

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: **Оптимизация процесса производства изопрена на  
ООО «Тольяттикаучук»**

Студент (ка)

И. Е. Тарасова

(И.О. Фамилия)

\_\_\_\_\_  
(личная подпись)

Руководитель

И.В. Цветкова

(И.О.Фамилия)

\_\_\_\_\_  
(личная подпись)

**Допустить к защите**

Заведующий кафедрой

«Рациональное

природопользование

и ресурсосбережение» к.п.н., доцент М.В. Кравцова

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

\_\_\_\_\_  
(личная подпись)

«\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2016г.

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»  
\_\_\_\_\_  
(подпись) М.В.Кравцова  
(И.О. Фамилия)  
« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 20 \_\_\_\_ г.

**ЗАДАНИЕ**  
**на выполнение бакалаврской работы**

Студент: Тарасова Ирина Евгеньевна

1. Тема: Оптимизация процесса производства изопрена на ООО «Тольятти-каучук».
2. Срок сдачи студентом законченной бакалаврской работы: 10.06.2016
3. Исходные данные к бакалаврской работе: Расход формальдегидной шихты 180 000 т/год.
4. Содержание бакалаврской работы (перечень подлежащих разработке вопросов, разделов):
  - 4.1 Теоретический анализ методов получения изопрена и способов снижения энергоемкости процессов.
  - 4.2 Оптимизация двухстадийного способа получения изопрена из изобутилена и формальдегида за счет снижения энергоемкости стадии получения диметилдиоксана.

5. Ориентировочный перечень графического и иллюстративного материала:  
Технологическая схема. Чертеж теплообменного аппарата. Плакат с материальным и тепловым балансом реакторного блока.

6. Дата выдачи задания «16» марта 2016г.

Руководитель бакалаврской  
работы

_____	И.В. Цветкова
(подпись)	(И.О. Фамилия)

Задание принял к исполнению

_____	И.Е. Тарасова
(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»

\_\_\_\_\_  
(подпись) М.В.Кравцова  
(И.О. Фамилия)  
« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 20 \_\_\_\_ г.

**КАЛЕНДАРНЫЙ ПЛАН**  
**бакалаврской работы**

Студента: Тарасовой Ирины Евгеньевны

по теме: Оптимизация процесса производства изопрена на

ООО «Тольяттикаучук»

Наименование раздела работы	Плановый срок выполнения раздела	Фактический срок выполнения раздела	Отметка о выполнении	Подпись руководителя
Теоретическое ознакомление со способами получения изопрена	17.03.2016			
Практическое ознакомление с производством изопрена на ООО «Тольяттикаучук»	25.04.2015			
Составление литературного обзора	22.05.2016			
Анализ технологической схемы производства изопрена	25.05.2016			
Разработка технического решения по снижению энергопотребления установки	28.03.2016			

Заключение	02.06.2016			
------------	------------	--	--	--

Руководитель бакалаврской работы	<hr/>	<hr/>
	(подпись)	И.В. Цветкова (И.О. Фамилия)

Задание принял к исполнению	<hr/>	<hr/>
	(подпись)	И.Е. Тарасова (И.О. Фамилия)

## АННОТАЦИЯ

Объектом исследования является процесс получения диметилдиоксана (ДМД) в двухстадийном синтезе изопрена.

Пояснительная записка проекта оптимизации процесса производства изопрена содержит: введение; анализ состояния производства изопрена и варианты его модернизации; способы снижения энергетических затрат; технологию производства ДМД и её описание; описание способа снижения энергетических затрат при синтезе ДМД; расчёт материального баланса реактора; расчёт теплового баланса реактора; технологический расчет теплообменника; выбор и обоснование выбора оборудования; расчёт экономической эффективности проектных решений; выводы и заключения; список использованной литературы; приложение.

Графическая часть бакалаврской работы содержит: модернизированную технологическую схему синтеза диметилдиоксана; таблицы теплового и материального балансов реакторного блока синтеза ДМД; чертеж рекуператора.

Объем бакалаврской работы составляет 78 страниц. В работе использованы 20 таблиц, 5 рисунков и 60 источников литературы.

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	9
ГЛАВА 1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ ИЗОПРЕНА И СПОСОБОВ СНИЖЕНИЯ ЭНЕРГОЕМКОСТИ ПРОЦЕССОВ.....	11
1.1 Методы получения изопрена .....	11
1.1.1 Получение изопрена каталитическим дегидрированием.....	11
изопентана.....	11
1.1.2 Получение изопрена жидкофазным окислением.....	12
углеводородов.....	12
1.1.3 Получение изопрена из изобутилена и формальдегида.....	12
1.2 Физико-химические основы двухстадийного синтеза изопрена.....	18
1.3 Патентная часть .....	25
1.4 Способы снижения энергетических затрат .....	26
ГЛАВА 2. ОПТИМИЗАЦИЯ ДВУХСТАДИЙНОГО СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ ИЗОПРЕНА ИЗ ИЗОБУТИЛЕНА И ФОРМАЛЬДЕГИДА ЗА СЧЕТ СНИЖЕНИЯ ЭНЕРГОЕМКОСТИ СТАДИИ ПОЛУЧЕНИЯ ДИМЕТИЛДИОКСАНА.....	30
2.1 Характеристика сырья, готовой продукции и описание технологической схемы синтеза ДМД .....	30
2.2 Конденсация изобутилена с формальдегидом в РБ-1 .....	36
2.3 Энергосбережение при синтезе 4,4-диметил-1,3-диоксана .....	36
2.4 Материальный баланс синтеза ДМД.....	39
2.5 Энергетический баланс синтеза ДМД.....	46
2.5.1 Расчет теплового баланса .....	47
2.6 Технологический расчет теплообменника .....	50
2.6.1 Тепловой баланс теплообменника.....	50
2.6.2 Расчет теплообменного аппарата поз. 19а/2,3.....	51
2.6.3 Уточненный расчет теплообменника.....	53

2.6.4 Предлагаемое техническое решение .....	57
2.6.5 Подбор оборудования .....	66
ГЛАВА 3. ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ МОДЕРНИЗАЦИИ ПРОИЗВОДСТВА ДМД .....	68
ГЛАВА 4. ЭКОНОМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ МОДЕРНИЗАЦИИ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ДМД .....	70
4.1 Экономия пара .....	70
4.2 Экономия оборотной воды .....	71
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	72
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ .....	73
ПРИЛОЖЕНИЕ .....	79



## ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день проблема энергоресурсосбережения весьма актуальна. Особое место в процессе энергосбережения выделяется энергетическому обследованию (энергоаудиту), задачей которого является проведение обследования предприятий с целью получения реальной оценки эффективности применения энергоресурсов и разработки приемов по ее повышению.

Высокая доля энергетических затрат в издержках производства оказывает значительное негативное влияние на развитие хозяйствующих субъектов в нашей стране. На промышленных предприятиях она составляет около 8-12% и продолжает стабильно расти, что обусловлено износом основного оборудования и внушительными потерями при транспортировке энергетических ресурсов [1].

Рациональное использование энергетических ресурсов является одним из важнейших условий снижения потерь на промышленных предприятиях и повышения финансовой эффективности производства. Одновременно с этим, энергосберегающий путь невозможен, если не внедрять программы по энергосбережению на отдельных предприятиях, приносящих свой вклад в развитие отечественной экономики, за счёт внедрения перспективных энергосберегающих технологий, оборудования и материалов, модернизации производства при одновременном улучшении среды и условий жизнедеятельности человека [2].

Промышленность синтетического каучука (СКИ) в России является одной из наиболее конкурентоспособных и успешных частей нашей нефтехимии. В общей себестоимости СКИ доля мономера составляет приблизительно 70 %, следовательно, оптимизация процесса получения изопрена позволит существенно сократить затраты на производство каучука [3].

На сегодняшний день одним из основных промышленных методов производства изопрена является его синтез из изобутилена и формальдегида через промежуточное получение 4,4-диметил-1,3-диоксана (ДМД). Данным

методом в России производится 52 % от общего количества изопрена (213 тыс. тонн в год). Синтез осуществляется в две стадии. На первой изобутилен конденсируется с формальдегидом в присутствии кислотного катализатора в 4,4-диметилдиоксан-1,3. На второй стадии 4,4-диметилдиоксан-1,3 расщепляется до изопрена на твердом катализаторе фосфатного типа. Существенным недостатком является высокая энергоемкость процесса [4].

В данной работе будет рассмотрена возможность снижения затрат на тепловую энергию на этапе синтеза диметилдиоксана, посредством приема рекуперации тепла.

**Цель работы:** снижение энергоемкости двухстадийного производства изопрена за счет модернизации технологической схемы синтеза диметилдиоксана с применением приема рекуперации тепла.

**Задачи работы:**

1. Разработать модернизированную технологическую схему производства изопрена;
2. Рассчитать материальный и тепловой баланс модернизируемой установки;
3. Провести подбор необходимого оборудования;
4. Дать экономическую и экологическую оценку модернизации.

# **ГЛАВА 1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ ИЗОПРЕНА И СПОСОБОВ СНИЖЕНИЯ ЭНЕРГОЕМКОСТИ ПРОЦЕССОВ**

## **1.1 Методы получения изопрена**

На сегодняшний день в промышленном масштабе освоены четыре метода получения изопрена [5]:

- дегидрированием изопентана;
- извлечение изопрена из фракции  $C_5$  пиролиза нефтепродуктов;
- жидкофазным окислением углеводородов;
- из изобутена и формальдегида.

Данные методы не нашли применения в промышленности

- димеризацией пропилена;
- из ацетона и ацетилен.

### **1.1.1 Получение изопрена каталитическим дегидрированием изопентана**

Каталитическое дегидрирование – наиболее простой метод получения диенов  $C_5$ , поскольку молекула изопентана обладает готовым углеродным скелетом изопрена, и весь механизм сводится к отщеплению двух молекул водорода. Процесс дегидрирования алканов  $C_5$  требует жесткого режима и имеет ряд ограничений по термодинамическим параметрам, благодаря чему при обычных условиях получить продукт с технически допустимым выходом в одну стадию практически невозможно. Поэтому выход диена может быть увеличен только с помощью таких приемов, как: сопряженное или окислительное дегидрирование, применение вакуума. Другим принципиальным недостатком метода дегидрирования во всех его вариациях является сложность выделения целевого диена. Поскольку фракция, полученная при дегидрировании, представляет собой сложную смесь низкокипящих углеводородов, имеющих одинаковое число атомов углерода и близкие температуры кипения, то выделение чистого продукта является сложным процессом [6].

В результате, чтобы достичь требуемого качества изопрена, следует использовать сложные системы хемосорбции или экстрактивной ректификации, которые являются достаточно энергоемкими. Метод дегидрирования, несмотря на его недостатки, остается ведущим способом синтеза мономеров, особенно в современных вариациях (окислительное дегидрирование).

### 1.1.2 Получение изопрена жидкофазным окислением углеводородов

Получение изопрена жидкофазным окислением изопентана основано на реакции эпоксидирования его органическими гидропероксидами. Процесс разработан в начале 1960-х годов американской фирмой "Халкон" [3].

Принципиальная блок-схема процесса приведена ниже (рис. 1).



Рисунок 1 – Получение изопрена жидкофазным окислением изопентана

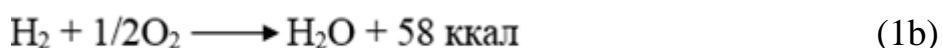
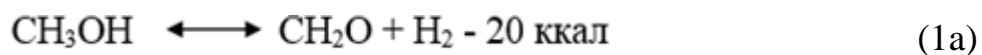
### 1.1.3 Получение изопрена из изобутилена и формальдегида

Советский промышленный способ получения изопрена из изобутилена и формальдегида был разработан М. С. Немцовым, М. И. Фарберовым, Я. И. Рогштейном.

Самым распространенным промышленным способом производства изопрена на сегодняшний день является его двухстадийный синтез из изобу-

тилена и формальдегида через промежуточное получение 4,4-диметил-1,3-диоксана (ДМД). Синтез осуществляется в две стадии. На первой в присутствии кислотного катализатора производится конденсация изобутилена с формальдегидом в 4,4-диметилдиоксан-1,3. На второй стадии 4,4-диметилдиоксан-1,3 расщепляется до изопрена на твердом катализаторе фосфатного типа. Данным методом в России производится 52 % изопрена.

Исходным сырьем на действующих заводах является метанол и изобутан. Путём взаимодействия метанола с кислородом воздуха при 600-700 °С с применением катализатора серебра на пемзе получается формальдегид. В реакторе наблюдаются две основные реакции: эндотермическое окисление метилового спирта и экзотермическое образование воды [7]:



Вместе с этими реакциями также идет процесс прямого окисления метанола до  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{HCOOH}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ .

Формалин – водный раствор, содержащий 37-40 вес.% формальдегида и 8-12% метанола. Перед подачей на синтез формалин подвергается ректификации (метанол возвращается на окисление), а далее к нему добавляют  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1,3-1,5 вес. %.

В качестве сырья преимущественно используют изобутилен, содержащийся во фракциях  $\text{C}_4$ , выделенных из продуктов пиролиза или крекинга жидких углеводородов.

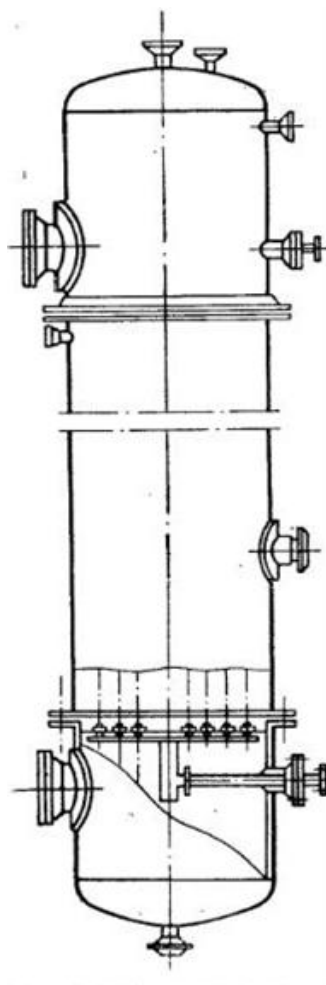
Формальдегид с изобутиленом конденсируется в присутствии катализаторов кислотного типа (по реакции электрофильного присоединения Принса). Поскольку синтез ДМД производится при смешении двух нерастворимых фаз, то взаимодействие осуществляется в пределах одной реакционной фазы (водной), а реакционная масса представляет собой жидкую двухфазную систему.

Чтобы фракция  $C_4$  находилась в жидкостном состоянии необходимо соблюдать параметры процесса:  $t=85-95\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P=1,5-2\text{ МПа}$ . В составе реакционной массы должен быть свободный формальдегид для предотвращения полимеризации изобутилена. Соотношение изобутилена к формальдегиду  $1/2$ , заданная конверсия по обоим реагентам 85-90%. Селективность синтеза диметилдиоксана по изобутилену 68—70% (свыше 10% изобутилена идет на образование триметилкарбинола — ТМК), по формальдегиду 80%. ТМК, содержащийся в ДМД, практически полностью превращается в изобутилен. Селективность по изопрену составляет 84—86% (мол.) [8].

Синтез ДМД осуществляется в реакторе идеального вытеснения, работающем по принципу прямо - или противотока. Реактор должен обеспечивать [9]:

- интенсивный массообмен между углеводородной и водной фазами;
- равномерный съем тепла, постоянную температуру;
- постоянное время пребывания исходных реагентов в зоне реакции.

Синтез ДМД осуществляется в реакционном узле, представляющим собой систему труб в общем кожухе. Углеводородная фракция распыляется с высокой скоростью и расщепляется при контакте с навстречу движущейся водной фазой благодаря соплам, которые расположены на каждой трубе реактора. Поддержание температуры и отвод тепла осуществляется паровым конденсатом, подающимся в межтрубное пространство. Схема промышленного реактора показана на рисунке 3 [10].



