоны реактора, за счет установки в нижней части реактора перфорированных труб для ввода С4-фракции. В результате данной модернизации произойдет увеличения степени конверсии формальдегида на 3 %, что приведёт к уменьшению проскока изобутилена до 14-17 %. Дополнительно рассчитан теплообменник (рекуператор), для экономии расхода пара на подогрев смеси. Это позволило увеличить производительность установки на 2,99 % и соответственно снизить затраты энергии, сырья и материалов на производство ДМД, уменьшить неблогаприятное воздейчтвие на окружающюю среду.

При модернизации технологии производства ДМД соблюдены все меры безопасности, экологические нормы согласно требованиям законодательства.

На основании вышеизложенного, можно сделать вывод, что работа «Модернизация реактора синтеза диметилдиоксана» является целесообразной.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Архипов Г. В. Автоматическое регулирование поверхностных теплообменников / Г. В. Архипов. - Москва : Энергия, 1971. - 304 с. : ил.
2. Антикайн П. А. Рекуперативные теплообменные аппараты / П. А. Антикайн, М. С. Аронович, А. М. Бакластов. - Москва ; Ленинград : Госэнергоиздат, 1962. - 231 с.
3. Адушкин, В.В. Расчет безопасных расстояний при газовом взрыве в атмосфере. Сборник Взрывное дело / В.В. Адушкин, С.М. Кочарго, А.Г. Лялин. – М.: Недра, 1975.
4. Афанасьев Н. Д. Процессы и аппараты химической технологии : лаб. практикум / Н. Д. Афанасьев; ТГУ ; каф. "Машины и аппараты хим. и пищевых производств и предприятий строит. материалов". - ТГУ. - Тольятти : ТГУ, 2007. - 66 с. : ил.
5. Афанасьев Н. Д. Процессы и аппараты химической технологии : учеб.-метод. пособие по выполнению курсового проекта / Н. Д. Афанасьев; ТГУ ; каф. "Машины и аппараты химических и пищевых производств и предприятий строит. материалов". - ТГУ. - Тольятти : ТГУ, 2007. - 20 с.
6. Анализ продуктов производства синтетических каучуков / Всесоюз. науч.-исслед. ин-т синтет. каучука им. акад. С.В. Лебедева "ВНИИСК" ; авт.-сост.: Н. А. Исакова [и др.] ; под ред. И.В. Гармонова. - Москва ; Ленинград : Химия, 1964. - 316 с.
7. А.с. № 1666464 (1991) Способ получения модифицированного цис-1,4-полиизопрена / О.И. Тукжиков.
8. Брайнес, Я.М. Введение в теорию и расчеты химических и нефтехимических реакторов / Я.М. Брайнес – Л.: Химия, 1976, - 231с.
9. Броунштейн Б. И. Гидродинамика, массо- и теплообмен в колонных аппаратах / Б. И. Броунштейн, В. В. Щеголев. - Ленинград : Химия, 1988. - 336 с. : ил.

10. Быстров П. И. Гидродинамика коллекторных теплообменных аппаратов / П. И. Быстров, В. С. Михайлов. - Москва : Энергоиздат, 1982. - 224 с. : ил.
11. Бажан, П.И. Справочник по теплообменным аппаратам / П.И. Бажан, Г.Е. Каневец, В.М. Селиверстов. – М.: Машиностроение, 1989. - 366 с.
12. Блох Г. А. Органические ускорители вулканизации каучуков / Г. А. Блох. - 2-е изд., перераб. и доп. - Ленинград : Ленингр. отд-ние, 1972. - 559 с. : ил.
13. Бесчастнов, М.В. Промышленные взрывы. Оценка и предупреждение / М.В. Бесчастнов – М.: Химия, 1991, - 432с.
14. Варгафтик, Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей / Н.Б. Варгафтик // Физматгиз. – М.: 1963. – 708 с.
15. Высокотемпературные теплообменные аппараты : труды Горьковского политехн. ин-та им. А. А. Жданова : [сборник тр.]. Т. 31. Вып. 13 / [отв. ред. В. М. Будов]. - Горький : [б. и.], 1975. - 58 с.
16. ГОСТ 14249-89 Сосуды и аппараты. Нормы и методы расчета на прочность.
17. ГОСТ 14249-89. Сосуды и аппараты. Нормы и методы расчета на прочность. - Изд. (апр. 2003) с поправкой (ИУС 2-97). - Взамен ГОСТ 14249-80 ; введ. 01.01.90. - Москва : Изд-во стандартов, 2003. - 53 с. : ил.
18. ГОСТ 22161-76. Машины, механизмы, паровые котлы, сосуды и аппараты судовые. Нормы и правила гидравлических и воздушных испытаний. - Переизд. Март 1986 с изм. 1,2,3. - Взамен ГОСТ 1999-60, ГОСТ 2029-70, ГОСТ 7718-55, кроме двигателей внутреннего сгорания ; введ. 01.01.78. - Москва : Изд-во стандартов, 1986. - 16 с.
19. ГОСТ 25822-83 [СТ СЭВ 3649-82]. Сосуды и аппараты. Аппараты воздушного охлаждения. Нормы и методы расчета на прочность. - Введ. 01.01.84. - [Б. м.] : [б. и.], [1984?]. - 19 с.
20. ГОСТ 26303-84 (СТ СЭВ 4350-83). Сосуды и аппараты высокого давления. Шпильки. Методы расчета на прочность. - Введ. 01.07.85. - [Б. м.] : [б. и.], [1985?]. - 10 с.

