

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»

Институт химии и энергетики
(наименование института полностью)

Кафедра «Химическая технология и ресурсосбережение»
(наименование)

18.03.02 Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии
и биотехнологии
(код и наименование направления подготовки, специальности)

Рациональное природопользование, рециклинг и утилизация отходов
(направленность (профиль) / специализация)

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА
(БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА)

на тему Разработка технологии переработки высококипящих побочных продуктов синтеза
4,4-диметилдиоксана-1,3

Студент

Н.Д. Васильев
(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

к.х.н., доцент К.В. Беспалова
(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

Тольятти 2021

Аннотация

Бакалаврскую работу выполнил: Васильев Н.Д.

Тема бакалаврской работы: Разработка технологии переработки высококипящих побочных продуктов синтеза 4,4-диметилдиоксана-1,3

Научный руководитель: Беспалова К.В.

Бакалаврская работа изложена на 54 страницах, включает 6 таблиц, 10 рисунков и 32 источника литературы.

Цель работы – разработка технологии переработки высококипящих побочных продуктов синтеза 4,4-диметил-1,3-диоксана с получением ценных продуктов.

Актуальность данной темы обусловлена ростом производства и потребления изопрена и неотъемлемым образованием продуктов побочных реакций.

Выпускная квалификационная работа состоит из введения, трех разделов, заключения и списка использованных источников.

Во введении обоснована актуальность выбранной темы, сформулированы цель и задачи работы.

В первом разделе проанализированы различные технологии синтеза изопрена, дано подробное описание побочных продуктов процесса синтеза через разложение 4,4-диметилдиоксана-1,3 и путей их образования.

Во втором разделе описана технология изготовления изопрена и высококипящих побочных продуктов, выбран способ их переработки.

В третьем разделе выполнены расчеты подтверждающий применимость предлагаемой технологии.

В заключении приведены выводы о проделанной работе.

Содержание

Введение	4
1 Аналитическая часть	5
1.1 Анализ способов синтеза изопрена	5
1.2. Химизм образования побочных продуктов синтеза изопрена из диметилдиоксана	9
2 Технологическая часть	18
2.1 Технология синтеза изопрена и получение высококипящих побочных продуктов	18
2.2 Выбор способа переработки побочных продуктов	31
2.3 Технологическая схема предлагаемого технического решения	36
3 Расчетная часть	41
3.1 Расчет материального баланса реактора	41
3.2 Конструктивный расчет	44
Заключение	50
Список используемой литературы и используемых источников	51

Введение

Изопрен является мономером для производства изопренового каучука, важного продукта химической промышленности. Изопреновый каучук является аналогом натурального, этим и определяется его ценность. Он водостоек, биологически инертен, эластичен, обладает высокой прочностью и электроизоляционной стойкостью.

Состав натурального каучука был изучен еще в первой половине 19 века, но получить синтетический аналог не удавалось достаточно долго. Только в середине 20 века было освоено применение стереорегулярных катализаторов, позволяющих получить синтетический аналог натурального каучука.

Мировое производство изопренового каучука на 2020 год составляет 16 миллионов тонн. В качестве основного сырья используется изопрен. Наиболее распространенный способ производства – разложение 4,4-диметил-1,3-диоксана, полученного из изобутилена и формальдегида. Реализация этого процесса сопряжена с получением побочных продуктов. Эффективная переработка которых являются важной технической задачей [1,9].

Целью работы является разработка технологии переработки высококипящих побочных продуктов синтеза 4,4-диметил-1,3-диоксана с получением ценных продуктов.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- изучить технологию производства изопрена и побочных продуктов
- проанализировать химизм процесса образования побочных продуктов
- выбрать эффективный способ переработки побочных продуктов
- разработать технологическую схему процесса переработки
- рассчитать параметры процесса и характеристики основного аппарата

1 Аналитическая часть

1.1 Анализ способов синтеза изопрена

«Из большого числа способов получения изопрена до стадии промышленной реализации доведены следующие:

- из изобутилена и формальдегида;
- двухстадийное дегидрирование изопентана и изоамиленов;
- димеризация пропилена;
- извлечение изопрена из фракции C_5 пиролиза жидких нефтепродуктов;
- из ацетилен и ацетона.

В отечественной промышленности применяются только 1, 2 и 5 методы. Одним из решающих факторов при определении перспективности того или иного метода синтеза изопрена является наличие ресурсов и стоимость используемого сырья.

Впервые в мире синтез изопрена из изобутилена и формальдегида в промышленном масштабе был осуществлен в СССР в (1964-1965) гг» [27].

«Советскими учеными был разработан достаточно эффективный процесс, пригодный для внедрения в промышленность. Процесс осуществляется в две стадии.

На первой стадии происходит конденсация изобутилена с формальдегидом в присутствии серной кислоты. Процесс проводят при температуре 85–95 °С и давлении 1,5–2 МПа в каскаде двух трубчатых реакторов, охлаждаемых водой.

Основными продуктами в этих условиях являются 4,4-диметил-1,3-диоксан (селективность 66–68 % по изобутилену и 80–83 % по формальдегиду), трет-бутанол (15 %) и 3-метил-бутан-диол-1,3 (5–7,5 %) и некоторые другие соединения.

На второй стадии проводят каталитическое разложение 4,4-диметил1,3-диоксана в изопрен. Реакция протекает на стационарном гетерогенном катализаторе кислотного типа (например, фосфорная кислота на носителе, дефектный гидроксилпатит кальция ($\text{Ca}_{10-x}(\text{HPO}_4)_x(\text{PO}_4)_6-x(\text{OH})_{2-x}$), где $0 \leq x \leq 2$, промотированный добавками оксида бора) в газовой фазе при 250–400 °С (в адиабатическом реакторе). Степень конверсии диоксана на этой стадии составляет около 90 % при селективности по изопрену 83–84 %.

Получаемые по реакции Принса 1,3-диоксаны и 1,3-гликоли применяются в качестве растворителей и промежуточных продуктов для синтеза пластификаторов, эмульгаторов. Главный продукт реакции – изопрен – идет на производство различных полимеров.

Принципиальная технологическая схема производства изопрена из изобутилена и формальдегида представлена на рисунке 1» [32].

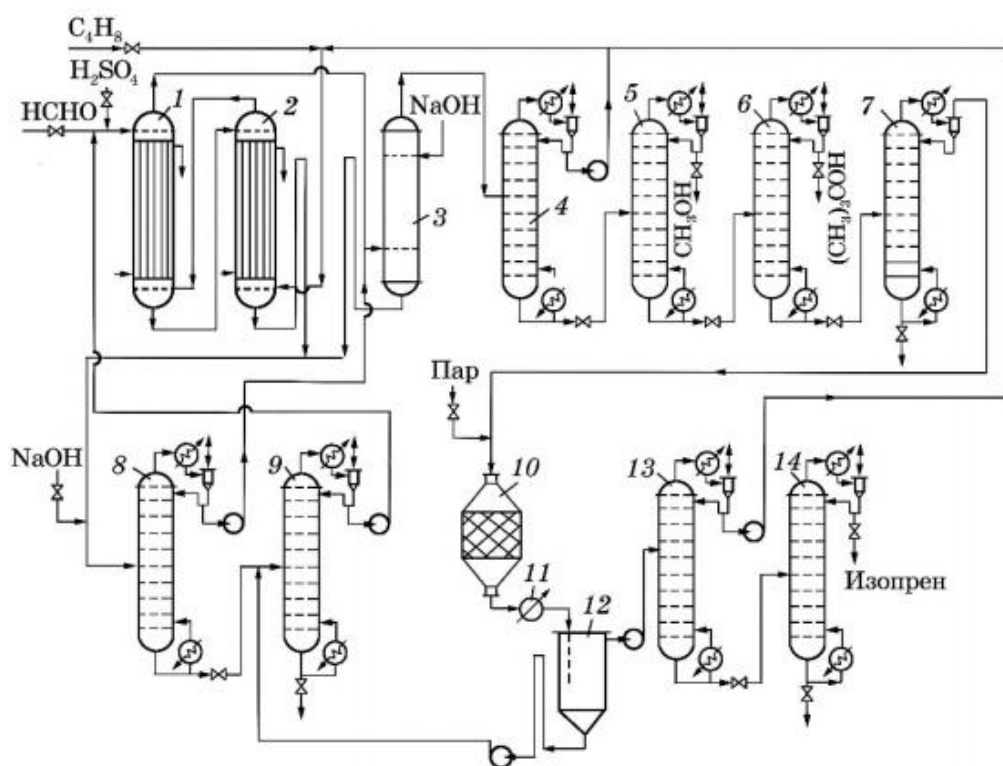


Рисунок 1 - Технологическая схема получения изопрена из изобутилена и формальдегида

«На первой стадии сырье – изобутилен или изобутилен-изобутановая фракция, получаемая при дегидрировании изобутана, смешивается с изобутеном-рециркулятом и дальше смесь поступает на конденсацию с водным раствором формальдегида подкисленного серной кислотой – катализатором процесса в количестве» [27] 1,0–1,5 % мас. по «отношению к олефинам. Мольное отношение $C_4H_8 : H_2O$ в исходной смеси составляет 0,73:1 для предотвращения полимеризации олефинов. Конденсация изобутилена с формальдегидом протекает в двух трубчатых реакторах 1 и 2, охлаждаемых водой. Изобутиленовая фракция и водный раствор формальдегида движутся в реакторах противотоком: более тяжелый водный слой опускается вниз, а легкий углеводородный поднимается вверх. Верхние и нижние части реакторов работают как сепаратор, где происходит разделение реакционной массы на углеводородный и водный слои» [27].

«Метод дегидрирования изопентана (метилбутана) представляет большой интерес, поскольку в нашей стране имеются довольно большие ресурсы пентана.

Сырье для данного процесса получают либо в виде пентановой фракции, выделяемой из прямогонного бензина, либо же в виде изопентан-изоамиленовой фракции бензина каталитического крекинга.

Процесс получения изопрена двухстадийным дегидрированием изопентана включает следующие основные операции:

- подготовка и очистка сырья;
- дегидрирование изопентана в изоамилены;
- выделение изопентан-изоамиленовой фракции;
- разделение изопентан-изоамиленовой фракции;
- дегидрирование изоамиленов в изопрен;
- разделение изоамилен-изопреновой фракции;
- концентрирование и очистка изопрена-сырца.

При получении изопрена из изопентана методом двухстадийного дегидрирования расход изопентана на 1 т. изопрена-ректификата составляет около (2,0-2,4) т» [32].

«Главным достоинством метода получения изопрена двухстадийным дегидрированием изопентана является использование дешевого, доступного сырья.

Недостатки данного метода: многостадийность, большой расход сырья и энергоресурсов, сложность очистки изопрена-сырца от нежелательных примесей. Кроме того, образующийся в качестве побочного продукта пиперилен (около 10% от количества изопрена) не нашел рационального использования.

Синтез изопрена из пропилена состоит из трех стадий.

«Димеризация пропилена в промышленности проводится с применением алюминийорганических катализаторов, что позволяет получить требуемый димер селективно с выходом до 45 %.

В качестве сырья используется пропан-пропиленовая фракция с массовым содержанием пропилена (60-80) %.

Общий выход изопрена составляет (40-45) % от израсходованного пропилена.

Достоинством метода является применение доступного сырья и возможность использования пропан-пропиленовой фракции с 30 % содержанием пропилена.

К недостаткам метода относятся многостадийность и получение значительных количеств побочных продуктов» [27].

При «пиролизе нефтепродуктов выход фракции C_5 колеблется в зависимости от природы сырья и режима пиролиза в пределах (14-18) % от выхода этилена при массовом содержании изопрена во фракции C_5 (15-20) %.

Разработанные методы разделения углеводородов C_5 позволили организовать промышленное производство изопрена высокой степени чистоты.

Изопрен из пиролизной фракции C_5 выделяется двухступенчатой экстрактивной дистилляцией. В качестве экстрагентов могут применяться те же растворители, что и при выделении бутадиена из фракции C_4 : ДМФА, ацетонитрил, N-метилпирролидон.

Достоинством двухступенчатой экстрактивной дистилляцией является отсутствие в технологической схеме узлов очистки от циклопентадиена и ацетиленовых углеводородов, что обуславливает большую эффективность данного метода выделения изопрена.

Синтез изопрена из ацетилена и ацетона был впервые осуществлен А. Е. Фаворским в 1930 г., но в промышленном масштабе реализован не был. Производство изопрена из ацетилена и ацетона было осуществлено в Италии.