**Рисунок 2 – Схема промышленного реактора синтеза ДМД**

Вторая стадия получения изопрена осуществляется термokatалитическим разложением диметилдиоксана (ДМД). На практике используется компактный катализатор (без носителя), представляющий собой смесь средних и кислых фосфатов кальция. Наиболее эффективными катализаторами разложения ДМД являются кальцийфосфатные [6]:

- КБФ-76у;
- КФ-83 (промотированный марганцем);
- КФМ-4 (модифицированный магнием).

Разложение ДМД (реакция эндотермическая) осуществляется в токе водяного пара при температуре 270-390° С и давлении в реакторе не более 3,0 кгс/см<sup>2</sup>. Основные реакции процесса каталитического разложения ДМД [11]:

- разложение 4,4-диметилдиоксана-1,3 с образованием изопрена;
- дегидратация непредельного спирта с получением изопрена.

Побочные реакции процесса каталитического разложения ДМД:

- разложение ДМД на исходные продукты синтеза: изобутилен и формальдегид;
- разложение ДМД с образованием непредельных спиртов, таких как изопропенилэтиловый спирт (ИПЭС), метилдигидропиран (МДГП), метилен-тетрагидропиран (МТГП), изомерные пентены (амилены), карбонильные соединения, циклопентадиен (ЦПД), окись углерода и др.

Формальдегид, изобутилен и ИПЭС направляются в рецикл, зеленое масло сжигается, а фракцию МДГП, представляющую собой смесь МДГП, МТГП и легких компонентов с температурой кипения 40-85°C (так называемая гексадиеновая фракция) направляется на каталитическое разложение. Выход ВПП составляет 400-450 кг на 1 т изопрена. Легкая часть ВПП разлагается в изопрен и исходные продукты синтеза, а оставшаяся часть сжигается.

На каталитическое разложение подается лёгкий погон ВПП синтеза ДМД и/или пирановую фракцию. Важным элементом данного процесса является правильно подобранный катализатор, с помощью которого увеличивается выход целевых продуктов, конверсия ВПП и пиранов [12].

Главным достоинством рассматриваемого метода синтеза изопрена является низкое содержание примесей, даже в сыром, неочищенном продукте.

Использование ВПП (высококипящих побочных продуктов), образующихся при синтезе ДМД является важным вопросом экономики процесса в целом, поскольку их доля превышает 90 % от суммарного количества отходов.

Существует несколько направлений решения этой задачи. Наиболее удобно использовать ВПП без какой-либо предварительной обработки, например, в качестве флотореагента-вспенивателя в процессе обогащения руд цветных металлов или в качестве компонента для получения антистатиков, лаков, смол. А также имеется возможность использования ВПП в виде



технического жидкого топлива, поскольку их теплотворная способность составляет 25,2—29,4 тыс. кДж/кг [13].

В промышленности переработка побочных продуктов синтеза ДМД осуществляется путем каталитического расщепления фракции ВПП на отдельные составляющие при постоянной температуре 400°C. Выход изопрена достигается 15-17%, формальдегида - 27-34%. В качестве катализатора используют окись кремния и алюмосиликат (патент Японии 49-38249, опубл.16.10.1974 г.) [4].

Несмотря на многие достоинства двухстадийного способа получения изопрена из изобутилена и формальдегида (дешевизна сырья, относительно простая очистка изопрена, возможность применения побочных продуктов), данный метод всё же имеет ряд недостатков. Основные из них это высокий расход сырья (прежде всего формальдегида), высокая энергоёмкость процесса, а также образование малоценных побочных продуктов, возникающих, как при взаимодействии, так и при пиролизе [14].

Одним из факторов при определении перспективности того или иного способа синтеза изопрена является наличие ресурсов и стоимость исходного сырья. Все методы объединяет то, что при их реализации используется огромное количество энергии различного вида, затраты на которую закладываются в себестоимость продукции. Сравнение технологических характеристик различных способов получения изопрена относительно метода получения из изобутилена и формальдегида проводилось многими авторами. В таблице 1 приведены относительные характеристики технико-экономических показателей различных способов синтеза изопрена [6].

**Таблица 1 – Сравнение технико-экономических показателей различных методов получения изопрена**

Метод получения	Стоимость сырья	Выручка за побочные продукты (по цене топлива)	Энергозатраты	Прямые и косвенные затраты	Производственные затраты (себестоимость)
Из изопентана	1,54	4	1	0,92	1,04
Извлечение из $C_5$ фракции	1,9	9,33	1	0,85	1,08
Из пропилена	1,62	4	1,5	0,75	1,01
Из изобутилена и формальдегида	1	1	1	1	1
Из ацетона и ацетилена	1,6	-	1,5	0,75	1,14

Исходя из этих данных, можно сделать вывод, что способ получения изопрена из изобутилена и формальдегида остается на сегодняшний день наименее затратным. Несмотря на все его недостатки данный метод позволяет получать изопрен высокой чистоты, подходящий для стереорегулярной реакции полимеризации. Поэтому разработка методов снижения энергоемкости процесса получения изопрена из изобутилена и формальдегида представляет собой важную задачу на сегодняшний день.

## **1.2 Физико-химические основы двухстадийного синтеза изопрена**

Фракция  $C_4$ , используемая в качестве сырья в синтезе изопрена из изобутилена и формальдегида, в своем составе, помимо изобутилена и инертного в данных условиях изобутана, имеет целый ряд непредельных  $n$ -бутенов, а также пропилен и олефины  $C_5$ .

Изобутилен обладает активным третичным атомом углерода, и обычно остальные соединения при взаимодействии с формальдегидом гораздо уступают ему по реакционной способности (табл. 2).

**Таблица 2 – Относительная реакционная способность непредельных углеводородов C<sub>4</sub> в реакции Принса**

Углеводород	Относительная скорость взаимодействия с формальдегидом	Основные продукты разложения соответствующего 1,3- алкил диоксана
Изобутилен	100	Изопрен
1-Бутен	0,4	Пиперилен
<i>Цис</i> -2-Бутен	1,2-1,3	Изопрен; изовалериановый альдегид
<i>Транс</i> -2-бутен	0,8-0,9	Изопрен; изовалериановый альдегид
Дивинил	0,8-1,0	Циклопентадиен

У изобутилена скорость взаимодействия с формальдегидом на два порядка выше, чем у бутена-2 и бутена-1. Это говорит о том, что при синтезе ДМД н-бутены почти не реагируют с формальдегидом, т.е. не требуется их предварительное выделение из углеводородной фракции. Но бутадиен-1,3, продукт взаимодействия которого с формальдегидом (4-винилдиоксан-1,3), при последующем расщеплении даёт циклопентадиен (ЦПД) — сильнейший каталитический яд реакции стереоспецифической полимеризации изопрена, данному выводу не подчиняется. В связи с этим, исходная фракция C<sub>4</sub> должна отвечать жестким требованиям, а именно содержать не более 0,3 мас. % бутадиена [6].

Для олефинов различного строения экспериментальные зависимости константы скорости реакции Принса  $k$  от функции кислотности Гаммета  $H_0$  аппроксимируются прямыми линиями, выражающими известное соотношение:

$$\lg k = \lg k_0 - H_0, \quad (1.1)$$

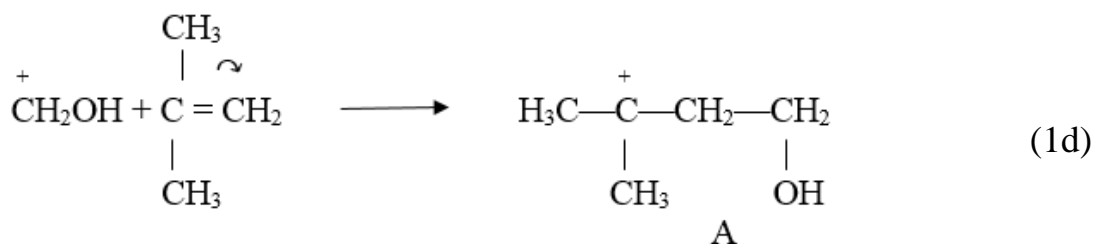
где  $k_0$  — значение  $k$  при  $H_0 = 0$ .

Таким образом, данное превращение относится к реакциям специфического кислотного катализа, т. е. ускоряется за счет свободных ионов водорода. В связи с этим в качестве катализатора синтеза ДМД могут выступать любые вещества, образующие в водном растворе свободные протоны: кислоты (минеральные и органические), соли сильных кислот и слабых оснований, кислоткатионообменные смолы. Например, может быть использована серная кислота, ввиду своей доступности и дешевизны, поскольку она высоко активна, но главным её недостатком является высокая коррозионная активность. Поэтому в производстве чаще применяется либо чистая ортофосфорная кислота, либо в паре с щавелевой кислотой.

Первичном актом реакции Принса является присоединение протона катализирующего вещества к кислородному атому карбонильной группы формальдегида с образованием гидроксиметиленкарбокатиона [15]:

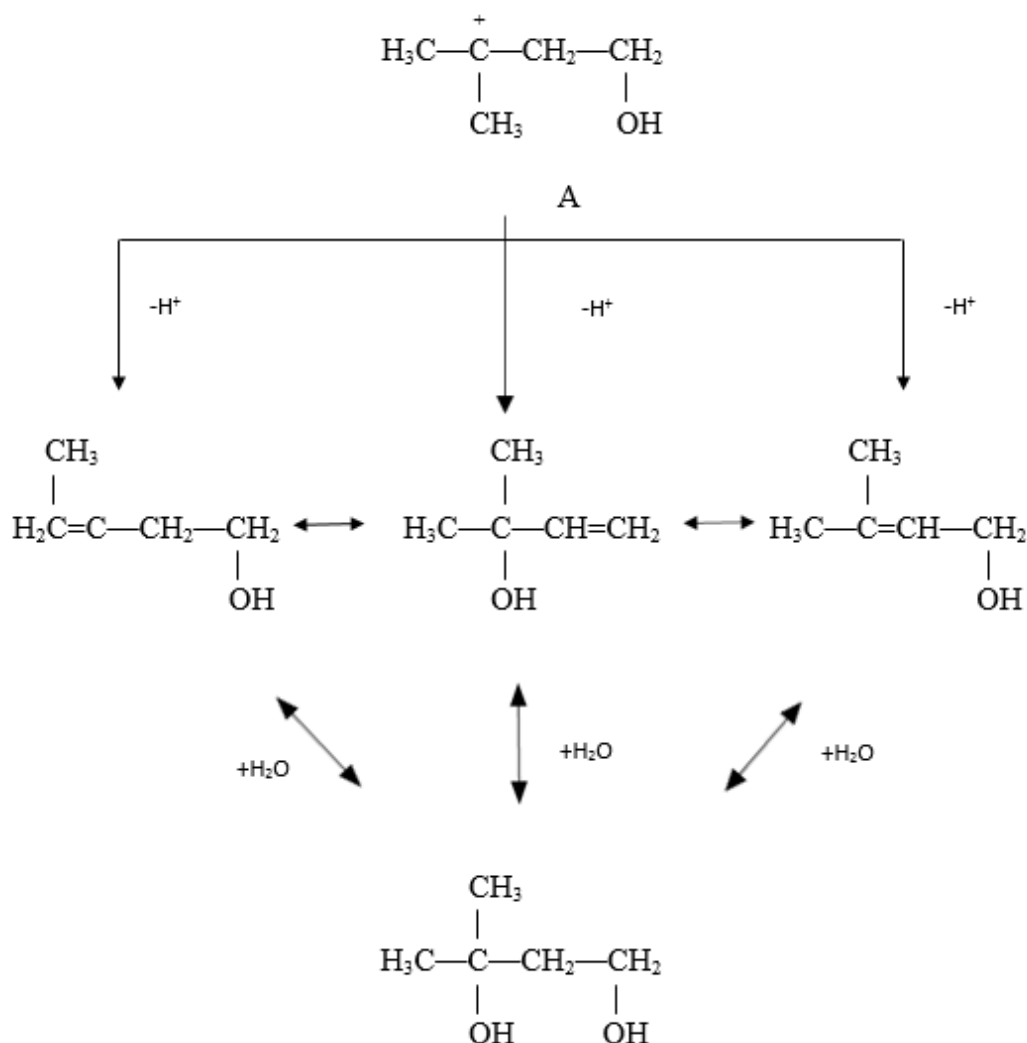


Эта реакция обратима и быстро достигает состояния равновесия. Константа равновесия  $K$  имеет значение порядка  $10^5$ . Значительно более медленным актом, определяющим скорость взаимодействия изобутилена с формальдегидом, является электрофильная атака ненасыщенной углеводородной связи:



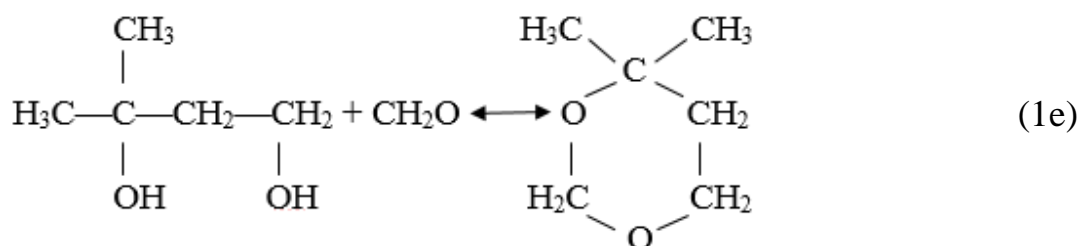
Экспериментально показано, что в соответствии с этим соотношением суммарная реакция характеризуется первым кинетическим порядком по изобутилену и формальдегиду.

Следующей стадией является стабилизация карбкатиона А (рис.1), которая протекает параллельно по трем направлениям, хотя приводит к образованию продуктов, находящихся в равновесии друг с другом.

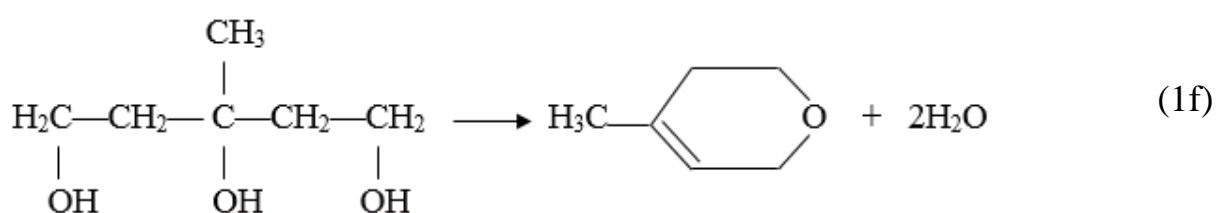


**Рисунок 3 – Схема стабилизации карбкатиона А**

При простом элиминировании протона из карбкатиона А образуются три изомерных непредельных спирта: 3-метил-3-бутен-1-ол (изопропенил-этиловый спирт (ИПЭС)), 3-метил-1-бутен-3-ол (диметилвинилкарбинол (ДМВК)) и 3-метил-2-бутен-1-ол (диметилаллиловый спирт (ДМАС)). Реагируя с водой, непредельные спирты образуют важнейший полупродукт - 3-метилбутандиол-1,3 (МБД). Путем ацетализации последнего и получается целевой продукт 4,4- диметил-1,3-диоксан (ДМД).