21.ГОСТ 25859 –83.,(СТ СЭВ 3648 –82), Сосуды и аппараты стальные. Нормы и методы расчета на прочность при малоцикловых нагрузках.
22.ГОСТ 24655-89 (СТ СЭВ 6221-88). Каучуки синтетические. Методы определения массовой доли дифенил-п-фениллендиамина. - Введ. 01.06.90, 1989. - 7 с.
23.Дытнерский Ю.И. Основные процессы и аппараты химической технологии : Пособие по проектированию. М. "Химия", 1991 г.
24. Дытнерский Ю. И. Процессы и аппараты химической технологии : учеб. для вузов. В 2 кн. Ч. 2. Массообменные процессы и аппараты / Ю. И. Дытнерский. - 2-е изд. - Москва : Химия, 1995. - 368 с.
25.Дытнерский Ю. И. Процессы и аппараты химической технологии : учеб. для вузов. В 2 кн. Ч. 1. Теоретические основы процессов химической технологии. Гидромеханические и тепловые процессы и аппараты / Ю. И. Дытнерский. - 2-е изд. - Москва : Химия, 1995. - 400 с.
26.Двухфазные потоки и вопросы теплообмена / [отв. ред. И. Т. Аладьев]. - Москва : Наука, 1970. - 159 с. : ил.
27.Дианов В. Г. Автоматизация производственных процессов нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности : [учеб. пособие] / В. Г. Дианов. - Москва : Химия, 1968. - 326 с.
28.Кирпичников, П.А. Химия и технология синтетического каучука / П.А. Кирпичников, Л.А. Аверко-Антонович, Ю.О. Аверко-Антонович. – Л.: Химия, 1987. - 423 с.
29.Крамерс, Х. Химические реакторы/ Х. Крамерс, К. Вестертерп. – М.: Химия, 1977. - 504с.
30.Контактные теплообменники / Е. И. Таубман [и др.]. - Москва : Химия, 1988. - 256 с. : ил.
31.Краснов В. И. Ремонт теплообменников / В. И. Краснов, М. З. Максименко. - Москва : Химия, 1990. - 101 с. : ил.
32.Касаткин А. Г. Основные процессы и аппараты химической технологии : учеб. для хим.-технол. вузов и фак-тов / А. Г. Касаткин. - Изд. 5-е, пере-

раб. - Москва ; Ленинград : Гос. науч.-техн. изд-во химич. лит., 1950. - 792 с. : ил.

33. Касаткин А. Г. Основные процессы и аппараты химической технологии : учеб. для вузов / А. Г. Касаткин. - Изд. 13-е, стер. ; Гриф МО. - Москва : Альянс, 2006. - 750 с. : ил.

34. Корсаков-Богатков С. М. Химические реакторы как объекты математического моделирования / С. М. Корсаков-Богатков. - Москва : Химия, 1967. - 223 с. : ил.

35. Крючков А. П. Каучук : науч.-попул. очерк / А. П. Крючков. - Москва ; Ленинград : Химия, 1965. - 104 с. : ил.

36. Колебательные спектры и молекулярные процессы в каучуках : [сборник статей] / ВНИИСК. - Москва ; Ленинград : Химия, 1965. - 150 с.

37. Крючков А. П. Общая технология синтетических каучуков : учеб. для ПТУ / А. П. Крючков. - Изд. 3-е, перераб. и доп. - Москва ; Ленинград : Химия, 1965. - 470 с. : ил.