Суммарный массовый выход изопрена на затраченное сырье составляет около 80 %.

Достоинствами процесса являются высокие выходы продуктов на всех стадиях, небольшое количество побочных продуктов и высокая чистота получаемого изопрена.

Основные недостатки – это технологические трудности, связанные с применением ацетилена и водорода под давлением, в частности взрывоопасность. В связи с этим наблюдается тенденция к замене ацетилена нефтехимическим сырьем, как в большинстве классических процессов» [32].

1.2 Химизм образования побочных продуктов синтеза изопрена из диметилдиоксана

«По одному из основных современных методов изопрен, являющийся мономером для производства синтетического каучука, получают на основе изобутилена и формальдегида. Первая стадия такого процесса (реакция Принса [1]) приводит к образованию 4,4-диметил-1,3-диоксана и сопровождается рядом побочных реакций. Знание химического состава побочных продуктов является важным этапом на пути совершенствования

основного процесса и может развиваться одновременно по двум направлениям: корректировка технологических параметров и разработка методов квалифицированного использования индивидуальных компонентов. Последнее направление существенным образом влияет на технико-экономические показатели процесса в целом» [29].

«Побочные реакции условно можно разделить на три группы» [31]:

1. «Реакции, в которых независимо друг от друга участвуют исходные реагенты – гидратация и димеризация олефина, полимеризация формальдегида с образованием триоксана и т. д. К этой группе также относится катализируемая кислотой реакция Канниццаро–Тищенко, в процессе которой формальдегид превращается в метанол и муравьиную кислоту.

2. Взаимодействие формальдегида с продуктами его конденсации с изобутиленом, осуществляемое, главным образом, как присоединение по ненасыщенной углерод-углеродной связи. В меньшей степени протекают реакции присоединения формальдегида к гидроксильным группам. В первом случае, в конечном счете, образуются замещенные 1,3-диоксаны, во втором – симметричные или несимметричные линейные формали.

3. Превращения продуктов, протекающие без участия формальдегида, например, дегидратация спиртов, образование простых эфиров, изомеризация непредельных соединений.

В случае присутствия в углеводородном сырье н-бутиленов и дивинила они конденсируются с формальдегидом с образованием новых побочных продуктов. В отличие от изобутилена, побочные реакции самого формальдегида, без участия других веществ, не играют существенной роли в условиях синтеза 4,4-диметил-1,3-диоксана.

В составе продуктов реакции практически отсутствуют полимеры формальдегида и обнаружены только незначительные количества муравьиной кислоты, метанола и метилформиата» [28].

«Основная масса высококипящих побочных продуктов (ВПП) образуется по реакциям 2-й группы, среди которых важнейшую роль играет конденсация формальдегида с ненасыщенными амиленовыми спиртами [4-7].

Последние, будучи бифункциональными соединениями, в принципе, могут образовывать в результате этой реакции как замещенные 1,3-диоксаны (продукты присоединения формальдегида по двойной связи), так и ненасыщенные ациклические формали или полуформали (продукты взаимодействия формальдегида с гидроксильными группами спиртов). Поскольку основность кислородного атома в молекуле спирта выше, чем основность ненасыщенной связи, можно было ожидать преимущественного образования линейных ненасыщенных формалей.

Однако в составе продуктов синтеза 4,4-диметил-1,3-диоксана не обнаружено даже следов ациклических формалей ненасыщенных спиртов» [8].

Рассмотрим возможные превращения изоамиленовых спиртов на примере 3-метил-3-бутен-1-ола (1), 3-метил-1-бутен-3-ола (2) и 3-метил-1-бутин-3-ола (3), которые могут быть описаны следующими схемами (рисунок 2).

«Образование ацеталей является обратимым процессом, в то время как конденсация формальдегида с олефинами практически необратима. В результате спирт (1) полностью превращается в 3-метил-1,3,5-пентантриол (4) и 4-метил-4-(2-оксиэтил)-1,3-диоксан (5). В результате аналогичных реакций спирта (2) образуется, по данным ЯМР спектроскопии, через 4-метил-1,3,4-пентантриол (6) 5-(2-окси-2-пропил)-1,3-диоксан (7).

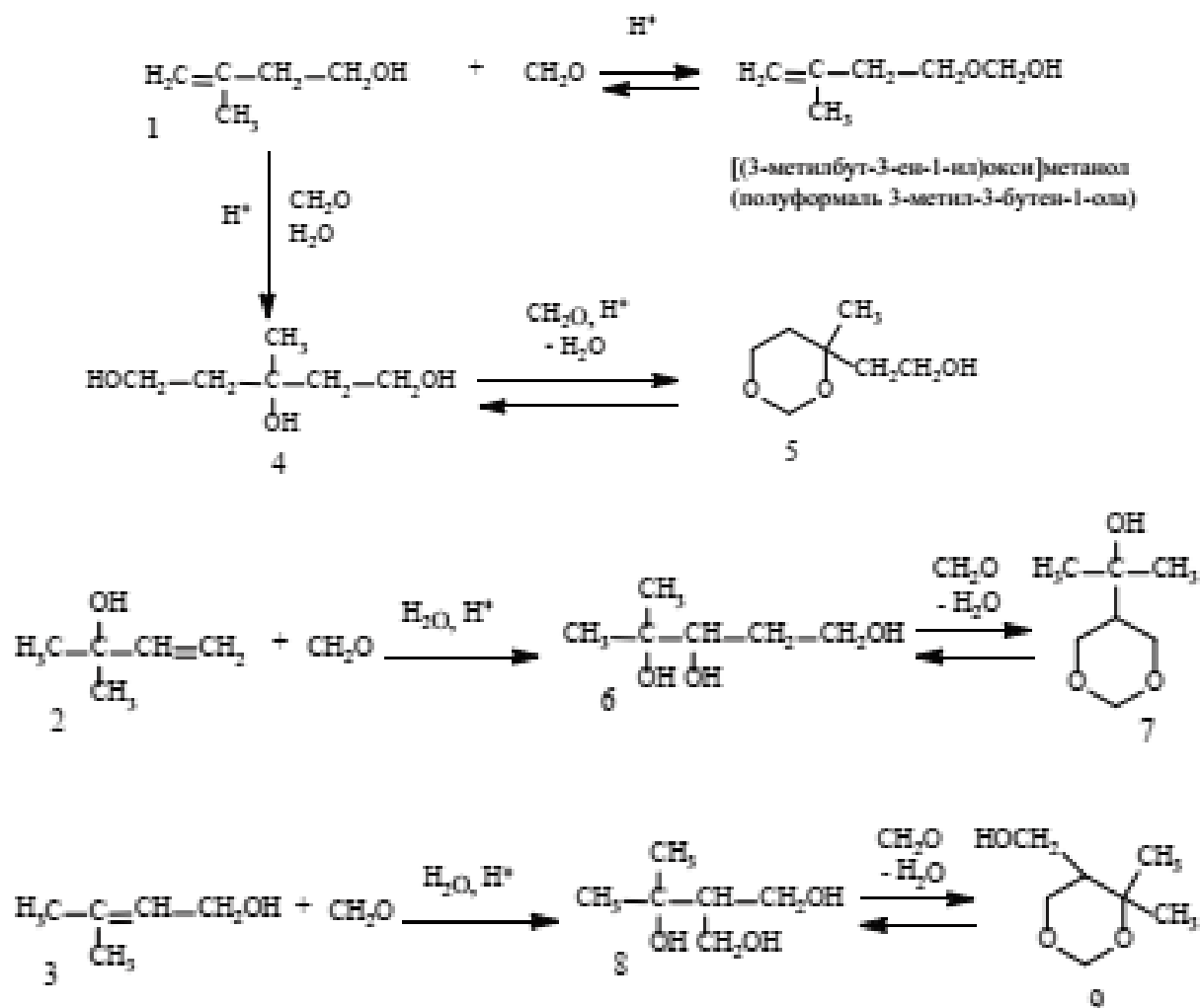


Рисунок 2 - Механизмы образования изоамиленовых спиртов

Такая же схема характерна и для превращения спирта (3) в 4,4-диметил-5-оксиметил-1,3-диоксан (9) через 3-метил-(2-оксиметил)-1,3-бутандиол (8). Основным компонентом в смеси трех диоксановых спиртов является спирт (5), содержание которого составляет 60–70 % от общей суммы изомеров. Из сопоставления структурных формул изобутилена и трех изомерных изоамиленовых спиртов (1-3) следует, что при прочих равных условиях, скорость взаимодействия последних с формальдегидом ниже, чем изобутилена, поскольку –I-эффект гидроксильной группы в данном случае несколько понижает основность непредельной связи. При изучении кинетики рассматриваемых реакций установлено, что они относятся к числу реакций

второго порядка, и скорость взаимодействия ненасыщенных спиртов с формальдегидом убывает в последовательности (усл. ед.): 3 (10,0) > 1 (2,6) > 2 (1,0).

Порядок снижения реакционной способности изоамиленовых спиртов симбатен соответствующей последовательности, выявленной в другой электрофильной реакции в данном процессе – гидратации спиртов в 3-метил-1,3-бутандиол» [28].

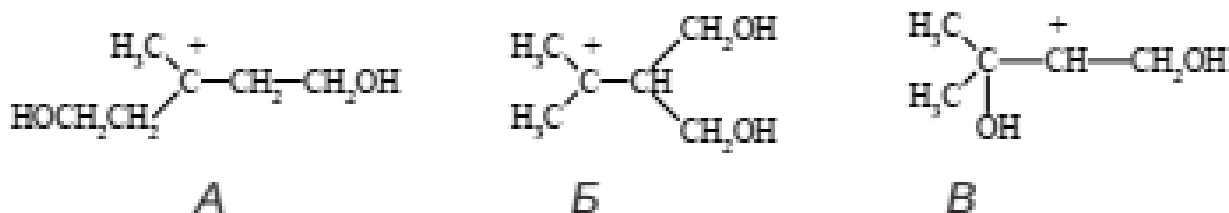


Рисунок 3 – Структуры реагентов

Дальнейшее рассмотрение химизма образования побочных продуктов удобно проиллюстрировать схемой, представленной на рисунке 4.

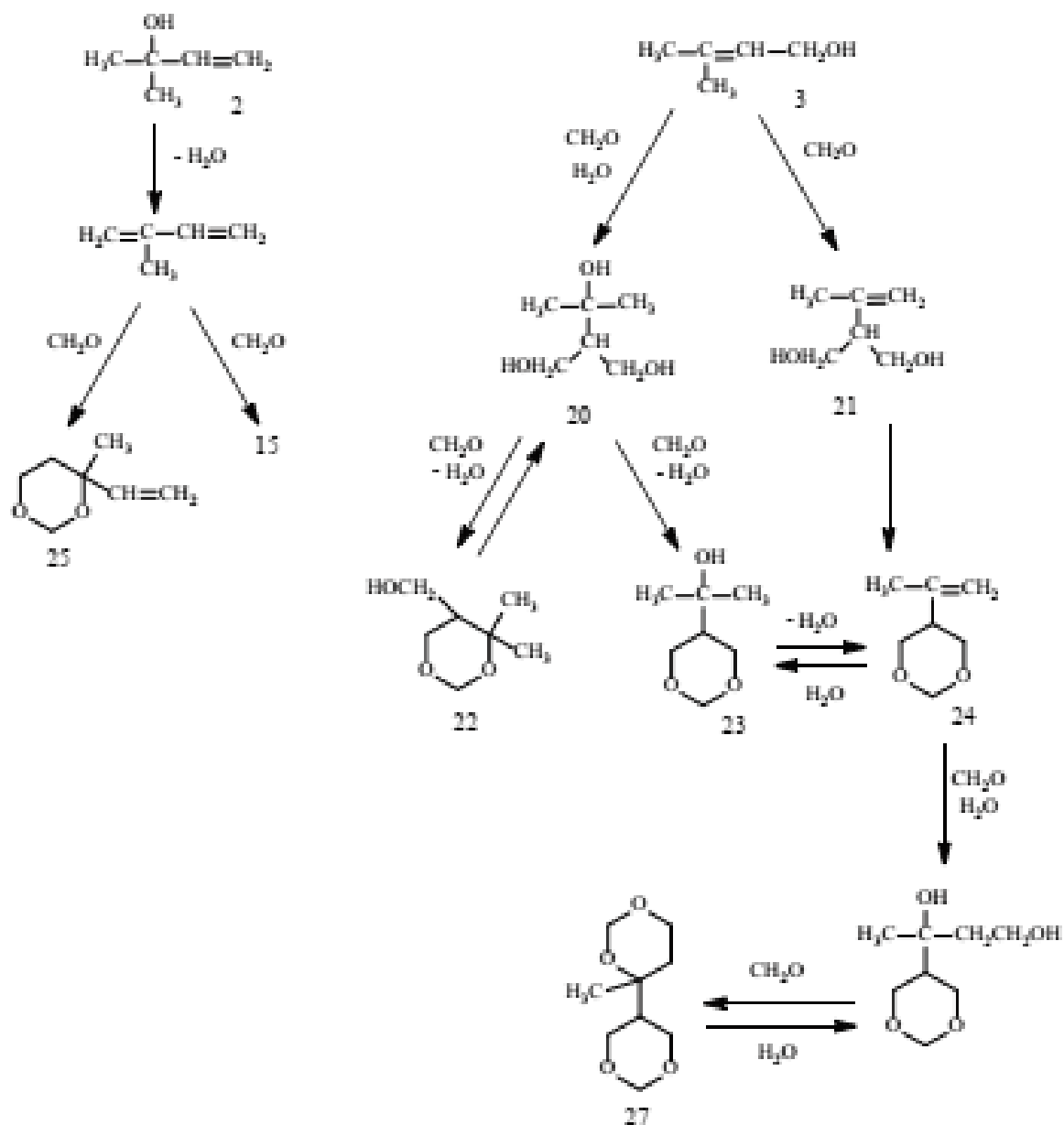


Рисунок 4- Химизм образования побочных продуктов синтеза 4,4-диметил-1,3-диоксана