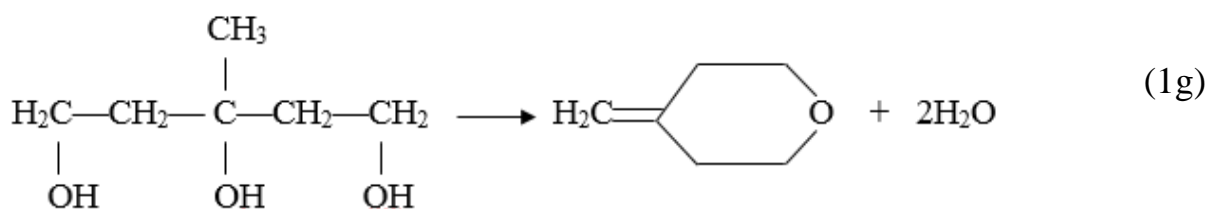


Поскольку путем дегидратации любой из форм легко может быть получен изопрен, чрезвычайно заманчивым представлялось бы остановить процесс на данном этапе:



3-Метил-1,3,5-пентантриол

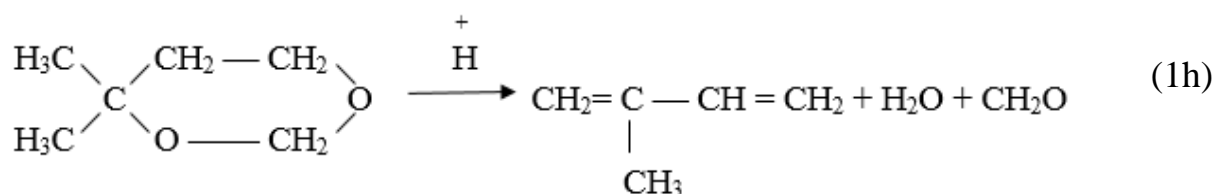
4-Метил-5,6-дигидропиран(МДГП)



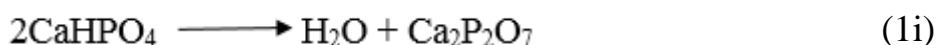
3-Метил-1,3,5-пентантриол

4-Метилтетрагидропиран(МТГП)

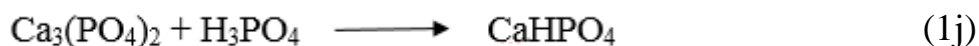
Расщепление ДМД с образованием изопрена, воды и формальдегида также протекает под влиянием протонных катализаторов как в паровой, так и в жидкой фазах:



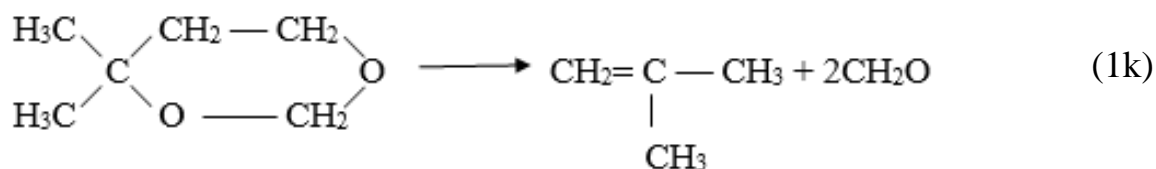
Результаты работ, проведенных в 30-40-х годах показали бесперспективность технического получения изопрена путем гомогенного разложения ДМД. Для технологического оформления был выбран вариант разложения ДМД в паровой фазе в присутствии твердого катализатора при повышенной температуре (300–400°C). Используется катализатор, представляющий собой смесь кислых и средних фосфатов кальция [16]. Активным началом катализатора являются протоны кислых солей, которые в процессе контактирования переходят в малоактивные средние формы, например:



Для поддержания высокой активности в процессе контактирования катализатор подпитывается небольшими количествами фосфорной кислоты, в результате чего вновь образуются активные центры, например:

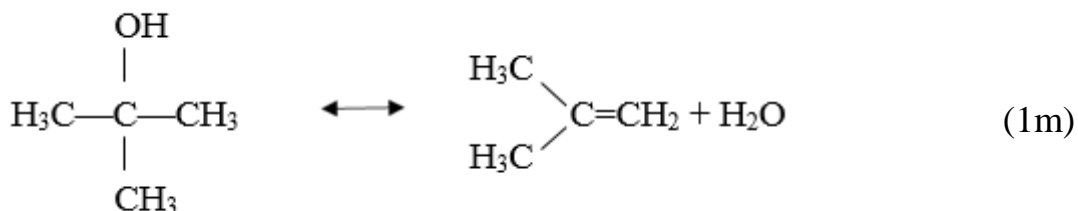
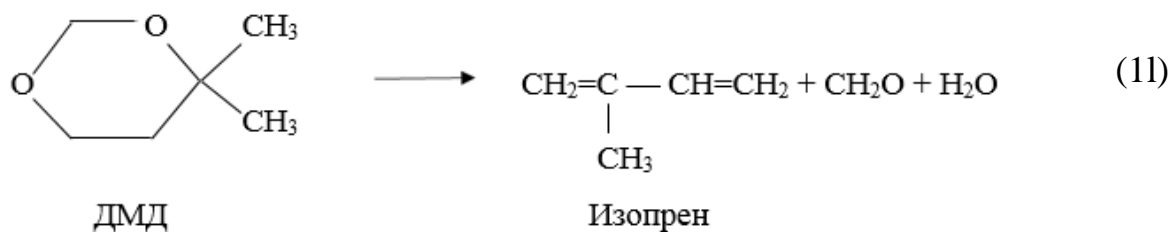


Основной побочной реакцией, сопровождающей образование изопрена, является разложение ДМД на исходные вещества:



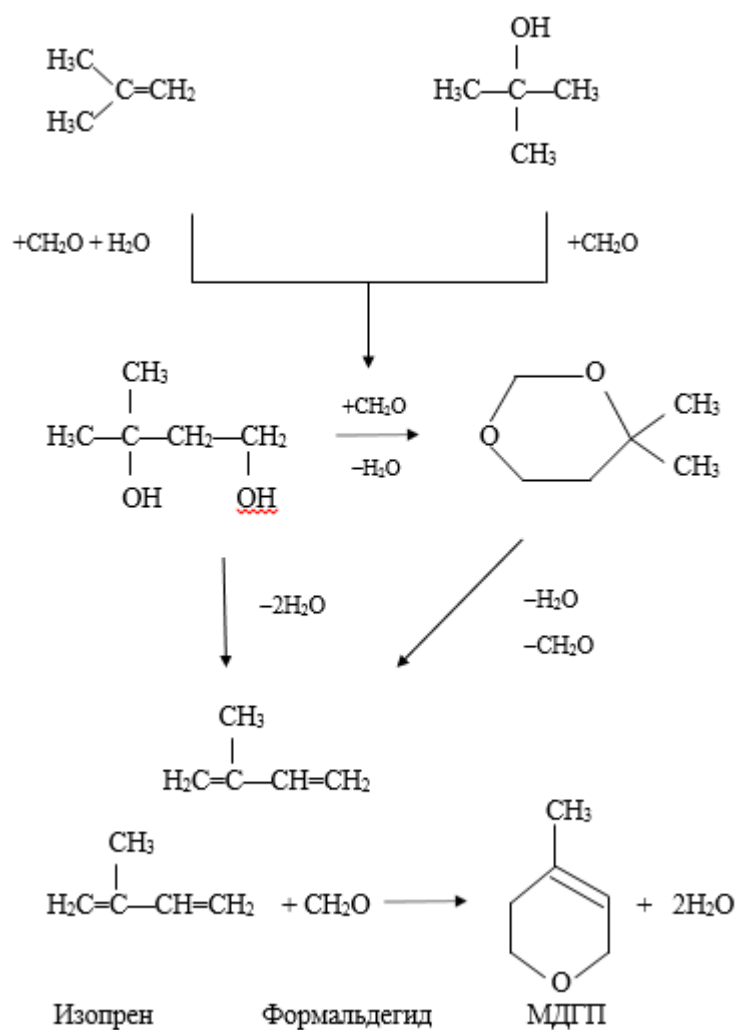
Остальные побочные реакции, доля которых не превышает 4—6%, сводятся к образованию кокса, метилгидропирана и уже упоминавшегося 3-метил-3-бутен-1-ола.

Более поздние исследования опровергли утверждения о невозможности разложения ДМД в гомогенной среде. При более мягких условиях (150–200°C) в присутствии ортофосфорной кислоты (до 6,5% масс.) и добавлении значительного количества изобутилена либо ТМК (позволяет вести процесс при меньшем давлении) в качестве связывающего агента для выделяющегося формальдегида, удалось получить изопрен с выходом, близким к теоретическому:



ДМД, разлагаясь в изопрен, выделяет молекулу формальдегида, которая сразу же связывается ТМК, подаваемом в избытке. Вся сумма образующихся полупродуктов, так называемые «предшественники изопрена», в условиях реакции разлагаются с образованием изопрена, либо изобутилена и формальдегида [17]. Побочные реакции, доля которых не превышает 5%, приводит к образованию продукта, схожего по свойствам и характеристикам с «зеленым маслом» - побочным продуктом стадии разложения ДМД в паровой фазе.





**Рисунок 4 – Схема образования полупродуктов**

### 1.3 Патентная часть

Объект поиска: синтез изопрена из изобутилена и формальдегида.

Источники: доступные фонды Роспатента, Европейское патентное ведомство.

Область поиска: запатентованные технические решения, направленные на усовершенствование способа синтеза изопрена из изобутилена и формальдегида.

Цель поиска: ознакомление с уровнем техники, выявление известных в данной области решений и их анализ, определение оптимальных методов, подходящих для осуществления поставленной цели.

Результаты поиска сведены в таблицу 1 приложения.

Анализ патентов показал, что способ получения изопрена из формальдегида и изобутилена существует в нескольких технических вариантах. В каждом из вариантов показано, каким образом можно снизить энергоемкость процесса и оптимизировать его. Основная часть представляет собой возможные варианты перехода на одностадийный синтез изопрена из изобутилена и формальдегида. В некоторой патентной литературе описаны способы переработки или снижения количества побочных продуктов производства изопрена [18,19]. Но не все предприятия готовы к капитальным затратам, которые связаны с реализацией данных мероприятий. В одном из патентов, разработанным ООО «Тольяттикаучук» и описывающим способ получения диметилдиоксана, была указана возможность использования тепла реакционной массы. В связи с этим, частичным прототипом для проектирования был выбран патент №2458058 ООО «Тольяттикаучук».

#### **1.4 Способы снижения энергетических затрат**

Целью энергосберегающей политики, проводимой в химической технологии и родственных ей областях, является не только снижение энергопотребления технологических процессов при росте выпуска продукции, но и также сокращение доли тепловыделений и других энергетических составляющих в окружающую среду [1].

В нефтехимической и химической промышленности энергоемкие производственные процессы представляют собой источники вторичных энергетических ресурсов (ВЭР), таких, как: тепловые выбросы, возникающие в качестве побочного результата экзотермической реакции или содержащиеся в отработанных материалах (например, в сбросных жидкостях и газах), энергия избыточного давления и т.д. Поэтому существует перспектива рационального использования различных низкопотенциальных источников тепла [16].

Так, уменьшение энергоемкости технологических процессов соответственно снижает загрязнение окружающей среды при производстве тепловой и других видов энергии. Более полное использование тепла отходящих пото-

ков уменьшает тепловое загрязнение окружающей среды, а также расход воды на охлаждение данных потоков.

Для снижения энергоемкости химико-технологических процессов могут быть использованы различные приемы: разработка более совершенных технологических процессов; оптимизация технологических режимов отдельных стадий производства, рекуперативный теплообмен между внутренними и внешними потоками, применение комбинированных (сопряженных, совмещенных) процессов, а также использование различных тепловых насосов [1]. Все методологические принципы, направленные на полное использование сырья и энергетических ресурсов, а также на охрану окружающей среды, подразделяются на три основные группы:

- химические;
- технологические;
- организационно- управленческие.

Химические принципы отражают общую направленность в создании новых производств и совершенствовании уже существующих. Их общность состоит в том, что они реализуются в виде конкретных химических методов и приемов, которые позволяют приблизить производство к безотходному ресурсосберегающему. Чаще всего они осуществляются за счет сокращения количества стадий получения, получения продуктов из доступного и дешевого сырья, повышения селективности процесса, достижения высоких конверсий реагентов и т.д. [16].

Технологические принципы отличаются от вышеописанных тем, что их реализация связана с технологическими приемами и методами, например, использование совмещенных процессов, организация потоков и др.

К организационным принципам относятся принцип кооперирования и комбинирования производств, принципы создания безотходных территориально-промышленных комплексов и технологии переработки отходов.

Зачастую, при использовании тех или иных принципов возникают затруднения, связанные с невозможностью их реализации на конкретном про-

изводстве или большими капитальными затратами, связанными с ними. Это относится к химическим и организационным принципам, если их применять к уже действующим производствам. В план снижения затрат могут также включаться и менее дорогостоящие мероприятия. Поэтому наиболее распространенными являются технологические принципы, благодаря их относительной простоте и возможности их применения во многих областях промышленности.

Один из методов, представляющий собой пример воплощения технологических принципов, направленных на снижение энергоемкости процесса, – это рекуперация тепла. С помощью этого приема выполняется возврат (полностью или частично) теплового потенциала, используемого в том или ином технологическом цикле, для вторичного применения [20]. Огромную пользу рекуперация способна приносить в промышленности, где расходы сырья и электроэнергии измеряются тоннами. Дает возможность получить существенную экономию энергоресурсов (например, водяного пара), снизить выбросы тепла в окружающую среду. Рекуперация довольно часто используется в системах вентиляции и кондиционирования воздуха [21].

Практически во всех химических производствах используется подогрев исходного сырья, а также катализаторов, реагентов и т.д. Получаемые в результате технологического процесса целевые продукты или полуфабрикаты необходимо охлаждать до температуры, пригодной для их хранения и транспортировки.

Современные предприятия, осуществляющие глубокую переработку химического сырья, затрачивают огромные средства на изготовление аппаратов, предназначенных для нагрева и охлаждения. Высокая эффективность работы подобных аппаратов дает возможность сократить расходы топлива и электроэнергии, а также оказывает значительное влияние на технико-экономические показатели того или иного процесса [22].

В аппаратах, где идет нагрев или охлаждение, происходит теплообмен между двумя потоками, при этом один из них нагревается, другой охлажда-

ется. Независимо от того, какое назначение имеет аппарат: охлаждение или нагревание, сопровождается ли теплообмен испарением или конденсацией, какие потоки обмениваются теплом, их называют теплообменными [23,24].

Конструкция теплообменных аппаратов разрабатывается на основании предъявляемых к ним технических требований и условий, при которых аппараты должны эксплуатироваться. К числу этих требований относятся функциональное назначение аппарата в технологической схеме производства (рекуперация тепла, охлаждение, нагревание, испарение, конденсация, кристаллизация, плавление и т.д.), вид и характеристика теплообменивающихся сред, передаваемая в аппарате тепловая нагрузка (тепловой поток), допускаемые в аппарате гидравлические сопротивления, рабочие параметры технологического процесса (температура и давление теплоносителей), условия пуска и остановки аппарата, если они налагают дополнительные требования при расчете и конструировании, а также требования по эксплуатационной надежности конструкции и безопасной ее эксплуатации [25].

Для того, чтобы дать комплексную оценку возможности применения приема рекуперации для производства изопрена, нужно детально изучить технологическую схему наиболее энергоемкой стадии данного процесса, т.е. стадии получения диметилдиоксана.

## **ГЛАВА 2. ОПТИМИЗАЦИЯ ДВУХСТАДИЙНОГО СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ ИЗОПРЕНА ИЗ ИЗОБУТИЛЕНА И ФОРМАЛЬДЕГИДА ЗА СЧЕТ СНИЖЕНИЯ ЭНЕРГОЕМКОСТИ СТАДИИ ПОЛУЧЕНИЯ ДИМЕТИЛДИОКСАНА**

### **2.1 Характеристика сырья, готовой продукции и описание технологической схемы синтеза ДМД**

Показатели ГОСТов и ТУ на сырье, вспомогательные материалы и готовую продукцию сведены в таблице 3 [26].