38. Кирпичников П. А. Химия и технология синтетического каучука : учеб. пособие для студентов хим.-технол. специальностей вузов / П. А. Кирпичников, Л. А. Аверко-Антонович, Ю. О. Аверко-Антонович. - Ленинград : Химия, 1970. - 527 с. : ил.

39. Кулагин Л. В. Форсунки для распыливания тяжелых топлив / Л. В. Кулагин, М. Я. Морошкин. - Москва : Машиностроение, 1973. - 200 с.

40. Лебедев, И.И. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза / И.И. Лебедев - М.: Химия, 1981, - 590с.

41. Лабутин А. Л. Антикоррозионные и герметизирующие материалы на основе жидких каучуков / А. Л. Лабутин, К. С. Монахова, Н. С. Федорова. - Москва ; Ленинград : Химия, 1966. - 207 с. : ил.

42. Литвин О. Б. Основы технологии синтеза каучуков : учеб. пособие / О. Б. Литвин. - Изд. 2-е, перераб. и доп. - Москва : Химия, 1964. - 648 с. : ил.

43. Нестеров В. Д. Вихревые динамические теплообменники / В. Д. Нестеров, Ю. Н. Васильев. - Москва : Недра, 1982. – 159 с. : ил.

44. Огородников, С.К. Производство изопрена / С. К. Огородников, Г. С. Идлис; Под ред. Ю. А. Горина. - Л. : Химия, 1973. - 296 с. : ил.
45. Отчет НИР №02850039469. Модификация цис-полиизопренового каучука СКИ-3 малеиновым ангидридом. – В сб. Рефератов НИР и ОКР, сер. 17, 1986, №36.
46. Основные процессы и аппараты химической технологии : пособие по проектированию : учеб. пособие для втузов / под ред. Ю. И. Дытнерского. - Москва : Химия, 1983 . - 271 с. : ил.
47. Нормы пожарной безопасности : Пожарная техника. Огнетушители. Требования к эксплуатации : НПБ 166-97 : дата введения 01.03.98. - Москва : ВЦОПТ, 1999. - 16 с.
48. НПБ 10105-2003 Нормы пожарной безопасности. Определение категорий наружных установок по пожарной опасности.
49. Павлов, К.Ф. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии / К.Ф Павлов, П.Г.Романков, А.А. Носков. – Л.: Химия, 1987, - 576 с.
50. ПБ 09 –540-03. Общие правила взрывобезопасности для взрывопожарных химических, нефтехимических и нефтеперерабатывающих производств, – М.: Госгортехнадзор России, 2003. - 108 с.
51. Плановский А. Н. Процессы и аппараты химической технологии : учебник для техникумов / А. Н. Плановский, В. М. Рамм, С. З. Каган. - Изд. 5-е, стер. - Москва : Химия, 1968. - 847 с.
52. Процессы и аппараты химической технологии. Т. 15 / Гос. ком. СССР по науке и технике ; АН СССР ; ВИНИТИ ; [гл. ред. А. И. Михайлов] ; науч. ред. В. В. Кафаров. - Москва : ВИНИТИ, 1987. - 160 с. : ил
53. Процессы и аппараты химической технологии : учеб. пособие для вузов / А. А. Захарова [и др.]; под ред. А. А. Захаровой. - Гриф УМО. - Москва : Академия, 2006. - 522 с. : ил.

54.Процессы и аппараты химической технологии : лабораторный практикум : учеб. пособие / А. И. Ершов [и др.]; под ред. А. И. Ершова. - Минск : Университетское, 1988. - 173 с.
55.Плановский А. Н. Процессы и аппараты химической технологии : учеб. для техникумов / А. Н. Плановский, В. М. Рамм, С. З. Каган. - Изд. 4-е, стер. - Москва : Химия, 1967. - 847 с. : ил.
56.Процессы и аппараты химической технологии. Т. 16 / Гос. ком. СССР по науке и технике ; АН СССР ; ВИНИТИ ; [гл. ред. А. И. Михайлов] ; науч. ред. В. В. Кафаров. - Москва : ВИНИТИ, 1988. - 182 с. : ил.
57.Процессы и аппараты химической технологии. Т. 10 / Гос. ком. СССР по науке и технике ; АН СССР ; ВИНИТИ ; [гл. ред. А. И. Михайлов] ; науч. ред. В. В. Кафаров. - Москва : ВИНИТИ, 1982. - 170 с. : ил.
58.Павлов К. Ф. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии : учеб. пособие / К. Ф. Павлов, П. Г. Романков, А. А. Носков; под ред. П. Г. Романкова. - Изд. 10-е, перераб. и доп. - Ленинград : Химия, 1987. - 575 с. : ил.
59.Предприятие п/я В-8878. Технический проект IV очереди строительства производства синтетических каучуков и мономеров. Часть IV - Технологическая. Раздел А - технология производства. Том №14. Книга №1. М. 1970 г.
60.Распыливание жидкостей / Ю. Ф. Дитякин [и др.]. - Изд. 2-е, доп. и перераб. - Москва : Машиностроение, 1977. - 207 с. : ил.
61.Рейхсфельд, В.О. Реакционная аппаратура и машины заводов основного органического синтеза и синтетического каучука / В.О. Рейхсфельд, В.С. Шеин, В.И. Ермаков. – Л.: Химия, 1985. - 264 с.
62.Робертс, А. Натуральный каучук / А. Робертса – М.: Мир, 1990, – 665с.
63.РД 26 –15 –88.(ОСТ 26 –01 –396 –78). Нормы и методы расчета на прочность и герметичность фланцевых соединений.
64.РД 26 –14 –88. Сосуды и аппараты. Нормы и методы расчета на прочность. Элементы теплообменных аппаратов.