«Соединения (14), (15) и (18) могут быть получены не только из гипотетических ненасыщенных гликолей (11), (12), (13), но и другим путем. Так, при дегидратации пиранового спирта (14) в соответствии с правилом Зайцева образуется 4-метил-5,6-дигидро- α -пиран (15). При ином направлении дегидратации спирта (14) получается 4-метилентетрагидропиран (18)» [30]:

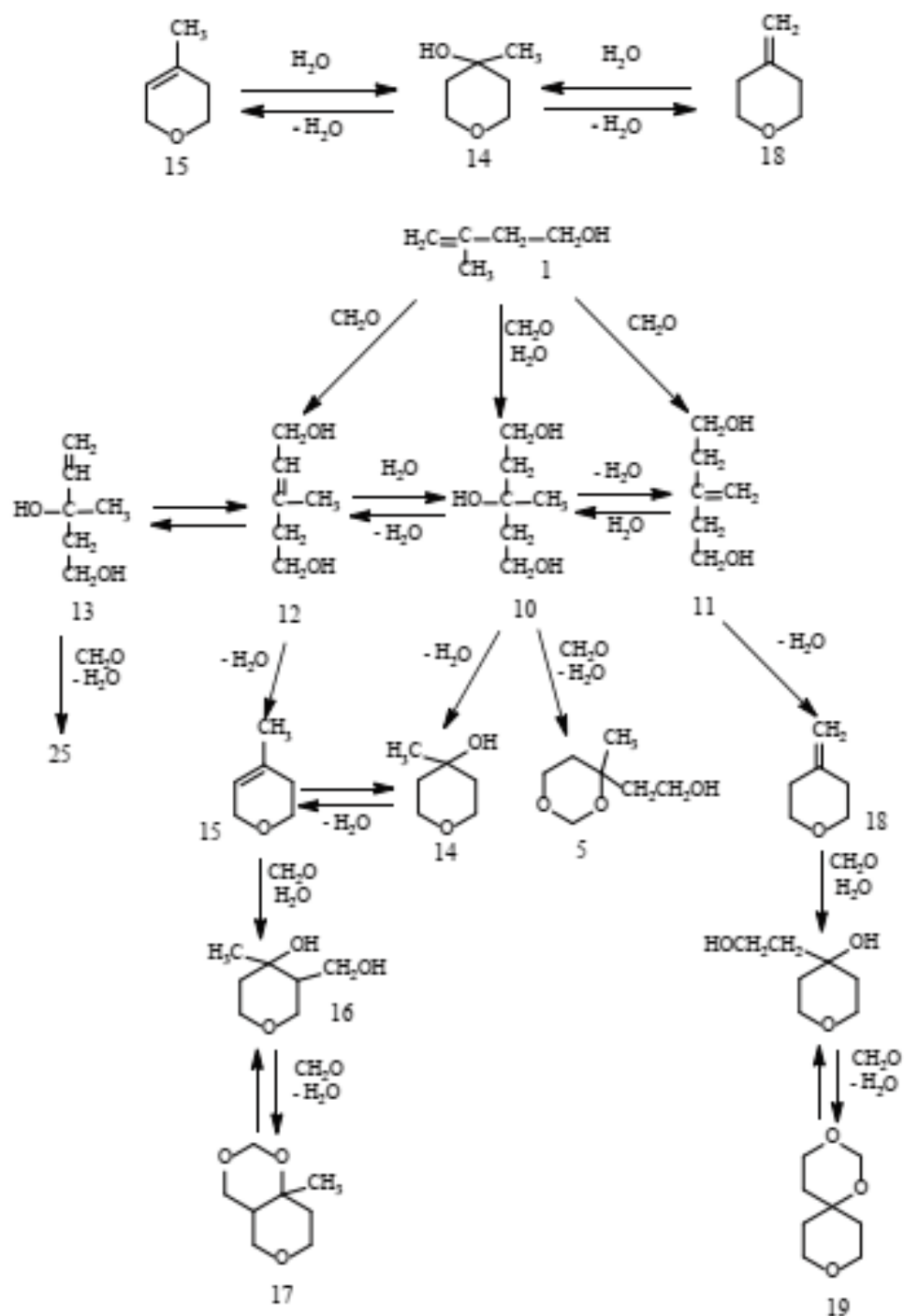


Рисунок 5 – Механизм стабилизации карбкатиона

«Соединение (15) можно рассматривать и как результат присоединения формальдегида к изопрену в положение 1,4, а 4-метил-4-винил-1,3-диоксан (25) может быть получен при присоединении 2 молей формальдегида по связи 1,2. Однако в условиях синтеза 4,4-диметил-1,3-диоксана изопрена образуется очень мало. Более вероятно, что основное количество (25)

получается не за счет превращений спирта (2) или (13), а при дегидратации (5)» [30]:

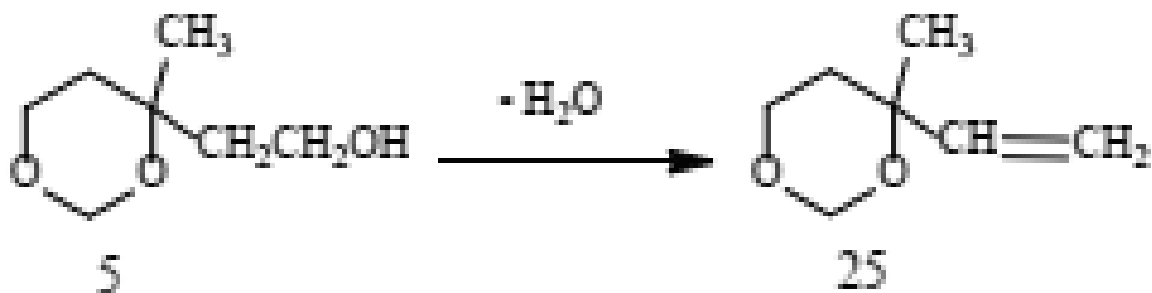


Рисунок 6 - Механизм дегидратации спирта

«Непредельные соединения (15), (18), (24) являются источником получения ряда ВПП с большим молекулярным весом. Вступая в конденсацию с формальдегидом, они через промежуточную стадию 1,3-гликолей, из которых удалось выделить 4-метил-4-окси-3-оксиметилтетрагидропиран (16), превращаются в соответствующие 1,3-диоксаны: 10-метил1,3,7-триоксапергидронафталин (метилпирандиоксан) (17), 1,3,9-триоксаспиро [5] ундекан (пиранилдиоксан) (19), 4-метил-4-(1,3-диоксан-5-ил)-1,3-диоксан (27).

Побочные реакции при синтезе 4,4-диметил-1,3-диоксана не исчерпываются превращениями, представленными на схеме 1. В составе продуктов реакции обнаружено также некоторое количество симметричных и асимметричных формалей первичных спиртов и простых эфиров. Доля этих веществ в общей сумме ВПП, как правило, не очень велика» [8].

Удалось выделить следующие продукты побочных реакций:

- формали диоксановых спиртов. Фракция, полученная при разгонке самых высококипящих побочных соединений, не растворимых в воде.
- формали, образованные метанолом. Метанол, содержащийся в исходном формалине или получившийся по реакции Канниццаро–Тищенко,

- простые эфиры в составе побочных продуктов. При синтезе 4,4-диметил-1,3-диоксана образуется в качестве побочных продуктов несколько простых эфиров.

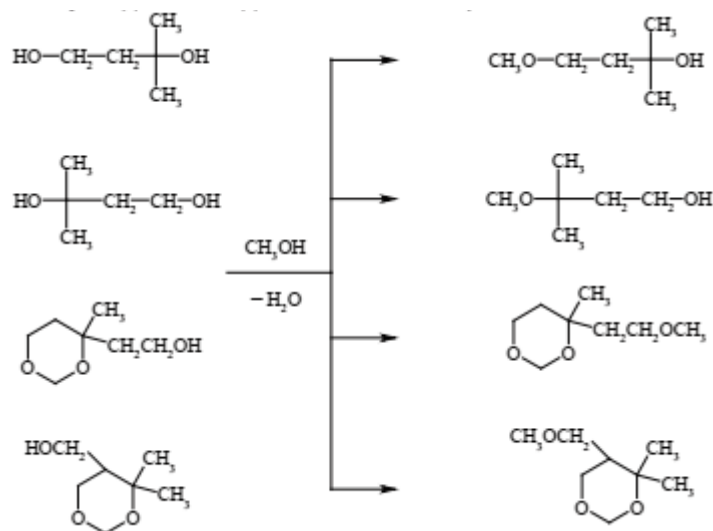


Рисунок 7 – Механизм образования основных высококипящих побочных продуктов

В результате вторичных превращений продуктов взаимодействия формальдегида с алкенами, содержащимися в углеводородном сырье, образуются соответствующие ВПП. Представленные схемы основаны на исследованиях данных по строению продуктов реакций, идентифицированных методами хромато-массспектрометрии, ГЖХ [5] и ранее – ЯМР спектроскопии [3,4].

Выводы по разделу:

- технологии получения изопрена многостадийны, отличаются высокими энергетическими затратами и высокой единичной мощностью производств.

- способ синтеза изопрена через разложение 4,4-диметилдиоксана-1,3 имеет широкое распространение

- побочные продукты имеют сложный состав

2 Технологическая часть

2.1 Получение высококипящего побочного продукта в синтезе 4,4-диметил-1,3-диоксана

Высококипящий побочный продукт получается при реализации технологии синтеза 4,4-диметил-1,3-диоксана путем взаимодействия изобутилена с формальдегидом. Данная технология реализуется в установке И-6/1-2 ООО «Тольяттикаучук». Она состоит из трех основных блоков:

Блок конденсации изобутилена с формальдегидом, включающий стадии:

- конденсации изобутилена с формальдегидом;
- отмывки масляного слоя реакционной массы от формальдегида и кислот;
- экстракции органических соединений из дистиллята колонны упарки циркулирующего водного слоя

Блок переработки масляного слоя, включающий стадии:

- выделения возвратной (отработанной) изобутан-изобутиленовой фракции;
- отгонки «широкой» фракции органических соединений из масляного слоя;
- ректификации диметилдиоксана;
- разделения высококипящих побочных продуктов

Блок переработки водного слоя, включающий стадии:

- обезметаноливания формалина, полученного в отделении И-16 установки И-3-13-16;
- укрепления обезметанолённого формалина;
- вакуумной упарки водного слоя реакционной массы;
- укрепления формальдегидной воды

2.1.1 Подготовка сырьевых продуктов

Щавелевая и ортофосфорная кислоты являются составляющими каталитической системы, используемой при синтезе ДМД. В технологический процесс щавелевая кислота вводится в виде водного раствора с концентрацией до 15 % масс. Раствор готовится в емкости 118/2

смешением с паровым конденсатом. Полученный раствор щавелевой кислоты из ёмкости № 118/2 насосом № 120/1,2 перекачивается в ёмкость № 98. Из ёмкости № 98 раствор щавелевой кислоты подается дозированно в линию всаса насоса № 4/1,2 или в кубовую часть колонны № 175/2 (№ 175/1). В качестве затворной жидкости на насосе № 120/1,2 используется конденсат. Ортофосфорная кислота является второй составляющей каталитической системы.