Производственный процесс в отделении И-6 обеспечивает синтез и выделение диметилдиоксана (ДМД) с использованием рециркуляции каталитических кислот. На смежных технологических узлах проводится укрепление формальдегидной воды, поступающей из отделения И-9, обезметаноливание всего (или части) метанольного формалина, полученного в отделении И-16, укрепление обезметанолённого формалина, разгонка высококипящих побочных продуктов (ВПП) с получением фракций оксаля и оксанола, используемых как товарная продукция [26].

Весь технологический процесс состоит из следующих стадий [26]:

- подготовка сырьевых продуктов;
- конденсация изобутилена с формальдегидом;
- отмывка масляного слоя реакционной массы от формальдегида и кислот;
- вакуумная упарка водного слоя реакционной массы;
- выделение отработанной изобутан-изобутиленовой фракции;
- отгонка «широкой» фракции органических соединений из масляного слоя;
- ректификация ДМД;
- разгонка ВПП на фракции;
- укрепление формальдегидной воды;
- обезметаноливание формалина;
- укрепление обезметанолённого формалина.

**Таблица 3 – Характеристика сырья и готовой продукции**

№ п/п	Наименование сырья, материалов, полупродуктов	Государственный или отраслевой стандарт, СТП, технические условия, регламент или методика на подготовку сырья	Показатели по стандарту, обязательные для проверки	Регламентируемые показатели
1	2	3	4	5
1	Фракция изобутан-изобутиленовая	ТУ 2411-010-04605527-96 изм. № 1	1. Углеводородный состав 2. Содержание свободной воды	<div>1. Внешний вид</div> <div>Бесцветная прозрачная жидкость</div> <div>2. Углеводородный состав, % масс</div> <div>- сумма C<sub>3</sub>, не более 0,5</div> <div>- сумма бутиленов, не более 1,0</div> <div>- бутан, не более 2,0</div> <div>- изобутилен, не менее 40,0</div> <div>- сумма углеводородов C<sub>5</sub> и выше, не более 0,1</div> <div>- содержание сероводорода и меркаптановой серы, %</div> <div>(по массе) отсутствие</div> <div>- Содержание свободной воды, % отсутствие</div>

**Продолжение таблицы 3**

1	2	3	4	5
2	Формалин обезметаноленный	Технологический регламент производства формальдегида (формалина) окислением метанола	1. Массовая доля формальдегида 2. Массовая доля метанола	1. Массовая доля формальдегида не нормируется 2. Массовая доля метанола не нормируется
3	Кислота щавелевая	ГОСТ 22180-76 с изм. № 1,2;	1. Содержание щавелевой кислоты	<div>1. Массовая доля щавелевой кислоты (<math>\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}</math>), %, не менее 99,5</div> <div>2. Массовая доля нерастворимых в воде веществ, %, не более 0,010</div> <div>3. Массовая доля остатка после прокаливания, %, не более 0,02</div> <div>4. Массовая доля азота (N) общего из нитратов, нитритов и аммиака, %, не более 0,002</div> <div>5. Массовая доля сульфатов (<math>\text{SO}_4</math>), %, не более 0,0010</div> <div>6. Массовая доля хлоридов (Cl), %, не более 0,001</div> <div>7. Массовая доля железа (Fe), %, не более 0,0005</div> <div>8. Массовая доля кальция (Ca), %, не более Не нормируется</div> <div>9. Массовая доля магния (Mg), не более Не нормируется</div> <div>10. Массовая доля тяжелых металлов (Pb), %, не более 0,001</div>



**Продолжение таблицы 3**

1	2	3	4	5	
4	Кислота ортофосфорная термическая	ГОСТ 10678-76 с изменениями № 1-6	Массовая доля ортофосфорной кислоты	1. Внешний вид	Марка А
					Бесцветная жидкость прозрачная в слое 15÷20 мм при рассматривании на белом фоне
				2. Массовая доля ортофосфорной кислоты (H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ), %, не менее	73,0
				3. Массовая доля хлоридов, %, не более	0,005
				4. Массовая доля сульфатов, %, не более	0,010
				5. Массовая доля нитратов, %, не более	0,0003
				6. Массовая доля железа, %, не более	0,005
				7. Массовая доля тяжелых металлов сероводородной группы (Pb), %, не более	0,0005
				8. Массовая доля мышьяка, %, не более	0,0001
				9. Массовая доля восстанавливающих веществ в пересчете на H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub> , %, не более	0,1
				10. Наличие метафосфорной кислоты (HPO <sub>3</sub> )	выдерживает испытание
				11. Массовая доля взвешенных частиц	выдерживает испытание

**Продолжение таблицы 3**

1	2	3	4	5
5	Пар 13 ати	Проект	1. Давление 2. Температура	1. Давление, ати, не ниже 9,0 2. Температура, °С, не ниже 255 3. Содержание соединений железа, мкг/кг, не более 20
6	Пар 20 ати	Проект	1. Давление 2. Температура	1. Давление, ати, не ниже 17,0 2. Температура, °С, не ниже 255
7	Триметилкарбинол (ТМК)		Массовая доля: -основного вещества -воды -C <sub>4</sub> -углеводородов -примесей	Внешний вид Прозрачная бесцветная жидкость Массовая доля, %: -основного вещества (ТМК) 88,0 -воды 12,0 -C <sub>4</sub> -углеводородов 0,2 -примесей 0,1
8	Изопрен	ТУ-2411-005-48158319-2010	Содержание нерастворенной влаги; Массовая доля: -основного вещества; -метилаля; ЦПД; -α-ацетиленов; -карбонильных соединений; -сернистых соединений; -перекисных соединений	Нерастворенной влаги отс. отс. Изопрена, %, не менее 99,0 99,0 1. Суммы бутенов и пентенов, %, не более 1,0 1,0 2. Метилаля, %, не более 0,0008 0,001 3. Метил-трет-бутилового эфира, %, не более 0,0001 - 4. Циклопентадиена (ЦПД), %, не более 0,0001 0,0001 5. α-ацетиленовых углеводородов, %, не более 0,0002 0,0003 6. Карбонильных соединений, %, не более 0,0003 0,0002 7. Сернистых соединений, %, не более 0,0002 0,0003

**Продолжение таблицы 3**

1	2	3	4	5
				<div>8. Ингибитора, %, не менее</div> <div>9. Перекисных соединений (на активный кислород), %, не более</div> <div>0,005    0,005</div> <div>0,0005    0,0005</div>
9	Вода оборотная	Проект	<div>1. Давление прямой воды</div> <div>2. Температура прямой воды:</div> <div>- летом,</div> <div>- зимой</div>	<div>1. Давление прямой воды, кгс/см<sup>2</sup>, не менее</div> <div>2. Давление обратной воды, кгс/см<sup>2</sup>, не более</div> <div>3. Температура прямой воды, °С, не более</div> <div>- летом</div> <div>- зимой</div> <div>4. ХПК, мг О<sub>2</sub>/л, не более</div> <div>5. Продукты производства</div> <div>6. pH</div> <div>7. Температура оборотной воды с любого аппарата, °С, не более</div> <div>4,2</div> <div>1,8</div> <div>25</div> <div>21</div> <div>80,0</div> <div>отсутствие</div> <div>6,5÷8,5</div> <div>35</div>
10	Электроэнергия	ГОСТ 13109-87		Согласно ГОСТ 13109-87

## **2.2 Конденсация изобутилена с формальдегидом в РБ-1**

### **(узел синтеза)**

В реакторный блок РБ-1 насосом Н-4'1.2 через подогреватель Т- 19а/2,3 или 2/2, обогреваемый вторичным паром, подается раствор формальдегида с катализатором [26].

Через подогреватель Т-14/2, обогреваемый паровым конденсатом, циркулирующим в межтрубном пространстве реакторов РБ-1 и РБ-2, и Т-14/1, обогреваемый паром, подается изобутан-изобутиленовая фракция.

Синтез предшественников изопрена осуществляется в последовательно соединенных реакторах Р-15а/1, Р-16/1, Р-15а/2 кожухотрубного типа с выделением тепла.

Температура в реакторе РБ-1 регулируется подачей парового конденсата в межтрубное пространство реакторов. Давление в реакторе РБ-1 задается таким образом, чтобы реакционная масса при температуре реакции находилась в жидкой фазе.

Реакционная масса, выходящая сверху реактора Р-15а/2, охлаждается в теплообменнике Т-19/2 оборотной водой и поступает в емкость Е-16а, где расслаивается на масляный и водный слой. Масляный слой из емкости Е-16а поступает на отмывку от кислот в Э-309/2.

Водный слой из емкости Е-16а. сливается в емкость Е-1/3.

## **2.3 Энергосбережение при синтезе 4,4-диметил-1,3-диоксана**

Реакция конденсации изобутилена с формальдегидом (синтез диметилдиоксана) с получением 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  $90\div 100^{\circ}\text{C}$  под давлением  $17\div 22\text{ кгс/см}^2$ , обеспечивающим жидкое состояние изобутилена и изобутана. Соотношение изобутилена к формальдегиду при синтезе ДМД выдерживается в пределах  $1,00\div 1,2:1$ . Реакция конденсации изобутиле-

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

Синтез ДМД осуществляется в двух реакторных блоках, каждый из которых состоит из трех последовательно соединенных реакторов. Движение реакционных продуктов происходит по прямоточной схеме [5].

Формальдегидная шихта подается насосом через теплообменник в нижнюю часть реактора. В теплообменнике формальдегидная шихта подогревается паром низкого давления (вторичный пар), подаваемого в межтрубное пространство теплообменника, который вырабатывается в дефлегматорах-испарителях. Имеется возможность подачи в межтрубное пространство теплообменника пара давления 6 кгс/см<sup>2</sup>. Температура формальдегидной шихты выдерживается в пределах 80÷100 °С.

Изобутилен поступает в реактор в составе углеводородной фракции, состоящей из «широкого» спектра органических соединений: ТМК(триметилкарбинол), ДМД, изобутан, изобутилен, метилаль, метанол и небольшое количество других органических продуктов [5].

Вход углеводородов в реактор осуществляется через распределительное устройство, которое находится под трубной доской каждого реактора. Сопла распределительного устройства обеспечивают равномерное диспергирование углеводородной фазы в водную и увеличивают площадь контакта фаз в зоне реакции.

Для достижения необходимой температуры в зоне реакции углеводородный реагент перед подачей в реактор подогревается в теплообменнике до температуры 60÷95 °С паром давления 6,0 кгс/см<sup>2</sup>, подаваемым в межтрубное пространство теплообменника [5].

Для снятия тепла реакции конденсации и поддержания температурного режима в реакторах синтеза ДМД, через межтрубное пространство каждого реактора производится циркуляция охлажденного парового конденсата. Конденсат насосом подается в нижнюю часть межтрубного пространства каждого реактора.

После конденсации реакционная масса из реактора подается в теплообменник, охлаждаемый обратной водой. Далее происходит разделение продуктов на две фазы: масляный слой, содержащий углеводороды ДМД, ТМК (триметилкарбинол), другие органические соединения, и водный слой, который содержит не прореагировавший формальдегид, смесь кислот и растворенные в воде продукты реакций. Масляный слой из смеси за счет разности давлений поступает на отмывку от формальдегида и кислот в отмывные колонны. Водный слой выводится в отстойник, из которого периодически собирается масляный слой.

Реакция между формальдегидом и изобутиленом протекает более полно, если исходное сырье подогревать. Поэтому для достижения необходимой температуры в зоне реакции реагенты перед подачей в реактор подогреваются в теплообменнике до температуры  $60 \div 95$  °С паром давления  $6,0 \text{ кгс/см}^2$ .

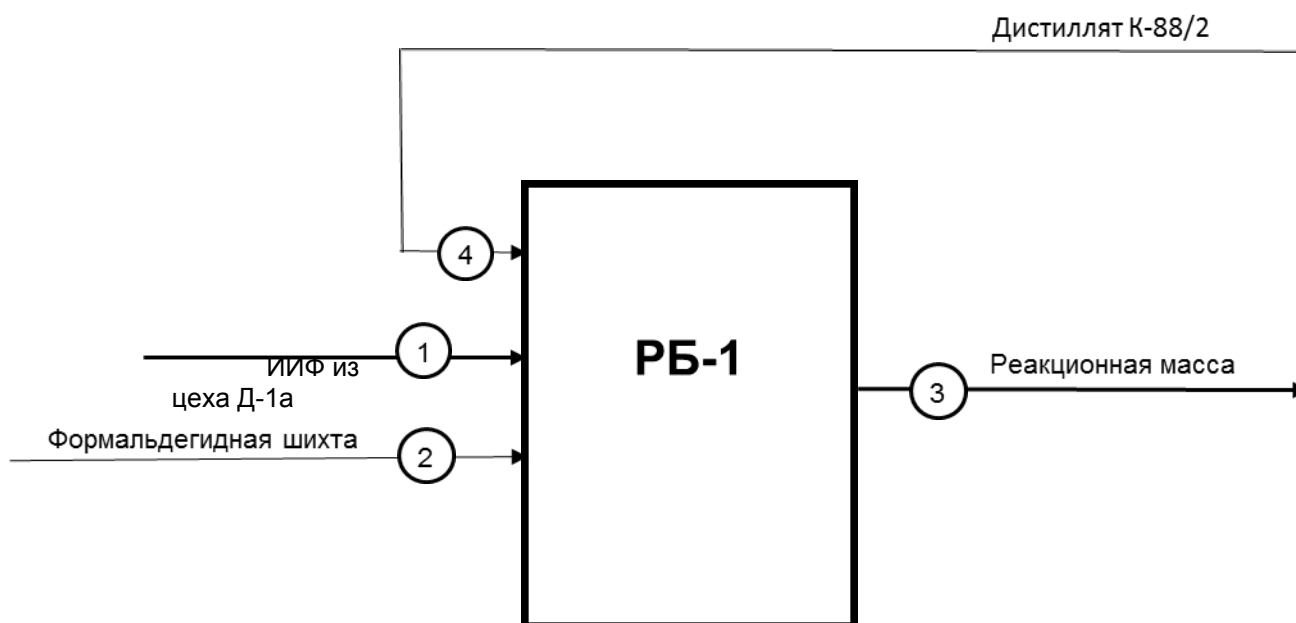
Как описано выше, формальдегидная шихта в теплообменнике подогревается вторичным паром, но в действительности данного тепла недостаточно, поэтому это компенсируется за счет подачи пара с ТЭЦ. А тепло реакционной массы снимается охлажденной обратной водой для её дальнейшего разделения. В связи с этим возникает вопрос о возможности сопряжения этих двух процессов и рекуперации тепла реакционной массы, поскольку затраты на тепловую энергию в виду её многотоннажности существенны.

Наличие большого числа вариантов осуществления комбинированного процесса ставит задачу выбора оптимального варианта и установления оптимальных технологических параметров его проведения. Выбор зависит от конкретных условий проведения процесса нагрева и охлаждения. Определяющими факторами являются: состав исходной смеси и её физико-химические свойства, производительность установки, требуемая температура нагрева и охлаждения, наличие необходимого оборудования, а также энергетические, капитальные и другие виды затрат на данный процесс. Здесь важно учитывать, как внутренние параметры отдельных стадий, так и переходные параметры потоков. Поэтому при разработке технологической схемы с приме-

нием рекуперации тепла реакционной массы для подогрева реагентов необходимо учесть все нюансы.

## 2.4 Материальный баланс синтеза ДМД

Схема материальных потоков реакторного блока 1 (РБ-1) представлена на рисунке 3.



**Рисунок 5 – Схема материальных потоков реакторного блока 1**

Состав изобутан-изобутиленовой фракции представлен в таблице 4, формальдегидной шихты в таблице 5, состав дистиллята К-88 в таблице 6, общий состав реакционной массы в таблице 7 [26].