65.Розловский А. И. Научные основы техники взрывобезопасности при работе с горючими газами и парами / А. И. Розловский. - Москва : Химия, 1972. - 364 с. : ил.

66.Рейхсфельд В. О. Оборудование производств основного органического синтеза и синтетических каучуков / В. О. Рейхсфельд, Л. Н. Еркова. - Москва ; Ленинград : Химия, 1965. – 623 с. : ил.

67.Резниковский М. М. Механические испытания каучука и резины / М. М. Резниковский, А. И. Лукомская. - Изд. 2-е, перераб. и доп. - Москва : Химия, 1968. - 499 с.

68.Рейхсфельд В. О. Реакционная аппаратура и машины заводов основного органического синтеза и синтетического каучука : учеб. пособие для вузов / В. О. Рейхсфельд, В. С. Шеин, В. И. Ермаков; под общ. ред. В. О. Рейхсфельда. - Ленинград : Химия, 1975. - 390 с. : ил.

69.Сагань И. И. Борьба с накипеобразованием в теплообменниках / И. И. Сагань, Ю. С. Разладин. - Киев : Техніка, 1986. - 134 с. : ил.

70.Справочник химика, I том, Л.: Химия, 1966, - 1070 с.

71.Смирнов, В.П. - Свойства синтетического цис-1,4-полизопрена, содержащего в полимерной цепи гидроксильные группы / В.П. Смирнов // Каучук и резина - 1975. - №9, - С. 5-7.

72.Скотт Д. Р. Физические испытания каучука и резины = Physical testing of rubbers / Д. Р. Скотт; пер. с англ. Г. И. Бродского [и др.] ; под ред. М. М. Резниковского, Л. С. Присса. - Москва : Химия, 1968. - 315 с.

73.ТУ 3612-024-00220302-02 Аппараты теплообменные кожухотрубчатые с неподвижными трубными решетками и кожухотрубчатые с температурным компенсатором на кожухе.

74.Тюряев И.Я., Ярофеева А.В. "Промышленность синтетического каучука и нефтехимических процессов", Изд. "Химия", 1964 г.

75. Технологический регламент «Производство изопренового каучука в цехах ИП-5, ИП-6» (ООО «Тольяттикаучук»).

76. Takamatsu, H. - Пат. 4446281 (США). Modified cis-1,4-polyisopren rubber, a process for manufacchering the same and a composition containing the same/ H. Takamatsu, S. Minatono // РЖХим. – 1985. – Т. 4. – № I. - 2П.
77. Тукжиков, О.И. Модификация цис-1,4-полиизопрена нитритом натрия в кислой среде / О.И. Тукжиков // В сб. Химия и технология элементорганических мономеров и полмерных материалов - Волгоград, 1994. – С.75-81.
78. Туторский, И.А. Химическая модификация эластомеров / И.А. Туторский, Е.Э. Потапов, А.Г. Шварц. – М.: 1993.- 304с.
79. Физико-химические методы анализа и исследования продуктов производства синтетического каучука / ВНИИСК им. С. В. Лебедева ; под ред. И. Я. Поддубного. - Ленинград : Госхимиздат, 1961. - 153 с.
80. Химия и технология синтетического каучука : учеб. пособие для вузов / Л. А. Аверко-Антонович [и др.]. - Гриф МО. - Москва : КолосС, 2008. - 357 с. : ил.

ПРИЛОЖЕНИЕ

(графический материал)