Формальдегидная шихта является смесью потоков:

- укрепленного обезметанолённого формалина (кубовой жидкости колонны № 175/1);
- упаренного рециркулирующего водного слоя синтеза ДМД (кубовой жидкости колонны № 175/2);
- растворов щавелевой и ортофосфорной кислот.

Приготовление формальдегидной шихты происходит при смешении этих потоков в линии всаса насоса № 4/1,2, подающего формальдегидную шихту в реакторы синтеза № 15а/1, № 15а/3, для этого:

- укрепленный обезметанолённый формалин из куба колонны № 175/1, с содержанием формальдегида 40-55 % масс., подается насосом № 183/1,2 в линию всаса насоса № 4/1,2.
- упаренный водный слой синтеза ДМД, содержащий продукты реакционной массы синтеза ДМД, щавелевую и ортофосфорную кислоты, из кубовой части колонны № 175/2 подается насосом № 183/3,4
- раствор щавелевой кислоты подаётся из ёмкости № 98 насосом № 120/1,2 в линию всаса насоса № 4/1,2 или в кубовую часть колонны № 175/2. Насос № 4/1,2 оснащен выносным холодильником, заполненным затворной жидкостью, которая циркулирует через двойное торцевое уплотнение насоса.

Извлечение растворенных углеводов – ДМД, ТМК, других органических соединений из дистиллята колонны № 175/2 после упарки рециркуляционного водного слоя для возврата их в зону синтеза ДМД – осуществляется методом экстракции. Экстракция проводится в экстракторе

№ 309/1, оснащенном ситчатыми тарелками, при давлении от 1,7 до 2,2 МПа. Экстрагентом для извлечения растворенных ДМД, ТМК и других соединений из дистиллята колонны № 175/2 служит изобутан-изобутиленовая фракция. Изобутан-изобутиленовая фракция из отделения Д-1а через трубное пространство теплообменника № 14/2 поступает в нижнюю часть экстрактора № 309/1.

В теплообменнике № 14/2 изобутан-изобутиленовая фракция подогревается до температуры 30-90 °С конденсатом, поступающим из межтрубного пространства реакторов синтеза ДМД. Дистиллят колонны № 175/2 насосом № 83/1,2 подается в верхнюю часть экстрактора № 309/1. Для увеличения площади контакта экстрагента с водной фазой, изобутан-изобутиленовая фракция подается в экстрактор № 309/1 через распределительное устройство, установленное в нижней части экстрактора № 309/1. Экстракт, состоящий из изобутана, изобутилена, триметилкарбинола, диметилдиоксана и других органических соединений, из экстрактора № 309/1 через теплообменник № 14/1 (№ 14/3) направляется в реактор синтеза ДМД № 15а/1 (15а/3).

Формальдегидный водный раствор (рафинат), содержащий формальдегид, метанол, триметилкарбинол, из экстрактора № 309/1 выводится в линию питания колонн № 210/2,3,4,

2.1.2 Синтез ДМД из изобутилена с формальдегидом

«Реакция конденсации изобутилена с формальдегидом (синтез диметилдиоксана) происходит при контакте двух взаимонерастворимых фаз: водной, содержащей формальдегид с каталитическими кислотами (формальдегидная шихта), и углеводородной, содержащей изобутилен в изобутане. Синтез ДМД проводится при температуре 90-100 °С, под давлением от 1,7 до 2,2 МПа, обеспечивающим жидкое состояние изобутилена и изобутана» [32]. Массовое соотношение изобутилена к формальдегиду при синтезе ДМД выдерживается в пределах 1,0-1,15. Реакция конденсации изобутилена с формальдегидом является

экзотермической, т.е. протекает с выделением тепла. Синтез ДМД осуществляется в двух реакторных блоках (РБ-1 и РБ-3), каждый из которых состоит из трех последовательно соединенных реакторов.

Реакторный блок РБ-1 состоит из реакторов № 15а/1, № 16/1(№ 16б/1), № 15а/2 (№ 15б/2). Реакторный блок РБ-3 состоит из реакторов № 15а/3, № 15/3, № 16/3. Движение реакционных продуктов происходит по прямоточной схеме. Формальдегидная шихта подается насосом № 4/1,2 через теплообменники № 19а/2 и № 19а/3 в нижнюю часть соответственно реактора № 15а/1 (№ 15а/3). Изобутилен поступает в реактор № 15а/1 в составе углеводородной фракции, состоящей из экстракта колонны № 309/1 и дистиллята колонны № 88/2 –«широкой» фракции органических соединений.

Конверсия исходного сырья – изобутилена для процесса синтеза ДМД не менее 70 %. Реакционная масса последовательно проходит реактора 15а/1, 16/1 15а/2 и далее направляется в емкость №16а через теплообменник 19/2. Второй поток реакционной массы выходит из реактора № 15а/3 в реактор №15/3, далее поступает в реактор № 16/3. После охлаждения в теплообменнике №19/3 подается в емкость №16а. В емкости № 16а происходит расслоение «продуктов на верхний масляный слой, содержащий углеводороды ДМД, ТМК (триметилкарбинол), другие органические соединения и нижний водный слой, который содержит не прореагировавший формальдегид, смесь кислот и растворённые в воде продукты реакций. Масляный слой из емкости № 16а за счет разности давлений поступает на узел отмывки масляного слоя от формальдегида и кислот в последовательно работающие отмывные колонны № 23, № 22 и в отмывную колонну № 309/2.

Водный слой из емкости № 16а выводится в отстойник № 15/1. В отстойнике № 15/1 дополнительно отстаивается масляный слой, унесенный с водным слоем» [11].

2.1.3 Отмывка масляного слоя реакционной массы от формальдегида и кислот

Отмывка масляного слоя реакционной массы синтеза диметилдиоксана от формальдегида и кислот (щавелевой, ортофосфорной) производится паровым конденсатом по противоточной схеме в двух блоках отмывки: последовательно работающих колоннах № 22, № 23 и в колонне № 309/2. Масляный слой самотеком за счёт разности давлений из емкости № 16а поступает в нижнюю часть колонны № 23 и нижнюю часть колонны № 309/2. Из колонны № 23 (№ 309/2) промывная вода после отмывки выводится в емкость № 1/3 установки И-9. После отмывки масляный слой из верхней части колонн № 22, № 309/2 поступает в отстойник № 15/2 для отстаивания от воды. Водная фаза из отстойника № 15/2, выводится также в емкость № 1/3 установки И-9. Масляный слой из отстойника № 15/2 самотёком (за счёт разности давлений) поступает в колонну № 29/2 для выделения возвратной изобутан-изобутиленовой фракции.

2.1.4 Вакуумная упарка водного слоя реакционной массы

Назначение узла упарки – вывод из процесса необходимого количества воды и возврат катализатора (каталитических кислот) в реакторы синтеза ДМД. Упарка водного слоя осуществляется в колонне № 175/2 под вакуумом. Водный слой состоит из:

- водного слоя реакционной массы отстойника № 15/1;
- промывной воды из отмывных колонн № 22, № 23, № 309/2;
- водной фазы отстойника № 15/2.

Перед поступлением в колонну № 175/2 смесь водных слоев проходит стадию дегазации под атмосферным давлением в емкости № 1/3 установки И-9. Дегазация (выделение растворённых углеводородов С4 из водного слоя реакционной массы) происходит в результате резкого снижения давления в ёмкости № 1/3 с 1,0-1,2 МПа до атмосферного. Газовая фаза из ёмкости № 1/3 в установке И-9, после выделения из неё унесённых в результате дегазации

метанола и формальдегида, стравливается в установку БК-3. При остановке установки БК-3 сброс отдувок производится на факел.

После дегазации водный слой, содержащий формальдегид, щавелевую (хлорную) и ортофосфорную кислоты, ДМД, ТМК, метанол, метилаль, насосом № 406/1,2 из установки И-9 поступает в колонну № 175/2 для упарки под вакуумом. Нагретая до 75-95 °С циркулирующая кубовая жидкость поступает в колонну № 175/2 через сужающееся отверстие по касательному вводу. За счет этого достигается эффект дросселирования и увеличивается эффективность испарения. Пары, выходящие с верха колонны № 175/2, конденсируются в трех параллельно работающих дефлегматорах № 177/1,2,5, охлаждаемых обратной водой. Несконденсированные пары из дефлегматоров № 177/1,2,5 поступают в конденсатор № 216/3, в трубное пространство которого подается речная вода. Дефлегматоры № 177/1,2,5 и № 216/3 работают последовательно. Для улавливания паров формальдегида и метанола не сконденсированные пары из дефлегматора № 216/3 поступают в нижнюю часть скруббера № 180/2, в верхнюю часть которого в качестве абсорбента насосом № 181/1,2 подается дистиллят из емкости № 178/1. Дистиллят, подаваемый в скруббер № 180/2, предварительно охлаждается в холодильнике № 182/2 речной водой. Дистиллят из скруббера № 180/2 сливается в емкость № 178/1.

2.1.5 Выделение возвратной (отработанной) изобутан-изобутиленовой фракции

Масляный слой из отстойника № 15/2 самотеком (за счет разности давлений) поступает в колонну № 29/2 для отгонки изобутана, изобутилена и других лёгких углеводородов. Предварительно масляный слой подогревается в теплообменнике № 28, в трубное пространство которого подается фузельная вода (кубовая жидкость колонн № 210) после теплообменников № 216/1,4,5. Фузельная вода после теплообменника № 28 подается в теплообменники № 217/1 (№ 217/3, № 217/4) узла колонн № 210/2 (№ 210/3, № 210/4). После подогрева в теплообменнике № 28 масляный слой поступает

на 24 тарелку колонны № 29/2 для отгонки изобутана, изобутилена и других лёгких углеводородов. Имеется возможность подавать масляный слой помимо теплообменника № 28. Для стабилизации технологического режима колонны № 29/2 предусмотрена дополнительная линия подачи питания на 11 тарелку. При работе установки экстракции метанольной фракции колонны № 146 (узел колонны № 20/2), в линию питания предусмотрена подача экстракта, состоящего из углеводородов С₄, ТМК, ДМД. Обогрев колонны № 29/2 осуществляется через выносной кипятильник № 30/1,2. Часть дистиллята подается в виде флегмы на орошение колонны № 29/2, а избыток подается насосом № 33/3,4,5 в отделение Д-1а ТСЦ, как возвратная изобутан-изобутиленовая фракция. Флегмовое число в колонне № 29/2 выдерживается в пределах 0,4-1,2.

Влажный углеводородный слой из нижней части емкости № 93, отводится в отстойник № 15/2 узла синтеза ДМД, или в качестве экстрагента подаётся на установку экстракции «органики» из метанольной фракции колонны № 146 (колонна № 20/2). Имеется возможность осуществлять подачу дистиллята из ёмкости № 32 насосом № 33/3,4,5 на флегму в колонну № 29/2 и в отделение Д-1а, помимо ёмкости № 93. В этом случае узел экстракции не работает. Кубовая жидкость колонны № 29/2 самотеком, за счет разности давлений, подается на тарелку № 18 ректификационной колонны № 88/2. В колонне № 88/2 отгоняется «широкая» фракция легких органических продуктов, состоящая из изобутана, изобутилена, метилаля, метанола, триметилкарбинола (ТМК). Пары с верха колонны № 88/2 конденсируются в дефлегматоре № 31/2, в трубное пространство которого подается обратная вода. Дистиллят («широкая» фракция органических соединений) из дефлегматора № 31/2 сливается в емкость № 27, откуда насосом № 6/3,4 подается в виде флегмы в колонну № 88/2. Балансовое количество дистиллята из емкости № 27 («широкая» фракция ТМК) через теплообменники № 14/1,3 подается насосом № 6/3,4 на синтез ДМД в реакторы № 15а/1 и 15а/3. Органические соединения «широкой» фракции

способствуют экстракции тяжелых высококипящих побочных продуктов (ВПП) из водного слоя реакционной массы. Кубовая жидкость колонны № 88/2, содержащая ДМД, ВПП, ТМК и другие органические продукты, самотеком, за счет разности давлений, подаётся в колонну № 64/1,2 для выделения ДМД-ректификата.