**Таблица 4 – Состав изобутан-изобутиленовой фракции**

№	Наименование	Состав % (масс.)
1	2	3
1	пропан (C <sub>3</sub> )	0,22
2	изобутан	37,44
3	н-бутан	0,25

**Продолжение таблицы 4**

1	2	3
4	изобутилен	35,59
5	бутилены (цис-,транс-)	0,29
6	бутадиен	0,04
7	метилаль	0,11
8	метанол	0,22
9	ТМК	11,19
10	вода	0,36
11	Х	0,09
12	формальдегид	0,16
13	ДМД	14,06

**Таблица 5 – Состав формальдегидной шихты**

№	Наименование	Состав % (масс.)
1	ТМК	0,47
2	ДМД	7,81
3	формальдегид	31,37
4	вода	46,77
5	сумма кислот	2,31
6	ВПП	10,64
7	Н. спирт 130 ° С	0,03
8	метанол	0,60

**Таблица 6 – Состав дистиллята К-88**

№	Наименование	Состав % (масс.)
1	2	3
1	C <sub>4</sub>	10,56
2	C <sub>5</sub>	2,18



**Продолжение таблицы 6**

1	2	3
3	формальдегид	2,94
4	вода	18,08
5	ТМК	58,74
6	ДМД	4,09
7	Н. спирт 130 ° С	0,001
8	метанол	0,67
9	метилаль	2,47
10	Х	0,28

**Таблица 7 – Общий состав реакционной массы**

№	Наименование	Состав % (масс.)
1	изобутан	0,005
2	изобутилен	18,40
3	н-бутилены	0,00
4	н-бутан	0,01
5	формальдегид	0,01
6	метанол	0,14
7	ДМД	1,32
8	изопрен	21,65
9	МТГП+ МДГП	0,42
10	ВПП	3,38
11	ТМК	2,98
12	вода	49,89
13	сумма кислот	1,81

Для синтеза ДМД из изобутан-изобутиленовой фракции приняты следующие данные: превращение формальдегида – 80%, изобутилена 80%, расход с учетом рецикла ТМК (дистиллят К-88) представлен в таблице 8 [27].

**Таблица 8 – Расход с учетом рецикла**

№	Наименование продуктов	Расход формальдегида, % (масс.)	Расход изобутилена, % (масс.)
1	4,4-диметилдиоксан-1,3	82	82,4
2	изопрен	0,3	0,6
3	непред. спирт 97° С	0,1	0,2
4	непред. спирт 130° С	0,2	0,4
5	метилаль	0,3	-
6	прочие легкокипящие	0,5	0,5
7	преддиольные фракции	1,9	1,91
8	диольные фракции	2	4
9	диоксановый спирт	7,1	4,8
10	фракции высших диолов	2,3	1,16
11	высококипящий остаток	3,3	1,33
12	ТМК	-	2,24
13	метилтретичнобутилового эфира	-	0,46

Расходные коэффициенты на 1 т изопрена-ректификата [27]:

- формальдегид – 0,9135 т;
- изобутилен – 1,2663.

Расходные коэффициенты на 1 тонну ДМД:

- формальдегид – 0,435;
- изобутилен – 0,603.

Расход ДМД ректификата на 1 тонну ихопрена – 1,975 т.

Время работы оборудования в год: 8256 часов (21 день КАП ремонт).

Среднечасовая производительность по ДМД в пересчете на 100 % составляет:

$$G_{\text{ср.ч}} = G_{\text{пл.}} \cdot 1000 / t_{\text{эф.}}, \quad (2.1)$$

где  $G_{\text{пл.}}$  – максимальная годовая производительность;

$t_{\text{эф.}}$  – время работы оборудования.

$$G_{\text{ср.ч}} = 180000 \cdot 1000 / 8256 = 21778,58 \text{ кг/час}$$

Расход изобутилена составляет:

$$m_{\text{ИЗОБ.}} = G_{\text{ср.ч}} / 0,603, \quad (2.2)$$

где 0,603 – расходный коэффициент изобутилена на 1 т ДМД.

$$m_{\text{ИЗОБ.}} = 21778,58 / 0,603 = 36117,05 \text{ кг/час}$$

Потери ДМД в цехе И-6 принимается 2% [26]:

Количество ДМД получаемое в реакторе с учетом потерь составляет:

$$m_{\text{ДМД}} = G_{\text{ср.ч}} \cdot 1,02; \quad (2.3)$$

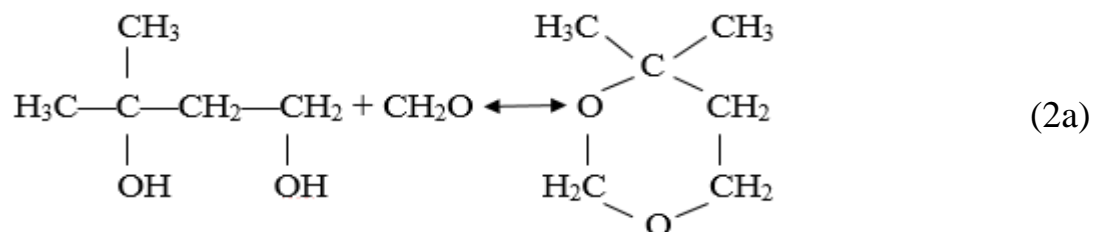
$$m_{\text{ДМД}} = 21778,58 \cdot 1,02 = 22214,15 \text{ кг/час}$$

Потери ДМД в цехе И-6 равны:

$$m_{\text{пот}} = m_{\text{ДМД}} - G_{\text{ср.ч}} \quad (2.4)$$

$$m_{\text{пот}} = 22214,15 - 21778,58 = 435,57 \text{ кг/час}$$

Количество изобутилена, потребное для получения ДМД (по уравнению):



Мольные массы входящих в реакцию веществ:

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

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

Количество изобутилена:

$$m_{\text{ИЗОБ.}} = M_{\text{ИЗОБ.}} \cdot m_{\text{ДМД}} / M_{\text{ДМД}}; \quad (2.5)$$

$$m_{\text{ИЗОБ.}} = 56 \cdot 22214,15 / 116 = 10\,724,07 \text{ кг/час}$$

Превращение изобутилена в ДМД составляет 82,4%.

Расход на синтез:

$$m_{\text{ИЗ.С.}} = m_{\text{ИЗОБ.}} / 0,824; \quad (2.6)$$

$$m_{\text{ИЗ.С.}} = 10724,07 / 0,824 = 13\,014,648 \text{ кг/час}$$

На образование побочных продуктов:

$$m_{\text{ИЗ.ПП}} = m_{\text{ИЗ.С.}} - m_{\text{ИЗОБ.}}; \quad (2.7)$$

$$m_{\text{ИЗ.ПП}} = 13014,648 - 10724,07 = 2290,578 \text{ кг/час}$$

Конверсия изобутилена в реакторе составляет 80 % [28].

Необходимое количество изобутилена, подаваемого в реактор без учёта потерь:

$$m_{\text{ИЗОБ.Р.}} = m_{\text{ИЗ.С.}} / 0,8; \quad (2.8)$$

$$m_{\text{ИЗОБ.Р.}} = 13014,648 / 0,8 = 16\,268,31 \text{ кг/час}$$

Проскок не прореагировавшего изобутилена:

$$m_{\text{ИЗ.Н.}} = m_{\text{ИЗОБ.Р.}} - m_{\text{ИЗ.С.}}; \quad (2.9)$$

$$m_{\text{ИЗ.Н.}} = 16268,31 - 13014,648 = 3253,662 \text{ кг/час}$$

Содержание изобутилена во фракции  $C_4$  составляет 35,59 %, тогда количество подаваемой фракции составляет:

$$m_{\text{ФР.}} = m_{\text{ИЗОБ.Р.}} / 0,3559; \quad (2.10)$$

$$m_{\text{ФР.}} = 16268,31 / 0,3559 = 45\,710,34 \text{ кг/час}$$

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

$$M_{\text{ФОРМ.}} = m_{\text{ДМД}} / 0,435; \quad (2.11)$$

$$M_{\text{ФОРМ.}} = 22214,15 / 0,435 = 51\,067,01 \text{ кг/час}$$

Количество формальдегида, необходимое для получения ДМД:

Мольные массы входящих в реакцию веществ:

Мольная масса формальдегида:  $M_{\text{форм.}} = 60 \text{ кг/моль};$

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

Количество формальдегида:

$$m_{\text{ФОРМ.}} = M_{\text{ФОРМ.}} \cdot m_{\text{ДМД}} / M_{\text{ДМД}}; \quad (2.12)$$

$$m_{\text{ФОРМ.}} = 60 \cdot 22214,15 / 116 = 11\,490,0776 \text{ кг/час}$$

Превращение формальдегида в ДМД составляет 82 % [28].

Количество формальдегида расходуется на синтез ДМД в реакторах:

$$m_{\text{ФОРМ.Р.}} = m_{\text{ФОРМ.}} / 0,82; \quad (2.13)$$

$$m_{\text{ФОРМ.Р.}} = 11\,490,0776 / 0,82 = 14012,2898 \text{ кг/час}$$

На образование побочных продуктов:

$$m_{\text{П.П.}} = m_{\text{ФОРМ.Р.}} - m_{\text{ФОРМ.}}; \quad (2.14)$$

$$m_{\text{П.П.}} = 14012,2898 - 11\,490,0776 = 2522,2122 \text{ кг/час}$$

Конверсия формальдегида в реакторе составляет 80 %.

Необходимое количество формальдегида, поданного в реактор без учета потерь [28]:

$$m_{\text{ФОРМ.Р2}} = m_{\text{ФОРМ.Р.}} / 0,8; \quad (2.15)$$

$$m_{\text{ФОРМ.Р2}} = 14012,2898 / 0,8 = 17\,515,36 \text{ кг/час}$$

Проскок непрореагировавшего формальдегида:

$$m_{\text{ФОРМ.Н.}} = m_{\text{ФОРМ.Р2}} - m_{\text{ФОРМ.Р.}}; \quad (2.16)$$

$$m_{\text{ФОРМ.Н.}} = 17515,36225 - 14012,2898 = 3503,072 \text{ кг/час}$$

Содержание формальдегида в водном растворе составляет 31,37%, тогда необходимое количество формальдегидной шихты, подаваемой в реактор [28]:

$$m_{\text{ФШ}} = m_{\text{ФОРМ.Р2}} / 0,3137 \quad (2.17)$$

$$m_{\text{ФШ}} = 17515,36225 / 0,3137 = 55\,834,75 \text{ кг/час}$$

Данные, полученные в результате расчета, представлены в таблице 11.

## 2.5 Энергетический баланс синтеза ДМД

Количественный и качественный состав материальных потоков, поступающих в реактор, представлен в таблице 9 [26].

**Таблица 9 – Количественный и качественный состав материальных потоков, поступающих в реактор**

№ п/п	Наименование	Значение	Ед. изм.
1	С <sub>4</sub> фракция	45710,34	кг/ч
	температура	90	° С
	удельная теплоемкость	1,8	кДж/кг·С
2	формальдегидная шихта	55834,754	кг/ч
	температура	90	° С
	удельная теплоемкость	2,3	кДж/кг·С

Теплота образования ДМД составляет 127 ккал/кг·С.

Теплота образования ТМК составляет 236 ккал/кг·С [29].

Количественный состав материальных потоков, выходящих из ректора, представлен в таблице 10 [26].

**Таблица 10 – Количественный состав материальных потоков, выходящих из ректора**

№п/п	Наименование	Значение	Ед. изм.
1	водно-масляная смесь	101545,094	кг/ч
2	температура	95	° С

### 2.5.1 Расчет теплового баланса

Количество теплоты рассчитываем по формуле [30]:

$$Q = c \cdot m \cdot T, \quad (2.18)$$

где  $Q$  – количество теплоты, кДж/ч;

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

$T$  – температура вещества, °С.

Количество теплоты, поступающее с реагентами:

Количество теплоты, поступающее с фракцией  $C_4$ :

$$Q_1 = C_{\text{Фр}C_4} \cdot m_{\text{Фр}C_4} \cdot T_{\text{Фр}C_4}; \quad (2.19)$$

$$Q_1 = 1,8 \cdot 45710,34 \cdot 90 = 7405075,08 \text{ кДж/ч}$$

Количество теплоты, поступающее с формальдегидной шихтой:

$$Q_2 = C_{\text{ФШ}} \cdot m_{\text{ФШ}} \cdot T_{\text{ФШ}} \quad (2.20)$$

$$Q_2 = 2,3 \cdot 55834,754 \cdot 90 = 11557794,078 \text{ кДж/ч}$$

Теплота образования ДМД и ТМК в кДж (1 ккал= 4,19 кДж):

$$Q_{\text{ДМД}} = 4,19 \cdot 127 = 532 \text{ кДж/кг} \cdot \text{°С}; \quad (2.21)$$

$$Q_{\text{ТМК}} = 4,19 \cdot 236 = 989 \text{ кДж/кг} \cdot \text{°С} \quad (2.22)$$

где 127 и 236 – теплоты образования ДМД и ТМК в ккал.

Коэффициент, учитывающий образование высококипящих побочных продуктов (ВПП):  $K = 1,4$  [27].

Количество образовавшегося триметилкарбинола (ТМК) составляет:

$m_{\text{ТМК}} = 291,53$  кг/ч, что составляет 2,24% от превращения изобутилена.

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

$$Q_3 = K \cdot (m_{\text{ДМД}} \cdot Q_{\text{ДМД}} + m_{\text{ТМК}} \cdot Q_{\text{ТМК}}) \quad (2.23)$$

$$Q_3 = 1,4 \cdot (22214,15 \cdot 532 + 291,53 \cdot 989) = 16948751,358 \text{ кДж/ч}$$

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

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

Содержание масляного слоя в смеси составляет 66%, содержание водного слоя в смеси составляет 34%.

Удельная теплоемкость водно-масляной смеси равна [26]:

$$c_{\text{ВМС}} = c_{\text{МС}} \cdot 0,66 + c_{\text{ВС}} \cdot 0,34; \quad (2.24)$$

$$c_{\text{ВМС}} = 2,1 \cdot 0,66 + 3,77 \cdot 0,34 = 2,66 \text{ кДж/кг·С}$$

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

$$Q_4 = C_{\text{ВМС}} \cdot m_{\text{ВМС}} \cdot T_{\text{ВМС}} \quad (2.25)$$

$$Q_4 = 2,66 \cdot 101545,094 \cdot 95 = 25660445,25 \text{ кДж/ч}$$

Количество теплоты, поступающей в реактор:

$$Q_{\text{ВХ}} = Q_1 + Q_2 + Q_3; \quad (2.26)$$

$$Q_{\text{ВХ}} = 7405075,08 + 11557794,078 + 16948751,358 = 35911620,516 \text{ кДж/ч}$$

Количество тепла, снимаемое подаваемым в реактор конденсатом:

$$Q_{\text{К}} = Q_{\text{ВХ}} - Q_4; \quad (2.27)$$

$$Q_{\text{К}} = 35911620,516 - 25660445,25 = 10251175,266 \text{ кДж/ч}$$

Данные, полученные в результате расчета, представлены в таблице 12 и 13.



**Таблица 11 – Материальный баланс**

Приход			Расход		
Компоненты	%	кг/ч	Компоненты	%	кг/ч
Изобутилен	16,02	16 268,31	Изобутилен	3,2	3 253,66
ИИФ (C4 фракция) без изобутилена	28,99	29 442,03	Формальдегид	3,45	3 503,07
Формальдегид	17,25	17 515,36	Диметилдиоксан	21,88	22 214,15
Формальдегидная шихта без формальдегида	37,74	38 319,39	Побочные продукты реакции	4,74	4 812,79
			ИИФ (C4 фракция) без изобутилена	28,99	29 442,03
			Формальдегидная шихта без формальдегида	37,74	38 319,39
Суммарный расход $Q_{вх}$	100	101 545,09	Суммарный расход $Q_{вых}$	100	101 545,10

**Таблица 12 – Приходная статья теплового баланса**

Приход					
Наименование	Температура, ° С	%	Уд.теплота, кДж/кг· ° С	Поток,кг/ч	Количество теплоты, кДж
ИИФ (C4 фракция)	90	20,62	1,8	45710,34	7405075,08
формальдегидная шихта	90	32,18	2,3	55834,754	11557794,08
теплота реакции		47,2			16948751,36
сумма		100			35911620,52

**Таблица 13 – Расходная статья теплового баланса**

Расход					
Наименование	Температура, ° С	%	Уд.теплота, кДж/кг· ° С	Поток,кг/ч	Количество теплоты, кДж
водно-масляная смесь	95	71,45	2,66	101545,094	25660445,25
отвод тепла		28,55			10251175,27
сумма		100			35911620,52

## 2.6 Технологический расчет теплообменника

В качестве основного оборудования рассчитаем теплообменный аппарат для подогрева формальдегидной шихты. Подогрев осуществляется в настоящий момент теплообменником 19а/2,3. Обогрев шихты ведётся паром с давлением 6 кгс/см<sup>2</sup> ( $5,82 \approx 6$  атм.) и температурой 158 °С. Расход формальдегидной шихты составляет 55 834,75 кг/ч. Формальдегидная шихта поступает с температурой 60 °С и нагревается до температуры 90 °С.

Исходные данные для расчета представлены в таблице 14 [28,31].

**Таблица 14 – Параметры формальдегидной шихты**

№ п/п	Наименование	Значение	Ед. изм.
1	Удельная теплоемкость формальдегидной шихты, с	2,3	кДж/кг·С
2	Теплота конденсации пара, г	2091	кДж/кг
3	Расход формальдегидной шихты, m	55834,754	кг/ч
4	Начальная температура формальдегидной шихты, t <sub>1</sub>	60	°С
5	Конечная температура формальдегидной шихты, t <sub>2</sub>	90	°С
6	Температура насыщенного пара, t <sub>3</sub>	158	°С
7	Удельная теплоемкость парового конденсата, с <sub>вп</sub>	2,02	кДж/кг·С
9	Часовая производительность, m <sub>час</sub>	22,21	т/ч

### 2.6.1 Тепловой баланс теплообменника

Тепловой поток, принимаемый формальдегидной шихтой и, соответственно, отдаваемый насыщенным водяным паром (тепловая нагрузка) [35]:

$$Q = m \cdot c \cdot (t_2 - t_1); \quad (2.28)$$

$$Q = 55834,754 \cdot 2,3 \cdot (90 - 60) = 3516831,7 \text{ кДж/ч}$$

Расход пара [35]:

$$m_{\text{пара}} = 1,2 \cdot Q / r; \quad (2.29)$$

$$m_{\text{пара}} = 3516831,7 \cdot 1,2 / 2091 = 2018,268 \text{ кг/ч}$$

Как видно из расчёта на обогрев формальдегидной шихты ранее расходовалось около 2,018 т/ч пара.

### 2.6.2 Расчет теплообменного аппарата поз. 19а/2,3

Исходные данные для расчета представлены в таблице 15 [20,32,33,34].

**Таблица 15 – Исходные данные для расчета, основные параметры формальдегидной шихты и водяного пара**

№ п/п	Наименование	Значение	Ед. изм.
1	Расход продукта, $G_1$	55834,754	кг/ч
2	Начальная температура формальдегидной шихты, $t_{1н}$	60	°C
3	Конечная температура формальдегидной шихты, $t_{1к}$	90	°C
4	Коэффициент теплопроводности загрязнений стенок со стороны водяного пара, $k_1$	11 600	Вт/м <sup>2</sup> ·К
5	Плотность при температуре 60 °C, $\rho_1$	1105	кг/м <sup>3</sup>
6	Динамический коэффициент вязкости, при температуре 60 °C, $\mu_1$	0,00206	Па·с
7	Коэффициент теплопроводности, $\lambda_1$	0,33	Вт/м·C
8	Удельная теплоемкость, $c_1$	2,3	кДж/кг·C
9	Коэффициент теплопроводности загрязнений стенок со стороны формальдегидной шихты, $k_{1фш}$	5800	Вт/м <sup>2</sup> ·К

Для определения ориентировочной поверхности теплообмена служит формула [25]:

$$F_{\text{ор}} = Q / K_{\text{ор}} \cdot \Delta t_{\text{ср.лог}} ; \quad (2.30)$$

где  $K_{\text{ор}}$  – ориентировочное значение коэффициента теплопередачи, соответствующее турбулентному течению, которое при передаче тепла от конденсирующегося пара к органической жидкости при её вынужденном движении лежит в интервале  $120 \div 340 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$ ;

$\Delta t_{\text{ср.лог}}$  – среднелогарифмическая разность температур ( $^{\circ} \text{C}$ ), которая вычисляется по следующей формуле [9]:

$$\Delta t_{\text{ср.лог}} = [(t_{\text{п}} - t_{1\text{н}}) - (t_{\text{п}} - t_{1\text{к}})] / \ln [(t_{\text{п}} - t_{1\text{н}}) / (t_{\text{п}} - t_{1\text{к}})], \quad (2.31)$$

$$\Delta t_{\text{ср.лог}} = [(158 - 60) - (158 - 90)] / \ln [(158 - 60) / (158 - 90)] = 82,1^{\circ} \text{C}$$

Следовательно, ориентировочная поверхность теплообмена:

$$F_{\text{ор}} = 3516831,7 / 200 \cdot 82,1 = 214,2 \text{ м}^2$$

Примем ориентировочное значение критерия Рейнольдса для труб и диаметра труб:  $Re_{\text{ор}} = 15000$ . Что соответствует развитому турбулентному режиму течения жидкости в трубах. Такой режим течения возможен в теплообменнике с числом труб, приходящихся на один ход: для труб диаметром  $d_{\text{н}} = 25 \text{ мм}$  с толщиной стенки 2 мм [35].

Отношение числа труб к числу ходов вычислим по следующей формуле [10]:

$$n/z = 4 \cdot G_1 / \pi \cdot d_{\text{вн}} \cdot Re_{\text{ор}} \cdot \mu_1 ; \quad (2.32)$$

где  $G_1$  – расход формальдегидной шихты, кг/с;

$\mu_1$  – вязкость формальдегидной шихты, Па·с;

$d_{\text{вн}}$  – внутренний диаметр труб, м;

$Re_{op}$  – ориентировочное значение критерия Рейнольдса.

$$n/z = 4 \cdot 15,5 / 3,14 \cdot 0,02 \cdot 15000 \cdot 0,00206 = 32$$

Для подогрева формальдегидной шихты выбираем кожухотрубный теплообменный аппарат. Данный выбор обусловлен сравнительно большой поверхностью теплообмена. В трубное пространство направим формальдегидную шихту.

Условию  $F > 214,2 \text{ м}^2$  удовлетворяет кожухотрубный аппарат, со следующими характеристиками, представленными в таблице 16 [36]:

**Таблица 16 – Характеристики теплообменника**

Характеристика	Величина
Поверхность теплообмена, $\text{м}^2$	216,3
Длина трубок, м	4
Число ходов	4
Общее число трубок, шт	689
Диаметр кожуха, м	1
Диаметр трубок, мм	25×2

### 2.6.3 Уточненный расчет теплообменника

Для выбора формулы для расчета коэффициента теплоотдачи  $\alpha_1$  определим значение критерия Рейнольдса для подогреваемого раствора  $Re_1$  по формуле [37,38]:

$$Re_1 = \frac{4 \cdot G_1}{\pi \cdot d_{вн} \cdot \frac{n}{z} \cdot \mu_1}; \quad (2.33)$$

где  $G_1$  – расход формальдегидной шихты, кг/с;

$\mu$  – вязкость формальдегидной шихты, Па·с;

$d_{вн}$  – внутренний диаметр труб, м;

$n$  – число трубок, шт;

$Z$  – число ходов.

$$Re_1 = 4 \cdot 15,5 / 3,14 \cdot 0,02 \cdot 32 \cdot 0,002 = 15425,96$$

Определим значение критерия Прандтля по формуле [38]:

$$Pr_1 = c_1 \cdot \mu_1 / \lambda_1; \quad (2.34)$$

где  $c_1$  – удельная теплоемкость формальдегидной шихты, кДж/кг·С;

$\mu_1$  – динамический коэффициент вязкости формальдегидной шихты, Па·с;

$\lambda_1$  – коэффициент теплопроводности, Вт/м·С.

$$Pr_1 = 2,3 \cdot 0,00206 / 0,33 = 0,06$$

Поскольку значение  $Re_1 = 15425,96$ , то значение критерия Нуссельта найдем по формуле:

$$Nu_1 = 0,021 \cdot Re_1^{0,8} \cdot Pr_1^{0,43} \cdot (Pr_1 / Pr_{ст1})^{0,25} \quad (2.35)$$

Поправкой  $(Pr_1 / Pr_{ст1})^{0,25}$  пренебрегаем, поскольку разница температур между жидкостью и стенкой невелика, меньше  $\Delta t_{cr}$ , тогда:

$$Nu_1 = 0,021 \cdot 15425,96^{0,8} \cdot 0,06^{0,43} = 13,6$$

Значение коэффициента теплоотдачи  $\alpha_1$  определим по формуле [39,40]:

$$\alpha_1 = Nu_1 \cdot \lambda_1 / d_{вн}; \quad (2.36)$$

где  $Nu_1$  – значение критерия Нуссельта;

$\lambda_1$  – коэффициент теплопроводности, Вт/м·С;

$d_{вн}$  – внутренний диаметр труб, м.

$$\alpha_1 = 13,6 \cdot 0,33 / 0,02 = 224,5 \text{ Вт/м}^2 \cdot \text{К}$$

Коэффициент теплопроводности системы, представляющий собой сумму термических сопротивлений стенки трубы и слоёв загрязнений, рассчитаем по формуле [24]:

$$1/\Sigma r_{\text{ст}} = 1 / \left( 1/k_1 + \delta_{\text{ст}}/\lambda_{\text{ст}} + 1/k_{1\text{фш}} \right); \quad (2.37)$$

где  $k_1$  – коэффициент теплопроводности загрязнений стенок со стороны водяного пара, Вт/м<sup>2</sup>·К;

$k_{1\text{фш}}$  – коэффициент теплопроводности загрязнений стенок со стороны формальдегидной шихты, Вт/м<sup>2</sup>·К;

$\lambda_{\text{ст}}$  – коэффициент теплопроводности нержавеющей стали (17,5 Вт/м<sup>2</sup>·К);

$\delta_{\text{ст}}$  – толщина стальных стенок.

$$1/\Sigma r_{\text{ст}} = 1 / \left( 1/11600 + 0,0025/17,5 + 1/5800 \right) = 2490,798 \text{ Вт/м}^2 \cdot \text{К}$$

Найдем число Рейнольдса для паровой фазы по формуле [41]:

$$\text{Re}_{\text{п}} = G_{\text{п}} \cdot d_{\text{н}} / S_{\text{мтр}} \cdot \Sigma r_{\text{ст}}; \quad (2.38)$$

где  $G_{\text{п}}$  – расход пара, кг/с;

$d_{\text{н}}$  – диаметр труб, м;

$S_{\text{мтр}}$  – площадь наиболее узкого сечения потока в межтрубном пространстве, м<sup>2</sup>;

$1/\Sigma r_{\text{ст}}$  – коэффициент теплопроводности системы, Вт/м<sup>2</sup>·К.

$$\text{Re}_{\text{п}} = 0,56063 \cdot 0,025 / 0,017 \cdot 0,0004 = 2061,14$$

Коэффициент теплоотдачи со стороны греющего пара:

$$\alpha_2 = 2,04 \cdot \varepsilon \cdot \lambda_{\text{ст}} \cdot \left( \frac{\rho^2 \cdot l \cdot n}{G_{\text{п}} \cdot \mu} \right)^{\frac{1}{3}}; \quad (2.39)$$

где  $\lambda_{\text{ст}}$  – коэффициент теплопроводности нержавеющей стали (17,5 Вт/м<sup>2</sup>·К) [42];

$\rho$  – плотность парового конденсата при 158°C (3,170 кг/м<sup>3</sup>);

$l$  – длина трубок, м;

$n$  – число трубок, шт;

$G_{\text{п}}$  – расход пара, кг/с;

$\mu$  – коэффициент динамической вязкости водяного пара при 158°C (0,000148 Па·с).

$$\alpha_2 = 2,04 \cdot 0,2 \cdot 17,5 \cdot \left( \frac{3,170^2 \cdot 4 \cdot 689}{0,5606 \cdot 0,000148} \right)^{\frac{1}{3}} = 5107,57 \text{ Вт/м}^2 \cdot \text{К}$$

Коэффициент теплопередачи вычислим по формуле [43]:

$$K = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_1} + \frac{1}{\sum r_{\text{ст}}} + \frac{1}{\alpha_2}}; \quad (2.40)$$

$$K = \frac{1}{\frac{1}{224,5} + 0,0004 + \frac{1}{5107,57}} = 203,4 \text{ Вт/м}^2 \cdot \text{К}$$

Тогда необходимую поверхность теплопередачи рассчитаем по формуле 2.30:

$$F_{\text{тр}} = \frac{3516831,7}{203,4 \cdot 82,1} = 210,6 \text{ м}^2$$



#### 2.6.4 Предлагаемое техническое решение

Заменить подогрев формальдегидной шихты в теплообменнике 19а/2,3, осуществляемый паровым конденсатом на реакционную массу, выходящую из реакторов № 15а/2, 16/3 с температурой 95 °С.

Расход формальдегидной шихты составляет 55 834,75 кг/ч. Формальдегидная шихта поступает с температурой 60 °С и нагревается до температуры 90 °С.

**Таблица 17 – Исходные данные для расчета, основные параметры формальдегидной шихты и реакционной массы**

№ п/п	Наименование	Значение	Ед. изм.
1	Удельная теплоемкость формальдегидной шихты, с	2,3	кДж/кг·С
2	Теплота конденсации пара, r	2091	кДж/кг
3	Расход формальдегидной шихты, m	55834,754	кг/ч
4	Начальная температура формальдегидной шихты, t <sub>1</sub>	60	°С
5	Конечная температура формальдегидной шихты, t <sub>2</sub>	90	°С
6	Температура водно-масляного слоя на выходе из реактора, t <sub>3</sub>	95	°С
7	Удельная теплоемкость, водно-масляного слоя, c <sub>ВМС</sub>	2,66	кДж/кг·С
8	Расход, m <sub>сум</sub>	101545,094	кг/ч
9	Часовая производительность, m <sub>час</sub>	22,21	т/ч

Тепловой поток, принимаемый формальдегидной шихтой (тепловая нагрузка):

$$Q=m \cdot c \cdot (t_2-t_1); \quad (2.41)$$

$$Q= 55834,754 \cdot 2,3 \cdot (90-60) = 3516831,7 \text{ кДж/ч}$$

Количество водно-масляного слоя необходимого для подогрева формальдегидной шихты, при условии его охлаждения на 14 °С [44]:

$$m_{\text{ВМС}} = Q / \Delta t \cdot c_{\text{ВМС}} \quad (2.42)$$

$$m_{\text{ВМС}} = 3516831,7 / 14 \cdot 2,66 = 94436,942 \text{ кг/ч}$$

Как видно из расчёта количество водно-масляного слоя, необходимое на подогрев формальдегидной шихты, меньше выходящего из реакторов потока. Следовательно, для подогрева достаточно использовать один теплообменный аппарат, в котором будет осуществляться подогрев шихты всем объемом водно-масляного слоя из реакторов.