2.1.6 Ректификация диметилдиоксана

Выделение фракции ДМД-ректификата осуществляется методом ректификации в колонне № 64/1 (64/2) под вакуумом. Кубовая жидкость колонны № 88/2 поступает на 22 (26, 30) тарелку колонны № 64/1, или на 22 (30) тарелку колонны № 64/2. Пары с верха колонны № 64/1 (№ 64/2) конденсируются в двух параллельно работающих дефлегматорах № 66/1,2 (№ 107/1,2), в трубное пространство которых подается обратная вода. Пары, не сконденсированные в дефлегматорах № 66/1,2 (№ 107/1,2), поступают в конденсатор № 67 (№ 108), охлаждаемый рассолом с температурой 0 °С. Дистиллят (ДМД-ректификат) из дефлегматоров № 66/1,2 (№ 107/1,2) и конденсатора № 67 (№ 108) сливается в емкость № 68, откуда насосом № 74/3,4 подается в качестве флегмы в колонну № 64/1 (№ 64/2), а балансовый избыток ДМД-ректификата отводится в емкости отделения И-7. Флегмовое число в колонне выдерживается в пределах от 0,25 до 1,2. Кубовая жидкость колонны № 64/1 (№ 64/2) насосом № 74/1,2 подается в колонну № 75/2 для выделения флотореагента-оксаля или отделение И-7 для временного хранения.

2.1.7 Разделение высококипящих побочных продуктов

Разгонка высококипящих побочных продуктов – кубовой жидкости колонны № 64/1,2 на фракции – оксаль и оксанол, производится методом ректификации в колоннах № 75/2 и № 75/1 под вакуумом. Кубовая жидкость колонны № 64/1,2 подается насосом № 74/1,2 по двум вводам на 13 и 20 тарелки колонны № 75/2. Пары, отбираемые с верха колонны № 75/2, конденсируются в дефлегматоре № 179, охлаждаемом обратной водой, которая подаётся в трубное пространство дефлегматора № 179.

Пары, несконденсированные в дефлегматоре № 179, поступают в конденсатор № 179а, который охлаждается рассолом с температурой 0 °С. Несконденсированные газы из конденсатора № 179а отводятся трехступенчатой парозежекторной установкой ПЭУ-121, за счет чего создается вакуум в колонне № 75/2. Дистиллят (легкая фракция ВПП) из дефлегматора № 179 и конденсатора № 179а сливается в емкость № 95, откуда насосом № 96/1,2, через теплообменник № 81/1, подается в виде флегмы в колонну № 75/2. Кубовая жидкость колонны № 75/2 – оксаль, насосом № 99/1,2 подается в емкость № 17/1,2 или емкость № 3а/2 отделения И-7.

Выделение из легкой фракции ВПП фракции диоксановых спиртов – оксанола производится методом ректификации под вакуумом в колонне № 75/1. Легкая фракция ВПП подается насосом № 96/1,2 на 14, 18, 21 тарелки колонны № 75/1. Обогрев колонны № 75/1 осуществляется через выносной кипятильник № 76/1, в межтрубное пространство которого подается пар давления 1,6 МПа. Дистиллят из дефлегматора № 77/1 сливается в емкость № 78/1, откуда насосом № 39а/1,2 через теплообменник № 81/2, обогреваемый вторичным паром давления 2,5-3,0 кгс/см², в качестве флегмы подается в колонну № 75/1. Конденсат из теплообменника № 81/2, через конденсатоотводчика выводится в емкость № 127. Флегмовое число в колонне № 75/1 выдерживается не менее 0,5. Кубовая жидкость колонны № 75/1 – оксанол, с температурой вспышки не менее 120 °С, насосом № 98а/1,2 подается в емкость № 3а/3 отделения И-7. Расход оксанола в емкость № 3а/3 отделения И-7.

2.1.8 Укрепление формальдегидной воды

Формальдегидная вода с содержанием формальдегида в пределах от 5,0 до 8,0 % масс. состоит из водных растворов формальдегида. Укрепление формальдегидной воды осуществляется в ректификационных колоннах № 210/2,3,4.

Кубовая жидкость (формальдегидная вода) колонны № 33/1,2 установки И-9 и дистиллят колонны (формальдегидная вода) № 175/1 поступают в емкость № 93а, откуда насосом № 94/3,4,5 формальдегидная вода через работающие последовательно теплообменники № 216/1, и № 216/2 по колонне № 210/2, № 216/4 и № 216а/4 по колонне № 210/3, № 216/5 и № 216/6 по колонне № 210/4 подается. В теплообменнике № 216х формальдегидная вода (питание колонны № 210) подогревается за счет тепла кубовой жидкости колонны № 210/2 (№ 210/3,4), подаваемой в трубное пространство теплообменника. Рафинат из экстрактора № 309/1 подается в линию нагнетания насосов № 94/3,4,5. Для нейтрализации кислот, содержащихся в формальдегидной воде экстрактора № 309/1, в линию всаса насосов № 94/3,4,5 из емкости № 160 насосом № 161 подается 18-20 % раствор натриевой щелочи.

Дистиллят (формальдегидная вода) из дефлегматоров № 212/1а, № 212/1б насосом № 215/1,2 подается в виде флегмы на верхнюю тарелку колонны № 210/2 предварительно охлаждаясь в холодильнике № 213/1, в трубное пространство которого подается обратная вода. Дистиллят (формальдегидная вода) из дефлегматоров № 212/4,5 поступает в колонну № 210/3 в виде флегмы самотеком. Дистиллят (формальдегидная вода) из дефлегматоров № 212/2, № 212/3 и № 212а/3 поступает во флегмовую емкость № 219/4, откуда насосом № 215/3,4,4а подается на верхнюю тарелку колонны № 210/4 в виде флегмы, предварительно охлаждаясь в холодильнике № 213/4.

Несконденсированные пары с содержанием формальдегида от 20 до 45 % из дефлегматора № 212/1б (№ 212/5, № 212/3а) выводятся в межтрубное пространство кипятильника № 147/2 или в кубовую часть колонны № 146. Кубовая жидкость колонны № 210/2 (210/3,210/4) – фузельная вода, поступает на установку нейтрализации и очистки промышленных сточных вод Энергопроизводства.

2.1.9 Обезметаноливание формалина

Процесс обезметаноливания формалина осуществляется на двух узлах: в колонне № 146 и колонне № 502. В колонне № 146 производится обезметаноливание конденсата формальдегидных паров, поступающих с узлов колонн № 210/2,3,4, а также части метанольного формалина, поступающего из установки И-16 (основная часть метанольного формалина поступает в колонну № 502). Метанольный формалин из емкости № 21/2,3 насосом № 22/3,4 отделения И-16 подается на 28 тарелку ректификационной колонны № 146. Формальдегидный конденсат из кипятильника № 147/2 колонн № 210/2,3,4, поступает в сборник конденсата № 147a/2, откуда отводится в линию подачи метанольного формалина в колонну № 146. Несконденсированные в кипятильнике формальдегидные пары из сборника конденсата № 147a/2 поступают на 10 тарелку колонны № 146. Имеется также возможность подачи на 10 тарелку колонны № 146 несконденсированных формальдегидных паров из сборника конденсата № 503a/1 узла обезметаноливания формалина в колонне № 502. Пары, отгоняемые с верха колонны № 146, поступают в параллельно работающие дефлегматоры № 148/3,4,5, в трубное пространство которых подается обратная вода. Дистиллят из дефлегматоров стекает в емкость № 91, откуда насосом № 92/1,2 подается в виде флегмы на орошение колонны № 146, а избыточное количество подается на узел экстракции для извлечения органических соединений (ТМК, ДМД), или в емкость № 21/1 отделения И-16, как метанол-возврат. Флегмовое число выдерживается не менее 7,0. Обезметанолённый формалин (кубовая жидкость колонны № 146) через холодильники № 154 и № 87, охлаждаемые обратной водой, насосом № 145/1,2 подается в отделение И-16 (емкость № 21/5 или № 21/4). Несконденсированные формальдегидные пары из дефлегматоров № 148/3,4,5 и емкости № 91 поступают в нижнюю часть скруббера № 88/1 для улавливания формальдегида, метанола, триметилкарбинола и других органических продуктов, растворенных в воде. В нижнюю часть скруббера

№ 88/1 также поступают пары, содержащие формальдегид, метанол, из конденсатора № 77/3 узла парозжекторных установок и несконденсированные пары из дефлегматоров № 504/1,2. Поглощение формальдегида, метанола и других органических соединений в скруббере № 88/1 производится за счет обильного орошения поступающих газов циркулирующим абсорбентом. В качестве абсорбента используется паровой конденсат, который через холодильник № 159/4, охлаждаемый рассолом с температурой 0 °С, насосом № 152/1,2,3 подается в верхнюю часть скруббера № 88/1. Насыщенный формальдегидом и метанолом конденсат из нижней части скруббера № 88/1 через холодильники № 222, № 149, охлаждаемые оборотной водой, насосом № 143/1,2 подается в скруббер № 88/1

2.1.10 Экстракция «органики» из метанольной фракции колонны обезметаноливания

Узел предназначен для извлечения органических соединений (ТМК, ДМД) из дистиллята колонны № 146 (метанольная фракция) методом экстракции возвратной изобутан-изобутиленовой фракцией. Узел экстракции включает экстракционную колонну, насос и теплообменник. Метанольная фракция от насосов №92 поступает в теплообменник № 92а для охлаждения оборотной водой до температуры от 40 до 45оС и далее подается в среднюю часть колонны № 20/2. Охлажденная метанольная фракция из теплообменника № 92а поступает в среднюю часть колонны № 20/2; в нижнюю часть колонны № 20/2 подается возвратная изобутан-изобутиленовая фракция (дистиллят колонны № 29/2 из емкости № 93), служащая экстрагентом. Проходя снизу-вверх через слой насадки (кольца «Рашига») колонны № 20/2 изобутиленовая фракция экстрагирует из метанольной фракции «органику» - ТМК и ДМД. Для улучшения отмывки экстракта от метанола и формальдегида в верхнюю часть колонны № 20/2 подается паровой конденсат от насоса № 152, предварительно охлажденный в теплообменнике № 5а. Метанольно-водный слой из нижней части колонны № 20/2 выводится в ёмкость № 21/1 отделения И-16.

2.1.11 Укрепление обезметаноленного формалина

Укрепление обезметаноленного формалина осуществляется в колонне № 175/1 под вакуумом. Вакуумная упарка обезметаноленного формалина позволяет вывести из процесса необходимое количество воды и метанола из обезметаноленного формалина. Обезметаноленный формалин подается в колонну № 175/1 из емкости № 21/5 насосом № 22/2,5,6 отделения И-16. Обезметаноленный формалин, из кипятильника № 176/1, нагретый до температуры 45 - 65°C, поступает в колонну № 175/1 через сужающееся отверстие по касательному вводу, за счёт чего достигается эффект дросселирования и увеличивается площадь испарения. При дросселировании под вакуумом происходит интенсивное испарение воды и метанола из циркулирующей жидкости. Пары, отгоняемые с верха колонны № 175/1 (вода, метанол, формальдегид), поступают в параллельно работающие конденсаторы № 177/3,4, в трубное пространство которых подается прямая обратная вода. Дистиллят из конденсаторов № 177/3,4 сливается в емкость № 178/2. Несконденсированные пары из конденсаторов № 177/3,4, для более полного извлечения формальдегида и метанола поступают в нижнюю часть скруббера № 180/1, на орошение которого насосом № 181/3,4 подается в качестве абсорбента дистиллят из емкости № 178/2, предварительно охлаждённый в холодильнике № 182/1, в трубное пространство которого подается речная вода. Дистиллят из скруббера № 180/1 стекает в емкость № 178/2. Кубовая жидкость колонны № 175/1 насосом № 183/1,2 в колонны № 175/1 подаётся в линию всаса насоса № 4/1,2, как одна из составляющих формальдегидной шихты.

2.1.12 Разложение высококипящего побочного продукта

Выделенная на установке И-6/1-2 фракция высококипящих побочных продуктов направляется на разделение в установке И-7 и дальнейшую переработку в установку И-8. Там в реакторе №63/I,II на катализаторе К-15 в присутствии перегретого пара происходит термokatалитическое разложение ВПП. Процесс разложения ВПП состоит из двух чередующихся циклов:

цикла контактирования и цикла регенерации. Цикл контактирования длится $5\div 8$ часов, цикл регенерации катализатора К-15 до полного выжига кокса $5\div 8$ часов.