Тепло отданное водно-масляным слоем, с учётом 7 % потерь, составит [44]:

$$Q_{\text{ВМС1}} = m_{\text{СУМ}} \cdot c_{\text{ВМС}} \cdot \Delta t ; \quad (2.43)$$

$$Q_{\text{ВМС1}} = 101545,094 \cdot 2,66 \cdot 14 = 3781539,3 \text{ кДж/ч}$$

$$Q_{\text{ПОТ}} = Q_{\text{ВМС1}} \cdot 0,07 ; \quad (2.44)$$

$$Q_{\text{ПОТ}} = 3781539,3 \cdot 0,07 = 264707,751 \text{ кДж/ч}$$

Тепло с учётом потерь, составит:

$$Q_{\text{ВМС}} = Q_{\text{ВМС1}} - Q_{\text{ПОТ}} ; \quad (2.45)$$

$$Q_{\text{ВМС}} = 3781539,3 - 264707,751 = 3516831,549 \text{ кДж/ч}$$

На основании проведенных расчетов показано, что тепла, отдаваемого реакционной массой, достаточно для подогрева формальдегидной шихты:  $Q_{\text{ВМС}} \approx Q$  (тепловая нагрузка).

Параметры формальдегидной шихты и реакционной массы представлены в таблицах 18 и 19 соответственно [28,31].

**Таблица 18 – Параметры формальдегидной шихты**

№	Наименование	Значение	Ед. изм.
---	--------------	----------	----------

п/п			
1	Расход продукта, $G_1$	55834,754	кг/ч
2	Начальная температура формальдегидной шихты, $t_{1н}$	60	°C
3	Конечная температура формальдегидной шихты, $t_{1к}$	90	°C
4	Коэффициент теплопроводности загрязненный стенок со стороны формальдегидной шихты, $k_1$	5800	Вт/м <sup>2</sup> ·К
5	Плотность при температуре 60 °C, $\rho_1$	1105	кг/м <sup>3</sup>
6	Динамический коэффициент вязкости, при температуре 60 °C, $\mu_1$	0,00206	Па·с
7	Коэффициент теплопроводности, $\lambda_1$	0,33	Вт/м·C
8	Удельная теплоемкость, $c_1$	2,3	кДж/кг·C

**Таблица 19 – Параметры водно-масляного слоя**

№ п/п	Наименование	Значение	Ед. изм.
1	Расход продукта, $G_2$	101545,094	кг/ч
2	Начальная температура водно-масляного слоя, $t_{2н}$	95	°C
3	Конечная температура водно-масляного слоя, $t_{2к}$	81	°C
4	Коэффициент теплопроводности загрязненный стенок со стороны водно-масляного слоя, $k_2$	5800	Вт/м <sup>2</sup> ·К
5	Плотность при температуре 88 °C, $\rho_2$	920	кг/м <sup>3</sup>
6	Динамический коэффициент вязкости, при температуре 88 °C, $\mu_2$	0,00208	Па·с
7	Коэффициент теплопроводности, $\lambda_2$	0,36	Вт/м·C
8	Удельная теплоемкость, $c_2$	2,66	кДж/кг·C

Температура, до которой происходит нагрев водно-масляным слоем [45]:

$$t_4 = t_{1н} + \frac{Q_{ВМС}}{c_1 \cdot G_1}; \quad (2.46)$$

$$t_4 = 60 + 3516831,549 / 2,3 \cdot 55834,754 = 88 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Схема процесса теплопередачи [46]:

$$\frac{\begin{matrix} 60 \rightarrow 88 \\ 95 \leftarrow 81 \end{matrix}}{\Delta t_B = 35 \quad \Delta t_M = 7}; \quad (2.47)$$

где  $\Delta t_B$  и  $\Delta t_M$  – большая и меньшая разности температур системы,  $^\circ\text{C}$ .

Средняя разность температур [46]:

$$\Delta t_{CP} = \frac{\Delta t_B - \Delta t_M}{2,3 \cdot \lg(\Delta t_B / \Delta t_M)}; \quad (2.48)$$

$$\Delta t_{CP} = \frac{35 - 7}{2,3 \cdot \lg(35/7)} = 17,4 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Средняя температура водно-масляного слоя [46]:

$$t_1 = \frac{t_{2K} + t_{2H}}{2}; \quad (2.49)$$

$$t_1 = \frac{95 + 81}{2} = 88 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Средняя температура формальдегидной шихты [46]:

$$t_2 = t_1 - \Delta t_{CP}; \quad (2.50)$$

$$t_2 = 88 - 17,4 = 70,6 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Расход формальдегидной шихты:

$$G_{1ш} = G_1 / 3600; \quad (2.51)$$

$$G_{1ш} = 55834,754 / 3600 = 15,51 \text{ кг/с}$$

Объемный расход формальдегидной шихты:

$$V_1 = G_{1ш} / \rho_1; \quad (2.52)$$

$$V_1 = 15,51 / 1105 = 0,014036 \text{ м}^3/\text{с}$$

Количество теплоты, необходимое для нагрева формальдегидной шихты:

$$Q = G_{1ш} \cdot c_1 \cdot (t_{1к} - t_{1н}); \quad (2.53)$$

$$Q = 15,51 \cdot 2,3 \cdot (88 - 60) = 998,844 \text{ кВт}$$

Расход водно-масляного слоя [44]:

$$G_{2ВМС} = G_2 / 3600; \quad (2.54)$$

$$G_{2ВМС} = 101545,094 / 3600 = 28,21 \text{ кг/с}$$

Объемный расход водно-масляного слоя [44]:

$$V_2 = G_{2ВМС} / \rho_2; \quad (2.55)$$

$$V_2 = 28,21 / 920 = 0,030663 \text{ м}^3/\text{с}$$

Определение максимальной величины площади поверхности теплообмена:

Ориентировочное значение коэффициента теплопередачи от жидкости к жидкости равно:  $K_{\min} = 270 \text{ Вт/м}^2 \cdot \text{К}$ .

Тогда максимальную величину площади теплообмена найдем по формуле [47,48]:

$$F_{\max} = Q / K_{\min} \cdot \Delta t_{\text{ср.}}; \quad (2.56)$$

где  $Q$  – количество теплоты, необходимое для нагрева формальдегидной шихты;

$K_{\min}$  – ориентировочное значение коэффициента теплопередачи;

$\Delta t_{\text{ср.}}$  – средняя разность температур.

$$F_{\max} = 998844 / 270 \cdot 17,4 = 212,6 \text{ м}^2$$

Для подогрева формальдегидной шихты выбираем кожухотрубный теплообменный аппарат. Данный выбор обусловлен сравнительно большой поверхностью теплообмена. В трубное пространство направим формальдегидную шихту.

Условию  $F > 212,6 \text{ м}^2$  удовлетворяет кожухотрубный аппарат, со следующими характеристиками, представленными в таблице 16 [36].

Площадь проходного сечения по трубам [49]:

$$S_T = n \cdot 0,785 \cdot d_{\text{вн}}^2; \quad (2.57)$$

где  $n$  – число трубок, шт;

$d_{\text{вн}}$  – внутренний диаметр труб, м.

$$S_T = 689 \cdot 0,785 \cdot (0,02)^2 = 0,216346 \text{ м}^2$$

Трубное пространство:

Для обеспечения турбулентного течения при  $Re_1 > 10000$  скорость в трубах должна быть больше  $\omega_1$  [44]:

$$\omega_1 = 10000 \cdot \mu_1 / d_{\text{вн}} \cdot \rho_1; \quad (2.58)$$

$$\omega_1 = 10000 \cdot 0,000206 / 0,02 \cdot 1105 = 0,093213 \text{ м/с}$$

Необходимое количество труб [44]:

$$n_{\text{тр}} = V_1 / (0,785 \cdot d_{\text{вн}}^2 \cdot \omega_1); \quad (2.59)$$

где  $V_1$  – объемный расход формальдегидной шихты,  $\text{м}^3/\text{с}$ ;

$d_{\text{вн}}$  – внутренний диаметр труб, м;

$\omega_1$  – скорость потока в трубах, м/с.

$$n_{\text{тр}} = 0,014036 / (0,785 \cdot (0,02)^2 \cdot 0,093213) = 479,55;$$

Критерий Рейнольдса для формальдегидной шихты [44]:

$$Re_1 = 10000 \cdot n_{\text{тр}} / n; \quad (2.60)$$

$$Re_1 = 10000 \cdot 479,55 / 351 = 13662,393$$

Критерий Прандтля для формальдегидной шихты [44]:

$$Pr_1 = c_1 \cdot \mu_1 / \lambda_1; \quad (2.61)$$

$$Pr_1 = 2300 \cdot 0,000206 / 0,33 = 1,44$$

Для нагреваемых жидкостей среднее значение множителя, учитывающего направление теплового потока равно:

$$\left( \frac{Pr_1}{Pr_{\text{ср1}}} \right)^{0,25} = 1,05 \quad (2.62)$$

Критерий Нуссельта при развитом турбулентном течении в прямых трубах и каналах ( $Re > 10000$ ) [44]:

$$Nu_1 = 0,021 \cdot Re_1^{0,8} \cdot Pr_1^{0,43} \cdot (Pr_1 / Pr_{ст1})^{0,25} \quad (2.63)$$

$$Nu_1 = 0,021 \cdot 13662,393^{0,8} \cdot 1,44^{0,43} \cdot 1,05 = 52,472$$

Коэффициент теплоотдачи для формальдегидной шихты [44]:

$$\alpha_1 = Nu_1 \cdot \lambda_1 / d_{вн}; \quad (2.64)$$

$$\alpha_1 = 52,472 \cdot 0,33 / 0,02 = 865,788 \text{ Вт/м}^2 \cdot \text{К}$$

Межтрубное пространство:

Критерий Рейнольдса для водно-масляного слоя [44]:

$$Re_2 = G_{2ВМС} \cdot d_n / S_T \cdot \mu_2; \quad (2.65)$$

$$Re_2 = 28,21 \cdot 0,025 / 0,216346 \cdot 0,00208 = 1567,2$$

Критерий Прандтля для водно-масляного слоя [44]:

$$Pr_2 = c_2 \cdot \mu_2 / \lambda_2; \quad (2.66)$$

$$Pr_2 = 2660 \cdot 0,00208 / 0,36 = 15,37$$

Для охлаждающихся жидкостей среднее значение множителя, учитывающего направление теплового потока равно [44]:

$$\left( \frac{Pr_2}{Pr_{ст2}} \right)^{0,25} = 0,93 \quad (2.67)$$

При движении в межтрубном пространстве кожухотрубных теплообменников с сегментными перегородками при ( $Re > 1000$ ) критерий Нуссельта равен [44]:



$$Nu_2 = 0,24 \cdot Re_2^{0,8} \cdot Pr_2^{0,43} \cdot (Pr_2 / Pr_{ст2})^{0,25}; \quad (2.68)$$

$$Nu_2 = 0,24 \cdot 1567,2^{0,8} \cdot 15,37^{0,43} \cdot 0,93 = 256,197$$

Коэффициент теплоотдачи для водно-масляного слоя:

$$\alpha_2 = Nu_2 \cdot \lambda_2 / d_{вн}; \quad (2.69)$$

$$\alpha_2 = 256,197 \cdot 0,36 / 0,02 = 4611,546 \text{ Вт/м}^2 \cdot \text{К}$$

Коэффициент теплопроводности системы, представляющий собой сумму термических сопротивлений стенки трубы и слоёв загрязнений, рассчитаем по формуле [44]:

$$1/\Sigma r_{ст} = 1 / \left( 1/k_1 + \delta_{ст}/\lambda_{ст} + 1/k_{1фш} \right); \quad (2.70)$$

где  $k_1$  – коэффициент теплопроводности загрязнений стенок со стороны формальдегидной шихты, Вт/м<sup>2</sup>·К;

$k_2$  – коэффициент теплопроводности загрязнений стенок со стороны водно-масляного слоя, Вт/м<sup>2</sup>·К;

$\lambda_{ст}$  – коэффициент теплопроводности нержавеющей стали (17,5 Вт/м<sup>2</sup>·К);

$\delta_{ст}$  – толщина стальных стенок.

$$1/\Sigma r_{ст} = 1 / \left( 1/5800 + 0,0025/17,5 + 1/5800 \right) = 2178,111 \text{ Вт/м}^2 \cdot \text{К}$$

Коэффициент теплопередачи:

Коэффициент теплопередачи вычислим по формуле [44]:

$$K = 1 / \left( 1/\alpha_1 + 1/\sum r_{ст} + 1/\alpha_2 \right); \quad (2.71)$$

$$K = 1 / \left( 1/865,788 + 1/2178,111 + 1/4611,546 \right) = 310,969 \text{ Вт/м}^2 \cdot \text{К}$$

Тогда необходимая поверхность теплопередачи [44]:

$$F_{тр} = Q / K \cdot \Delta t_{ср.лог}; \quad (2.72)$$

$$F_{тр} = 998844 / 310,969 \cdot 17,4 = 184,6 \text{ м}^2$$

Запас площади поверхности теплообмена [50]:

$$\Delta = \frac{F - F_{тр}}{F_{тр}} \cdot 100\%; \quad (2.73)$$

$$\Delta = \frac{216,3 - 184,6}{184,6} \cdot 100\% = 17,2\%$$

Запас поверхности достаточен.

Таким образом, использование тепла реакционной массы для подогрева шихты позволило высвободить в процессе около 2,018 т/ч пара (6 атм.) и сократить количество оборотной воды на 340 м<sup>3</sup>.

### 2.6.5 Подбор оборудования

В виду того, что разность между температурой труб и кожуха превышает 17,4 °С, меньше допускаемой разности (40 °С) применяем кожухотрубный аппарат типа ТН.

По каталогу «Аппараты теплообменные кожухотрубчатые с неподвижными решетками» (ТУ 3612-024-00220302-02) выбираем теплообменник с неподвижной трубной решеткой (тип Н), горизонтальный (Г), с диаметром

кожуха 1000 мм, на условное давление в кожухе и трубах 40 кгс/см<sup>2</sup> (4 МПа), материального исполнения М9, исполнения «О» по температурному пределу, с гладкими теплообменными трубами (Г) диаметром 25 мм и длиной 4 метра, 4-х ходовой по трубному пространству, климатического исполнения (У), с деталями для крепления теплоизоляции (И), группы 4 [36].

Теплообменник 1000 ТНГ- 4,0-М9-О/25 Г- 4-4-У-И

### **ГЛАВА 3. ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ МОДЕРНИЗАЦИИ ПРОИЗВОДСТВА ДМД**

В общем балансе потребления тепловой энергии завода весьма важным является рациональное использование (первичное и вторичное) источников этой энергии, их распределение по потребителям и возможности экономии. Водяной пар расходуется в основном в процессах, направленных на снижение парциального давления углеводородов, на привод паровых насосов и турбин, а также на обогрев кипятильников, подогрев небольших потоков и отопление заводских помещений [2]. При повторном использовании отработанного пара, его расход снижается, а в случае возврата на ТЭЦ парового конденсата уменьшается расход тепловой энергии на собственные нужды. При хорошо организованном сборе конденсата (до 50% и более от потребляемого водяного пара) экономия тепла и топлива на ТЭЦ может составить 4—6% (0,015 т у. т. на 1 т конденсата), а при снижении расхода пара на каком-либо этапе производства она может достигать и 8%. При такой экономии значительно снижается негативное воздействие ТЭЦ на окружающую природную среду, которое связано с выбросами от сжигаемого топлива [51].