Необходимое тепло для реакции разложения ВПП обеспечивает перегретый пар, который поступает из общего коллектора отдельно на каждый реактор №63, и при помощи шиберных заслонок распределяется соответственно на первую и вторую секции реактора. Температура контактирования (над слоем) выдерживается в пределах $430\div 450^{\circ}\text{C}$. Количество подаваемого пара необходимое для разложения ВПП, выдерживается в соотношении $1:3\div 5,5$ (массовые части) и периодически определяется по результатам анализа.

Регенерация проводится в токе смеси острого и перегретого пара с воздухом при температуре $400\div 550^{\circ}\text{C}$. Контактный газ после реактора №63/I, II направляется в общецеховой коллектор контактного газа и далее на установку И-9. Воздух на регенерацию катализатора подаётся воздухомнагнетателем № 20/1,2. Газы регенерации из реактора №63/I,II поступают в общецеховой коллектор газов регенерации и далее на эжектор дымовых газов пароперегревательных печей 8/I,II.

По окончании срока пробега катализатора производится выгрузка катализатора из реакторов разложения ВПП в бункер № 107 и загружается свежий катализатор.

Таким образом можно заключить, что существующая технология переработки высококипящего побочного продукта многостадийна, требует значительных энергозатрат и не является эффективной.

2.2 Выбор способа переработки побочных продуктов

Для переработки побочных продуктов разложения диметилдиоксана промышленно освоены ряд технологий. Можно выделить две концепции: разложение с получением сырьевых компонентов и целевого

продукта(изопрена) и переработка высококипящих побочных продуктов в вещества, не участвующие в основном производственном цикле.

Так в ряде патентов [15-20] описаны схожие «способы разложения фракции высококипящих побочных продуктов с получением изопрена, изобутилена и формальдегида. Суть их заключается в переработке метилгидропирана и/или побочных продуктов синтеза изопрена из изобутилена и формальдегида путем термокаталитического разложения их над алюмосиликатсодержащим катализатором с предварительным нагревом (или без него) исходного сырья в присутствии водяного пара с последующей конденсацией полученного контактного газа с образованием водного и масляного слоев. Далее выделением из указанных слоев продуктов реакции: изопрена, изобутилена и формальдегида. При этом способ характеризуется тем, что в контактный газ добавляют при температуре 35-90°C изопреновую фракцию, содержащую 3-25 масс.%, димеров изобутилена при массовом соотношении изопреновая фракция:контактный газ, равном (0,02-0,15):1. Использование настоящего способа позволяет, не снижая селективности процесса и не повышая коксоотложения на катализаторе, значительно улучшить качество сточных вод процесса и уменьшить потери целевых продуктов»[10].

Некоторые способы [15] предполагают изменение технологии основного процесса в сочетании с переработкой побочных продуктов. «Для расщепления используют общую фракцию ВПП, полученную на стадии синтеза ДМД с рециркуляцией водного слоя, либо легкую фракцию ВПП, выделенную из общей фракции ВПП и содержащую в основном диоксановые спирты, либо пирановую фракцию, из которой предварительно выделена фракция гексадиенов с температурой кипения 40-85°C, либо смесь ВПП и пирановой фракции. К числу недостатков данного способа переработки побочных продуктов следует также отнести небольшую глубину конверсии тяжелого остатка - 75%, повышенное коксоотложение и небольшой СВПП.

Известен также способ переработки побочных продуктов производства изопрена - фракции МДГП, выделяемой из катализата процесса разложения ДМД на кальцийборфосфатсодержащих катализаторах с предварительной отгонкой из нее продуктов с температурой кипения до 80°C, либо фракции ВПП, полученных на первой стадии синтеза изопрена из изобутилена и формальдегида с рециркуляцией водного слоя, либо МДГП в смеси с ВПП, на алюмосиликатсодержащих катализаторах «К-84» или «К-97» (состав которых приведен выше) в интервале температур 400-480°C в присутствии водяного пара при постоянной температуре контактирования и объемной скорости подачи сырья с предварительным разбавлением сырья и нагреванием его до подачи в зону контактирования до температуры 400-550°C.

К числу недостатков данного изобретения следует отнести повышенное коксоотложение, небольшую величину конверсии сырья и тяжелого остатка, а также небольшую глубину конверсии неидентифицированных продуктов - «х»-ов и, как следствие всего этого, небольшой СВПП» [12].

«С целью дальнейшего повышения селективности процесса (СВПП), увеличения конверсии сырья и тяжелого остатка, а также глубины переработки формальдегидсодержащих продуктов - в частности ДМД - осуществлять в интервале температур 400-480°C в присутствии водяного пара на алюмосиликатсодержащем катализаторе с предварительным нагревом до температуры 400-550°C в присутствии водяного пара при проведении процесса при начальной температуре на 5-40°C ниже и конечной температуре на 5-40°C выше средней температуры контактирования при постепенном повышении температуры от начальной до конечной по симбатной зависимости и при постоянном снижении объемной скорости подачи сырья в начале контактирования на 3-15% выше, а в конце контактирования на 3-15% ниже среднецикловой объемной скорости подачи сырья по адиабатной зависимости.

В качестве побочных продуктов используют либо фракцию МДГП, образующуюся при жидкофазном взаимодействии изобутилена и формальдегида или формальдегидсодержащих продуктов, в частности ДМД и ТМК и (или) изобутилена, либо фракцию ВПП, образующуюся при синтезе ДМД, либо их смесь. В качестве фракции ВПП может быть использована либо общая фракция ВПП, либо ее легкая часть, полученная путем разгонки и состоящая в основном из диоксановых спиртов. Фракцию ВПП добавляют (впрыскивают) в испаренную в присутствии водяного пара фракцию МДГП перед стадией перегрева до температуры 400-550°C.

Существенными отличительными признаками предлагаемого способа являются проведение процесса при начальной температуре контактирования на 5-40°C ниже и конечной температуре на 5-40°C выше средней температуры контактирования при постепенном повышении температуры от начальной до конечной и при постоянном снижении объемной скорости подачи сырья вначале контактирования на 3-15% выше, а в конце контактирования на 3-15% ниже среднецикловой объемной скорости подачи сырья» [13]. Иной подход к процессу переработки предполагает синтез новых продуктов. «Так существует способ модификации высококипящих побочных продуктов, образующихся при получении 4,4-диметил-1,3-диоксана конденсацией изобутилена с формальдегидом в производстве изопрена и/или 4-метил-4 гидроксипропил-1,3-диоксана, путем обработки их модифицирующим агентом, отличающийся тем, что в качестве модифицирующего агента используют, по крайней мере, одно вещество, выбранное из группы, включающей циклический ангидрид (предпочтительно малеиновый ангидрид, фталевый ангидрид, фосфорный ангидрид, янтарный ангидрид, отходы производства фталевого ангидрида) или циклический амид (предпочтительно капролактамы, бутиролактамы) при массовом соотношении спирт (или смесь спиртов с эфирами и формальдегидами): модифицирующий агент 0,56-400:1, обработку проводят при температуре 100-180°C в течение 2-6 ч.

Полученный продукт может быть применен в качестве пластификатора поливинилхлоридных композиций» [21].

«Известен способ получения борсодержащих эфиров из высококипящих побочных продуктов синтеза 4,4-диметилдиоксана-1,3 путем их взаимодействия с водным раствором борной кислоты при 140 - 160°C и давлении 4 - 6 атм в присутствии 0,05 - 0,1 масс.% щавелевой, муравьиной или фосфорной кислоты с предварительным разбавлением исходных высококипящих продуктов водой при соотношении 1 : (1 - 1,5) и нагреванием полученного водного раствора при 180 - 190°C в течение 1,5 - 2,0 ч. Способ позволяет увеличить выход формальдегида, образующегося в ходе реакции, и одновременно повысить содержание бора в целевых эфирах. Данный способ предполагает использование фракции высококипящих побочных продуктов без предварительной обработки» [22]. Его и выберем в качестве основы для разработки технологии.

«Борные эфиры многоатомных спиртов обладают целым комплексом ценных технических свойств (высокая термостойкость, достаточно высокая вязкость, прозрачность, наличие биоцидной и антикоррозионной активности и т.п.). Однако широкому распространению этих соединений в промышленной практике препятствует их низкая гидролитическая стойкость. Абсолютное большинство эфиров при соприкосновении с влагой распадаются на исходные компоненты, а борная кислота при этом выпадает в осадок» [21-25]. Борсодержащие эфиры могут быть использованы в качестве антисептиков для защиты древесины от воздействия древоразрушающих грибов и насекомых благодаря своей биологической активности. При этом могут использоваться смеси различного состава так как биологическая активность, а также характерные физические свойства характерны для широкого класса веществ, получаемых в результате применения технологии. То есть процесс получения целевого продукта толерантен к изменениям состава потребляемого сырья, что является несомненным преимуществом.

2.3 Технологическая схема предлагаемого технического решения

Общий расход фракции высококипящих побочных продуктов по регламентным данным составляет 11300кг/ч. Этот объем доступен для переработки. Технологию синтеза борсодержащих эфиров предлагается осуществить при помощи периодически действующего реактора. Из расчета производительности 1000кг. Такой формат удобен для последующего масштабирования, при освоении рынка сбыта. С целью улучшения качества борных антисептиков на базе эфиров многоатомных спиртов, а именно повышения гидролитической стойкости и одновременно повышения их биологической активности, предлагается процесс получения этих соединений проводить следующим образом. Фракция высококипящего побочного продукта без дополнительной обработки из установки И-6/1-2 направляется в реактор Р-2, где смешивается с водой в соотношении от 1:1. Происходит перемешивание. Далее полученную эмульсию нагревают, при продолжающемся перемешивании до 180°C. Процесс длится 1,5 часа. Реактор снабжен мешалкой с циркуляционным контуром высокотемпературного теплоносителя, который может нагреваться за счет тепла пара в теплообменнике Т-2 или же охлаждаться обратной водой в том же теплообменнике. Контур снабжен циркуляционным насосом Н-3 для увеличения интенсивности процесса теплообмена. Реактор также оборудован якорной мешалкой. После полуторачасовой выдержки реакционную массу температуру снижают до 100°C.

В аппарате Р-1 готовится одиннадцатипроцентный водный раствор борной кислоты. В него также добавляют 0,01% по массе щавелевой кислоты. Введение сухих компонентов осуществляется при помощи Растаривателя мешков РМ-1 и связанного с ним бункера сыпучих компонентов Е-1. Растариватель представляет из себя камеру, обеспечивающую препятствование распространению сухих сыпучих материалов в окружающую воздушную среду. Из емкости бункера

осуществляется дозировка сырьевого компонента в емкость для приготовления раствора. Готовый раствор требуется нагреть до температуры кипения порядка 100°C. Для этого аппарат оснащен рубашкой с циркуляционным контуром высокотемпературного теплоносителя. Теплоноситель нагревается в теплообменнике Т-1, циркуляция осуществляется насосом Н-1. Тепло теплоносителю передается паром. Нагретый до температуры кипения раствор направляется в реактор Р-2.

Далее растворы перемешиваются и нагреваются до температуры 150 в реакторе Р-2. В реактор подается азот пока давление не станет равным 5 ати. Из смеси отгоняется формальдегид и вода. Весь процесс на этой стадии длится 1 час. Пары формальдегида и воды в смеси с азотом отгоняются через охладитель Т-3 в емкость Е-2. Требуемое разряжение создается вакуум-насосом ВН-1 или эжектором Э-1. Паровая фаза из емкости Е-2 уходит на утилизацию. Жидкая фаза (раствор формальдегида) при помощи насоса Н-4 направляется на хранение или переработку в основной процесс существующую установку И-6. Раствор формальдегида может не подвергаться дополнительной обработки и является сырьем для получения 4,4-диметил-1,3-диоксана. Это является еще одним преимуществом данной технологии

Остаток перегонки в реакторе Р-2 представляет собой смесь водорастворимых и стойких к гидролизу борных эфиров многоатомных спиртов. Строение основных продуктов представлено на рисунке 8.

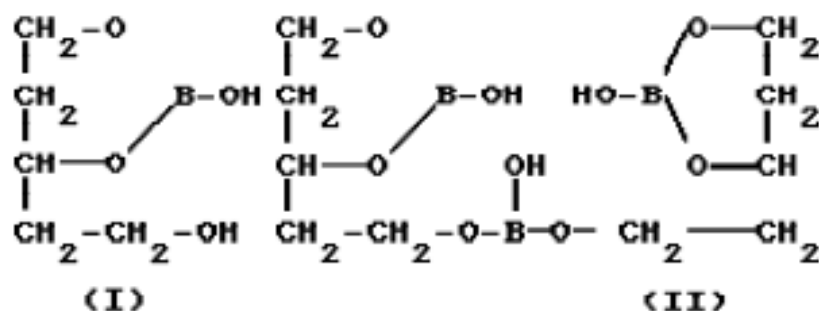
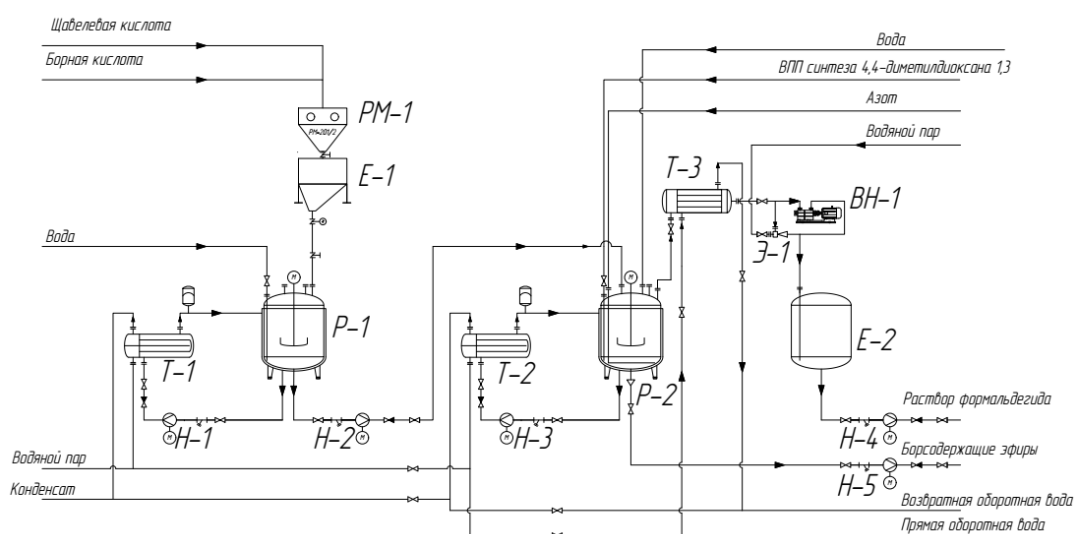


Рисунок 8 – Строение борсодержащих эфиров

Полученный в кубе продукт представляет собой подвижную вязкую жидкость красно-коричневого цвета, содержащую 2-4% бора, хорошо растворимую в воде, ацетоне, 1,4-диоксане, и в большинстве прочих растворителей, плохо растворимую в циклогексане и практически не растворимую в гексане и других парафинах.



Основные физико-химические свойства продукта представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Усредненные характеристики антисептического раствора

Наименование характеристики	Значение
Содержание воды, % масс	20
Содержание бора, % масс	3
Плотность при 20°C, г/см ³	1,146
Температура вспышки(открытый тигль), °C	145
Температура самовоспламенения, °C	336
Кислотное число, мг КОН/г	52,5
Поверхностное натяжение, дин/см ³	37,2
Температура замерзания, °C	-20

Водные растворы борсодержащих эфиров, концентрацией 10-30%, проявляют стабильность при хранении, подтверждаемую испытаниями по ГОСТ 6243-75. Начало их кипения 100°C. В начальный момент отгоняется вода. Раствор выкипает при температуре 234°C. «Остаток вспенивается и осмоляется. Раствор является эффективным антисептическим и инсектицидным действием для защиты древесины от дереворазрушающих грибов и термитов. При нанесении на древесину не оставляет масляных пятен, не окрашивает древесину, после его нанесения древесина может быть обработана лаками, красками. Борсодержащий антисептик обладает достаточно высокой фунгистатической и фунгицидной активностью в отношении многих грибов и одновременно является весьма эффективным инсектицидом. Так, препарат обнаруживает токсичность по отношению самого распространенного дереворазрушающего гриба *Coniophora cerebella* (испытания по ГОСТ 16712-71, и большой группы плесневых грибов (испытания по ГОСТ 9.048-75).

Отличительной особенностью полученного антисептика является сочетание фунгистатической и фунгицидной активности с эффективным противоинсектным действием, в частности повышенной активностью по

отношению к термитам» [23]. Также проводились длительные натурные испытания с положительным результатом

Предлагаемый способ получения антисептика отличается высокой технологичностью и может быть реализован на оборудовании, имеющемся на действующем изопреновом производстве, в выделившийся в процессе формальдегид может быть использован для получения 4,4-диметилдиоксана - 1,3 без дополнительной переработки.

Выводы по разделу:

При реализации технологии получения изопрена путем разложения 4,4-диметилдиоксана-1,3, образует значительное количество побочных продуктов; существующая технология их переработки сложна, энергозатратна, характеризуется невысокой конверсией; для переработки высококипящего побочного продукта подходит технология предполагающая получение борсодержащих эфиров; полученные борсодержащие эфиры могут применяться в качестве антисептиков для древесины и имеют высокую ценность.

3 Расчетная часть

3.1 Расчет материального баланса

Технология предполагает смешение основного сырьевого компонента с водой добавление к эмульсии раствора кислот., непосредственно синтез и разделение продуктов.

Тогда уравнение материального баланса процесса будет иметь вид:

$$G_{p-p \text{ кисл}} + G_{ВПП} + G_{H_2O} = G_{p-p \text{ форм}} + G_{бор.эф} \quad (1)$$

Начнем расчет с конца процесса, исходя из выбранной производительности $G_{бор.эф} = 1000$ кг

Данные по усредненному составу кубового продукта, являющегося целевым, представлены в таблице

Таблица 2 – Состав потока борсодержащих эфиров

Наименование компонента	Концентрация, % масс	Масса, кг
Борсодержащие эфиры	86	860
Вода	12,5	125
Формальдегид	1,5	15
Итого	100	1000

По данным [25] конверсия высококипящего продукта в данном процессе составляет 86%. Соответственно расход высококипящего побочного продукта будет равен

$$G_{ВПП} = \frac{860}{0,86} = 1000 \text{ кг} \quad (2)$$

По условиям реализации технологии первичное разбавление высококипящего побочного продукта водой составляет 1:1. Соответственно количество воды будет равно

$$G_{H_2O} = G_{ВПП} \quad (3)$$

$$G_{H_2O} = 1000 \text{ кг}$$

По данным [24] массовое соотношение раствора кислот к высококипящему побочному продукту, для обеспечения заданной конверсии, должно быть 1,689:1. Тогда расход раствора кислот будет равен

$$G_{р-р \text{ кисл}} = 1,68 * G_{ВПП} \quad (4)$$

$$G_{р-р \text{ кисл}} = 1680 \text{ кг}$$

Состав раствора кислот приведен в таблице 3.

Таблица 3 – Состав раствора кислот

Наименование компонента	Концентрация, % масс	Масса, кг
Вода	88,8	1500
Борная кислота	11	185
Щавелевая кислота	0,2	4
Итого	100	1689

Состав раствора формальдегида исходя из уравнения материального баланса и данных [25] приведен в таблице 4

Таблица 4 – Состав раствора формальдегида

Наименование компонента	Концентрация, % масс	Масса, кг
Формальдегид	88,8	218
Борная кислота	11	7
Побочные органические продукты	0,2	114
Вода	100	2350
Итого	100	2689

Обобщенные данные по материальным потокам реактора Р-1 сведены в таблицу 5

Таблица 5 – Материальный баланс реактора Р-1

Приход		Расход	
Наименование компонента	Масса, кг	Наименование компонента	Масса, кг
1. Эмульсия ВПП	-	1. Кубовый остаток	-
ВВП	1000	Борсодержащие эфиры	860
Вода	1000	Вода	125
2. Раствор кислот	-	Формальдегид	15
Борная кислота	185	2. Отгон	-
Щавелевая кислота	4	Формальдегид	218
Вода	1500	Борная кислота	7
-	-	Побочные органические продукты	114
-	-	Вода	2350
Итого	3689	Итого	3689

3.2 Расчет конструктивных характеристик реактора

Объем перемешиваемой среды примем исходя из расчетов материального баланса и рекомендуемой максимальной степени заполнения 80 % примем объем реактора $4,6 \text{ м}^3$. Примем соотношение высоты к диаметру 2:1. Тогда пользуясь формулой

$$V = 0,25 \cdot \pi \cdot D^2 \cdot H \quad (5)$$

Найдем диаметр, исходя из стандартного ряда

$$D = 1,4 \text{ м}$$

И высоту

$$H = 2,8 \text{ м}$$

Тогда примем диаметр мешалки $d_m = 1,2 \text{ м}$ и частоту вращения мешалки $n = 0,5 \text{ с}^{-1}$

Плотность перемешиваемой среды $\rho = 1,09 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$

Динамическая вязкость перемешиваемой среды $\mu = 5,98 \text{ мПа} \cdot \text{с}$

Кинематическую вязкость перемешиваемой среды найдем по формуле

$$\nu = \frac{\mu}{\rho} \quad (6)$$

$$\nu = 5,47 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2/\text{с}$$

Ширина лопасти мешалки

$$b_{л0} = 0,07 \cdot d_m \quad (7)$$

$$b_{л0} = 0,084м$$

Относительная ширина зазора между стенкой аппарата и мешалкой

$$h_{з00} = \frac{D-d_м}{2 \cdot b_{л0}} \quad (8)$$

$$h_{з00} = 1,19$$

Ширина лопасти мешалки

$$b_{ло0} = \frac{b_{л0}}{d_м} \quad (9)$$

$$b_{ло0} = 0,07м$$

Коэффициент сопротивления лопастей

$$\lambda_{л0} = -21,591 \cdot \ln(1,055 \cdot h_{з00}) + 23,426 \cdot h_{з00} \quad (10)$$

$$\lambda_{л0} = 34,62$$

Критерий Рейнольдса

$$Re_{ц0} = \frac{n \cdot d_м^2}{\nu} \quad (11)$$

$$Re_{ц0} = 410,62$$

Параметр M_0

$$M_0 = \lambda_{л0} \cdot \frac{H_M}{d_{м0}} \cdot (1 - b_{л00})^2 + 3.5 \cdot n_{т0} \cdot (1 - 2 \cdot b_{л00})^3 \quad (12)$$

$$M_0 = 33,62$$

Коэффициент мощности

$$K_{N0} = \pi^2 \cdot \frac{M_0}{2 \cdot Re_{ц0}} \quad (13)$$

$$K_{N0} = 2,07$$

Мощность, требуемая для перемешивания

$$N_0 = K_{N0} \cdot \rho \cdot n^3 \cdot d_{м0}^5 \quad (14)$$

$$N_0 = 1,212 \cdot 10^4 \text{ Вт}$$

Циркуляционный расход среды

$$q_0 = k_{20} \cdot n \cdot d_{м0}^3 \quad (15)$$

$$q_0 = 0,02 \text{ м}^3/\text{ч}$$

Время гомогенизации

$$\tau_{\eta 0} = (0.315 + 8.921 \cdot \eta^2 + 14.569 \cdot \eta^3) \cdot \frac{V}{q_0} \quad (16)$$

$$\tau_{\eta 0} = 4,49 \cdot 10^3 \text{ с}$$

Выберем для организации обогрева аппарата рубашку из полутруб, как обеспечивающую максимальный коэффициент теплоотдачи. С учетом

конструктивных размеров аппарата максимально возможная площадь теплообмена составляет $F=17,5\text{ м}^2$

Коэффициент теплоотдачи от перемешиваемой среды

$$\alpha_0 = 0,267 \cdot \left(\frac{\rho}{\rho_r}\right)^{0,75} \left(\frac{N_0 \mu}{V}\right)^{0,25} \quad (17)$$

$$\alpha_0 = 478,2 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$$

Коэффициент теплоотдачи от теплоносителя стенке

$$\alpha_T(t_{CT}) = 0,943 \cdot \left[\frac{\lambda_T(t_{\Pi})^3 \cdot \rho_T(t_{\Pi}) \cdot (\rho_T(t_{\Pi}) - \rho_{\Pi}(t_{\Pi})) \cdot 9,807 \cdot r(t_{\Pi})}{\mu_T(t_{\Pi}) \cdot H_T \cdot (t_{\Pi} - t_{CT})} \right]^{0,25} \quad (18)$$

$$\alpha_T(t_{CT}) = 298 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$$

$$\alpha_T(t_{CT0}) \cdot (t_{\Pi} - t_{CT0}) = \alpha_0(t_{CT0} - t) \quad (19)$$

$$\alpha_T(t_{CT1}) \cdot (t_{\Pi} - t_{CT1}) = \alpha_1(t_{CT1} - t) \quad (20)$$

$$\alpha_T(t_{CT2}) \cdot (t_{\Pi} - t_{CT2}) = \alpha_2(t_{CT2} - t) \quad (21)$$

$$t_{CT} = 250^{\circ}\text{C}$$

Параметр Р

$$P = \frac{r(t_{\Pi})}{c_T(t_{\Pi}) \cdot (t_{\Pi} - t_{CT})} \quad (22)$$

$$P=26,67$$

Коэффициент теплопередачи

$$K = \left(\frac{1}{\alpha} + \frac{\delta_{ст}}{\lambda_{ст}} + \frac{1}{\alpha_t(t_{ст})} \right) \quad (23)$$

$$K=279,9 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$$

Максимально возможный тепловой поток

$$\Phi = F \cdot K \cdot \Delta t \quad (24)$$

$$\Phi=2 \cdot 10^5 \text{ Вт}$$

Конструктивные параметры реактора сведены в таблицу 6:

Таблица 6 - Основные характеристики реактора Р-1

Наименование параметра	Значение
Диаметр аппарата, м	1,4
Высота аппарата, м	2,8
Поверхность теплообмена, м ²	17,5
Тип мешалки	рамная
Диаметр мешалки, м	1,2
Ширина лопасти, м	0,084
Мощность, кВт	12

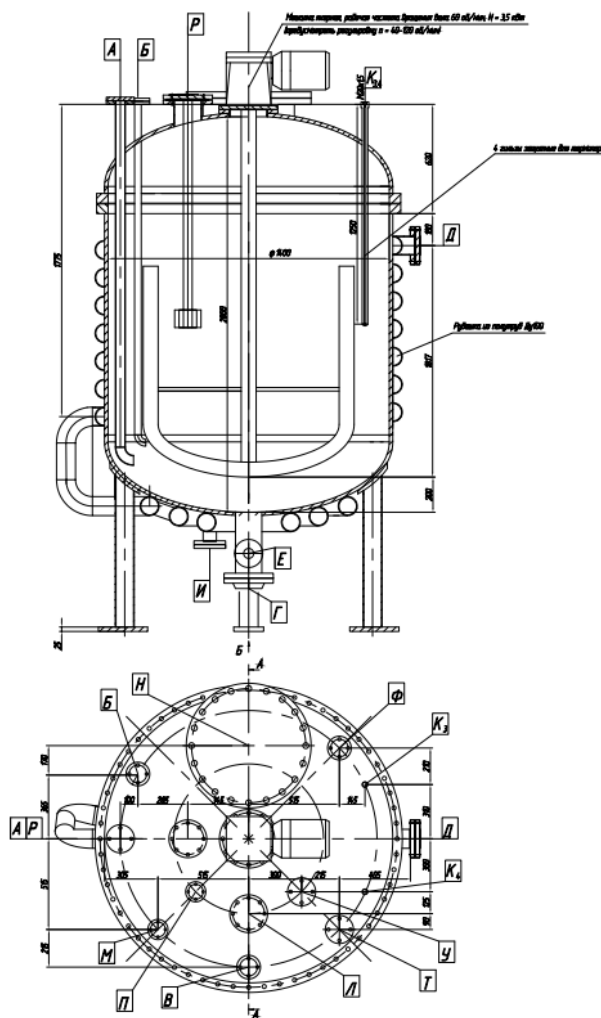


Рисунок 10 – Общий вид реактора

Реактор представляет собой вертикальный цилиндрический аппарат, его общий вид представлен на рисунке 10.

Выводы по разделу:

- в результате реализации технологии можно получить до 860кг борсодержащих эфиров, которые являются целевым продуктом из тонны высококипящего побочного продукта;
- полученный формальдегид может быть возвращен в основной процесс в количестве 218кг
- для реализации процесса подходит достаточно простой вертикальный цилиндрический реактор с мешалкой

Заключение

В работе рассмотрены особенности технологии синтеза изопрена при помощи разложения 4,4-диметил-1,3-диоксана. В ходе разложения получается фракция побочных продуктов довольно широкого состава. Переработка таких продуктов достаточно сложна. В промышленности освоен способ, заключающийся в разложении отдельных компонентов фракции на изобутилен и формальдегид, которые возвращаются в основной технологический процесс. Этот способ имеет ряд недостатков. Сырье должно быть предварительно подготовлено методами разделения, что не решает проблемы полноты переработки. К тому же степень превращения процесса составляет 70-70%. В результате анализа технологии синтеза изопрена методом разложения 4,4-диметил-1,3-диоксана, полученного из изобутилена и формальдегида, было определены недостатки применяемой технологии переработки высококипящих побочных продуктов. Она сложна и энергозатратна.

Изучение патентов в области переработки побочных продуктов синтеза 4,4-диметил-1,3-диоксана привело к выделению в качестве перспективного способа переработки, включающего реакцию с борной кислотой. Продукты реакции представляют из себя борсодержащие эфиры, являющиеся основой для производства антисептиков для обработки древесины, и формальдегид – сырьевой компонент основного технологического процесса, который может быть возвращен в производственный цикл.

Была предложена технология на основе периодически действующего реактора. Из тонны высококипящего побочного продукта и 185кг борной кислоты можно получить 860 кг борсодержащих эфиров и 218кг формальдегида.

Рассчитаны основные параметры реактора процесса. Диаметр аппарата составляет 1,4м, Высота аппарата 2,8м, Поверхность теплообмена 17,5 м². Мощность привода мешалки 12кВт

Список используемой литературы и используемых источников

1. Актуальные задачи нефтехимии и нефтепереработки: сб. научн. тр. ВНИИНефтехим / под общ. ред. А.В. де Векки. СПб.: НПО «Профессионал», 2010. 284 с.
2. Вачуро К.В., Мищенко Г.Л. Именные реакции в органической химии: справочник. М.: Химия, 1976. С. 329.
3. Дыкман А.С. Основные направления переработки побочных продуктов производства изопрена из изобутилена и формальдегида. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 2004. 32 с.
4. Дыкман А.С., Имянитов Н.С., Вершинин К.А., Седякина Ю.Е. Побочные продукты производства изопрена со стационарным гомогенным катализатором: сб. науч. тр. ВНИИНефтехим «Актуальные задачи нефтехимии и нефтепереработки / под общ. ред. А.В. де Векки. СПб.: НПО «Профессионал», 2010. 284 с.
5. Дыкман А.С., Леонтьев П.Ю., де Векки А.В. Термический гидролиз побочных продуктов узла синтеза 4,4-диметил-1,3-диоксана // Нефтепереработка и нефтехимия. 2013. № 11. С. 23-27.
6. Дыкман А.С., Пинсон В.В., Флегонтов А.М., Шефтер В.Е. Строение высококипящих побочных продуктов производства изопрена и химизм их образования // Нефтепереработка и нефтехимия. 2013. № 8. С. 27-34.
7. Карпушкин, С.В. Расчёты и выбор механических перемешивающих устройств вертикальных емкостных аппаратов : учебное пособие /С.В. Карпушкин, М.Н. Краснянский, А.Б. Борисенко. – Тамбов : Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2009. – 168 с.
8. Огородников С.К., Идлис Г.С. Производство изопрена. Л.: Химия, 1973. 296 с.
9. Патент RU №2458034 Способ переработки побочных продуктов синтеза изопрена/ 2012 г.

10. Патент RU №2461538 Способ переработки метилгидропирана и/или побочных продуктов синтеза изопрена из изобутилена и формальдегида/ 2012 г.
11. Патент RU №2365574 Способ переработки побочных продуктов синтеза изопрена из изобутилена и формальдегида/ 2009 г.
12. Патент RU №2003114540 Способ получения изопрена/ 2004 г.
13. Патент RU №2458034 Способ переработки побочных продуктов синтеза изопрена/ 2012 г.
14. Патент RU №2604881 Способ переработки фракции высококипящих продуктов и пирановой фракции/ 2016 г.
15. Патент RU №2002124154 Способ модификации отходов производства изопрена/ 2002 г.
16. Патент RU №2052460 Способ получения антисептика/ 1993 г.
17. Патент RU №2052461 Способ получения антисептика древесины./ 1996 г.
18. Патент RU №2056427 Способ получения антисептика древесины/ 1996 г.
19. Патент RU №2513017 Способ получения антисептика «Бороксан»/ 2013 г.
20. Платэ Н.А. Основы химии и технологии мономеров: Учеб. Пособие / Н.А. Платэ, Е.В.Сливинский. – М.: Наука: МАИК “Наука/Интерпериодика”, 2002.-696 с.: ил.
21. Потехин В.М., Потехин В.В. Основы теории химических процессов технологии органических веществ и нефтепереработки: Учебник. – 3-у изд., испр. и доп. – СПб.: «Лань», 2021. – 896 с.
22. Тренке К.М., Немцов М.С. Изучение состава побочных продуктов синтеза диметилдиоксана // Журн. прикл. химии. 1963. Т. 36. № 7-8. С. 1595-1603.

23. Тренке К.М., Немцов М.С., Киселева М.М. Изучение побочных реакций синтеза диметилдиоксана из изобутилена и формальдегида // Журн. орг. химии. 1967. Т. 3. № 7. С. 1365-1371.
24. Фарберов М.И. Новый метод синтеза диенов ряда дивинила. М.: Изд-во МХП, 1952. 188 с.
25. Фарберов М.И., Ротштейн Я.И., Кутьин А.М., Шемякина Н.К. Взаимодействие простейших олефинов с водными растворами формальдегида и ацетальдегида // Журн. общ. химии. 1957. Т. 27, № 10. С. 2806-2817.
26. Хакимуллин Р.Р. Получение изопрена путем дегидрирования изопентана и изоамилена / Р.Р. Хакимуллин, А.А. Назаров, С.А. Вилохин // Вестник Казанского технологического университета. №16. 2012, - с. 154-158.
27. Lehning A, Zimmer I, Steinbrecher R, Brüggemann N and Schnitzler J-P (1999) Isoprene synthase activity and its relation to isoprene emission in *Quercus robur* L. leaves. *Plant, Cell Environ* 22, 495– 504.
28. Qingxue Wang, Xu Luo, Li Liu, Shenghui Tao, Shan Xu, Study on heteropolyacid-based catalysts with high activity and reusability for isoprene synthesis from formaldehyde and isobutene, *New Journal of Chemistry*, 10.1039/D0NJ05305H, 45, 12, (5371-5381), (2021).
29. Ruilin Feng, Yanlong Qi, Shijun Liu, Long Cui, Quanquan Dai, Chenxi Bai, An In Situ Selfregeneration Catalyst for the Production of Renewable Penta 1,3 diene, *Chemistry – A European Journal*, 10.1002/chem.202100613, 27, 37, (9495-9498), (2021). Wiley Online Library
30. Rixiang Zhang, Hailin Zhu, Shan Xu, Xu Luo, Guojun Zou, Li Liu, The dimensions of different copper species on Cu/SiO₂ catalysts in the one-step condensation of isoprene via formaldehyde and isobutene, *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 10.1007/s11144-019-01643-4, (2019).
31. Zhixin Zhang, Yehong Wang, Jianmin Lu, Min Wang, Jian Zhang, Xuebin Liu, Feng Wang, Synthesis of 1,3-Diols from Isobutene and HCHO via

Prins Condensation-Hydrolysis Using CeO₂ Catalysts: Effects of Crystal Plane and Oxygen Vacancy, *Inorganics*, 10.3390/inorganics5040075, 5, 4, (75), (2017).

32. Hailin Zhu, Rixiang Zhang, Qingxue Wang, Shan Xu, Insighting into the Effect of Acid Sites on the Catalytic Performance of HZSM-5 During the One-Step Preparation of Isoprene by Formaldehyde and Isobutene, *Catalysis Letters*, 10.1007/s10562-020-03306-9, (2020).