В качестве основного топлива на Тольяттинской ТЭЦ используется природный газ, резервного – уголь. В случае использования природного газа не образуется зола, но при этом проблема, связанная с загрязнением атмосферы остается актуальной. Это связано с тем, что при сжигании газа образуются оксиды азота и окись серы, которые попадают в атмосферу. По количеству выбросов сжиженный газ практически не уступает мазуту. Огромное количество вредных веществ с дымом и золой попадают в атмосферу и почву, оказывая на них пагубное влияние [52]. Продукты сгорания, попадая в атмосферу, вызывают выпадение кислотных дождей и усиливают парниковый эффект, что крайне неблагоприятно сказывается на общей экологической обстановке. Ещё одна злободневная проблема, связанная с угольными ТЭЦ – золоотвалы, мало того что для их обустройства требуются значительные тер-

ритории, они ещё и являются очагами скопления тяжёлых металлов и обладают повышенной радиоактивностью. Тяжёлые металлы и радиация попадают в окружающую среду, либо воздушным путём, либо с грунтовой водой.

Примеси, содержащиеся в выбросах тепловых электроцентральных, попадая в биосферу в районе расположения станции, вступив во взаимодействие с окружающей средой, претерпевают различные изменения. Вымываемые атмосферными осадками, они попадают в почву и водоёмы. Помимо основных компонентов, образующихся при сжигании органического топлива, в выбросах ТЭЦ содержатся пылевые частицы, имеющие различный состав, оксиды азота и серы, оксиды металлов, фтористые соединения и газообразные продукты неполного сгорания топлива. Попадая в атмосферу, они наносят большой вред не только основным компонентам биосферы, но и предприятиям, другим городским объектам, транспорту и местному населению. Наличие оксида серы в частицах пыли обусловлено присутствием в топливе минеральных примесей, оксид азота образуется из-за частичного окисления азота в высокотемпературном пламени.

В связи с вышеописанным можно сделать вывод, что модернизация существующей технологической схемы производства, влекущая за собой снижение потребления пара, позволяет существенно снизить негативное воздействие на окружающую среду, а именно сократить количество выбросов, производимых ТЭЦ.

Также данная модернизация позволит значительно сократить количество потребляемой оборотной воды, используемой для охлаждения реакционной массы. Поэтому появляется возможность сэкономленную оборотную воду реализовать в другом процессе, что является актуальным с связи с ограниченностью водных ресурсов и их загрязнением [56].

## ГЛАВА 4. ЭКОНОМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ МОДЕРНИЗАЦИИ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ДМД

В данной работе замена теплоносителя, а именно, использование тепла реакционной массы для подогрева шихты, позволяет высвободить в процессе около 2,018 т/ч пара (6 атм.) и сократить количество оборотной воды на 340 м<sup>3</sup>. В связи с этим наблюдается существенный экономический эффект.

### 4.1 Экономия пара

За счет высвобождения 2,018 т/ч пара (6 атм.) экономия пара в год составит:

$$N = m_{\text{пара}} \cdot t_{\text{эф.}}, \quad (4.1)$$

где  $N$  – экономия пара, т/год;

$m_{\text{пара}}$  – расход пара, т/час;

$t_{\text{эф.}}$  – время работы оборудования.

$$N = 2,018 \cdot 8256 = 16660,608 \text{ Т/год}$$

Поскольку требуемая тепловая нагрузка  $Q$  составляет 3,5 ГДж/ч, а стоимость 1 ГДж – 350 рублей, то экономия в год составит [26]:

$$Z = 3,5 \cdot Q \cdot t_{\text{эф.}}, \quad (4.2)$$

где  $Z$  – экономия, руб.;

$Q$  – тепловая нагрузка, ГДж/ч;

$t_{\text{эф.}}$  – время работы оборудования.

$$Z = 3,5 \cdot 350 \cdot 8256 = 10113600 \text{ руб.}$$

## 4.2 Экономия оборотной воды

На производство 1 т ДМД требуется 340 м<sup>3</sup> оборотной воды, стоимость 1000 м<sup>3</sup> составляет 700 рублей, отсюда стоимость необходимого количества:

$$P=0,34 \cdot 700=238 \text{ руб.}/\text{т}, \quad (4.3)$$

где P – стоимость оборотной воды, расходуемой на 1 т ДМД.

Мощность установки получения диметилдиоксана  $G_{\text{пл.}}$  составляет 180000 т/год, тогда годовая экономия будет следующей:

$$Z= P \cdot G_{\text{пл.}} ; \quad (4.4)$$

$$Z= 238 \cdot 180000=42840000 \text{ рублей}$$

Полученные экономические расчеты представлены в таблице 20 [26].

**Таблица 20 – Экономические показатели**

№	Наименование статей расхода	Ед. изм.	Цена за ед., руб.	Требуемое количество на 1 тонну ДМД	Экономия в год, руб.
1	Пар (6 кгс/см <sup>2</sup> )	ГДж	350	3,5	10113600
2	Оборотная вода	тыс. м <sup>3</sup>	700	0,34	42840000

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. В работе предложена модернизация технологической схемы производства диметилдиоксана.
2. Показана возможность замены теплоносителя для подогрева формальдегидной шихты на тепло реакционной массы.
3. Усовершенствование данной схемы за счет сопряжения двух процессов позволило вывести из процесса 2,018 т/ч водяного пара (6 атм.).
4. Показано сокращение количества потребляемой оборотной воды на 340 м<sup>3</sup>, используемой для охлаждения реакционной массы.
5. Модернизация существующей технологической схемы производства, позволяет существенно снизить негативное воздействие на окружающую среду, сокращая количество выбросов, производимых ТЭЦ.



## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Бесков В.С., Сафронов В.С. Общая химическая технология и основы промышленной экологии: учебник для вузов. – М.: Химия, 1999. – 472 с.
2. Калыгин В.Г. Промышленная экология: учеб. пособие для студ. высш. учеб. заведений. – М.: Изд. центр "Академия", 2004. – 432 с.
3. Платэ Н.А., Сливицкий Е.В. Основы химии и технологии мономеров. – М. «Наука», 2002. – 715 с.
4. Журавлева К. А., Назаров А. А., Поникаров С. И. Синтез изопрена из изобутилена и формальдегида. / К. А. Журавлева, А. А. Назаров, С. И. Поникаров // Вестник Казанского технологического университета. №23, 2012. – с. 36–38.
5. Кирпичников П. А., Аверек-Антонович Л.А., Аверек- Антонович Ю.О. Химия и технология синтетического каучука. – Л.: «Химия», 1998. – 424 с.
6. Огородников С.К., Идлис Г.С. Производство изопрена. – Л. «Химия», 1973. – 296 с.
7. Черный И.Р. Производство мономеров и сырья для нефтехимического синтеза. – М.: Химия, 1973. – 264 с.
8. Башкатов Т.В., Жигалин Я.Л. Технология синтетических каучуков: учебник для техникумов. – 2-е изд., перераб. – Л.: Химия, 1987. – 360 с.
9. Дытнерский Ю.И. Процессы и аппараты химической технологии. Ч.1,2./ Ю.П. Дытнерский. – М.: Химия, 1995. – 730 с.
10. Плановский А.Н. Процессы и аппараты химической и нефтехимической технологии/ А.Н. Плановский, П.И. Николаев. – М.: Химия, 1987. – 540 с.

11. David W. Hall. New Synthesis of Isoprene Based on Formaldehyde and Isobutylene/ David W. Hall et al. // Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development. – ACS Publications, 1970. – Vol. 9, No. 2, pp. 234–236.
12. Тарасова И.Е., Цветкова И.В., Голованов А.А. Исследование процесса разложения высококипящих побочных продуктов синтеза изопрена на цеолитных катализаторах. / И. Е. Тарасова, И.В. Цветкова, Голованов А.А. // Материалы конференции «Интенсификация тепло-массообменных процессов, промышленная безопасность и экология» г. Казань. 2015. – с. 138–140.
13. Черкашин М.И. Отходы и побочные продукты нефтехимических производств – сырье для органического синтеза. – М.: Химия, 1989. – 240 с.
14. Юкельсон И.И. Технология основного органического синтеза: Учебник для вузов. – М. Химия, 1968. – 848 с.
15. Оганесян. Э.Т. Руководство по химии: справ. пособие. – М.: Высш. школа, 1987. – 399 с.
16. Тимофеев В.С., Серафимов Л.А. Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза. – М. «Высшая школа», 2003. – 536 с.
17. Адельсон С.В., Вишнякова Т.П., Паушкин Я.М. Технология нефтехимического синтеза. – М.: Химия, 1985. – 608 с.
18. [http://www1.fips.ru/wps/portal/IPS\\_Ru](http://www1.fips.ru/wps/portal/IPS_Ru).
19. <http://worldwide.espacenet.com>.
20. <http://www.teplo-heat.ru/rekuperatsiya-tepla>.
21. Kaushik S. C. Thermodynamic evaluation of heat recovery through a Canopus heat exchanger for vapor compression refrigeration (VCR) system/ S. C. Kaushik et al. // Thermodynamic evaluation of heat recovery. – J Therm Anal Calorim, 2012. – pp. 1493–1499.
22. Крючков А.П. Общая технология синтетических каучуков. – М, Химия, 1965 г. – 462 с.

23. Авчухов В.В., Паюсте Б.Я. Задачник по процессам тепломассообмена: учебное пособие для вузов. – М.: Энергоатомиздат, 1986. – 144 с.
24. Исаченко В.П. Теплопередача/ В.П. Исаченко, В.А. Осипова, А.С. Сукомел. – М.: Энергоатомиздат, 1981. – 417 с.
25. Остриков А.Н., Логинов А.В., Попов А.С., Болгова И.Н. Расчет и проектирование теплообменников: учебник для вузов. – Воронеж: ВГТА, 2011. – 427 с.
26. Технологический регламент по производству изопрена. ОАО «ТольяттиКаучук».
27. 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.
28. Предприятие п/я В-8878. Технический проект IV очереди строительства производства синтетических каучуков и мономеров. Часть IV - Технологическая. Раздел А - технология производства. Том №13. Книга №1. М. 1970 г.
29. Справочник химика-энергетика: в 3 т. Т.3 – 2-е изд.; перераб. и доп. / под общ. ред. С.М. Гурвича. – М.: Энергия, 1972. – 215 с.
30. Сапожников С.З., Китанин Э.Л. Техническая термодинамика и теплопередача: учебник для вузов. – СПб.: Изд-во СПбГТУ, 1999. – 319 с.
31. Варгафтик В.Д. Справочник по теплофизическим свойствам жидкостей и газов/ В.Д. Варгафтик. – М.: Наука, 1972. – 720 с.
32. Справочник нефтехимика. В двух томах. Т.1/Под ред. С.К. Огородникова. – Л.: «Химия», 1978. – 496 с.
33. Огородников, С.К. Формальдегид/ С.К. Огородников. – Л.: Химия, 1984. – 280 с.
34. Уокер Дж. Ф. Формальдегид. Пер. со 2-го изд. (Нью Йорк: American Chemical Society Monograph Series, 1953 ) – М.: Госхимиздат, 1957. – 608 с.

35. Лашинский А.А. Основы конструирования и расчета химической аппаратуры. Справочник / А.А. Лашинский, А.Р. Толчинский. – Л.: Машиностроение, 1981. – 752 с.

36. ТУ 3612-024-00220302-02. Аппараты теплообменные кожухотрубчатые с неподвижными решетками и кожухотрубчатые с температурным компенсатором на кожухе. – М.: «ВНИИНЕФТЕМАШ», 2003. – 52 с.

37. Ульянов В.М., Сидягин А.А., Диков В.А. Технологические расчеты машин и аппаратов химических и нефтеперерабатывающих производств. Примеры и задачи: учебное пособие. - Нижний Новгород: НГТУ им. Р.Е. Алексеева, 2015. - 633 с.

38. Кутепов, А.М. Общая химическая технология: учеб. для вузов / А.М. Кутепов, Т.И. Бондарева, М.Г. Беренгартен. – 3-е изд., перераб.– М.: Академкнига, 2005. – 528 с.

39. Гутник С.П. Расчеты по технологии органического синтеза/ С.П. Гутник и др. – М: Химия, 1988. – 272 с.

40. Викторов М.М. Методы вычисления физико-химических величин и прикладные расчеты/ М.М. Викторов и др. – Л.: Химия, 1977. – 360 с.

41. Перри Дж. Справочник инженера-химика: Т1/ пер. с англ. – Л.: Химия, 1974. – 640 с.

42. Маньковский О.Н. Теплообменная аппаратура химических производств/ О.Н. Маньковский, А.Р. Толчинский, М.В. Александров. – Л.: Химия, 1976. – 368 с.

43. Справочник по теплообменникам/ пер. с англ. под ред. О.Г. Мартыненко. – М.: Энергоатомиздат, 1987. Т.1. – 561 с. Т.2. – 352 с.

44. Павлов К.Ф., Романков П.Г., Носков А.А. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии. – Л. "Химия", 1987 г. – 557 с.

45. Общий курс процессов и аппаратов химической технологии: учебник для вузов. Кн.1,2 / под общ. ред. В.Г. Айнштейна. – М.: Химия, 1999. – 869 с.

46. Леонтьев В.К., Барашева М.А. (сост.) Расчет рекуперативных теплообменников. – Ярославль: ЯГТУ, 2011. – 111 с.
47. Дытнерский Ю.И. Основные процессы и аппараты химической технологии: пособие по проектированию. – М. Химия, 1991 г.– 493 с.
48. Романков П.Г., Фролов В.Ф., Флисюк О.М. Методы расчета процессов и аппаратов химической технологии: учебное пособие для вузов. – 2-е изд., испр. – СПб.: ХИМИЗДАТ, 2009. – 544 с.
49. Касаткин А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии.– М.: «Химия», 1973. – 750 с.
50. Лащинский А. А., Толчинекий А. Р. Основы конструирования и расчета химической аппаратуры. – Л.: «Машиностроение», 1970. – 752 с.
51. <http://ru-ecology.info/post/100949300030015/>.
52. <http://www.studfiles.ru/preview/2015508/>.
53. Кравцова М.В., Волков Д.А. Учебно-методическое пособие по выполнению выпускной квалификационной работы для студентов, обучающихся по направлению подготовки 18.03.02 «Энерго-, ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии».– Тольятти: ТГУ, 2015. – 34 с.
54. Рид. Р. Свойства газов и жидкостей/ Р. Рид, Дж. Праусниц, Т. Шервуд//пер с англ. –Л.: Химия, 1982. – 592 с.
55. ГОСТ 2.105-95. ЕСКД. Общие требования к текстовым документам.– М.: Изд-во стандартов. 1996. – 36 с.
56. ГОСТ 7.1-2003. Библиографическое описание. Общие требования и правила составления. – М.: Изд-во стандартов. 2004. – 47 с.
57. ГОСТ 2.104-2006 ЕСКД. Основная надпись. – М.: «Стандартинформ».2006. – 15 с.

58. ГОСТ 7.11-2004. Система стандартов по информации, библиотечному и издательскому делу. Библиографическая запись. Сокращение слов и словосочетаний на иностранных европейских языках. – М.: «Стандартинформ». 2005. – 87 с.

59. ГОСТ 7.12-93. Библиографическая запись. Сокращение слов на русском языке. Общие требования и правила. – М.: Изд-во стандартов. 2002. – 18 с.

60. [http://www.fptl.ru/spravo4nik/sv-va\\_para.html](http://www.fptl.ru/spravo4nik/sv-va_para.html).

## ПРИЛОЖЕНИЕ

**Таблица 1 – Патентная документация**

№ п/п	Страна вы- дачи, вид и номер охранного документа. Классифи- кационный индекс	Заявитель (патен- тообладатель), страна. Номер за- явки, дата приори- тета, дата публи- кации	Название изобретения. Цель и сущность изобретения	Сведения о действии охранного документа
1	2	3	4	5
1	РФ; Патент № 2 278 105; МПК C07C 11/18	ООО «Еврохим- Спб-Трейдинг» (РФ) подача заявки 24.01.2005 публикация патен- та 20.06.2006	Способ переработки метилдигидропирана синтеза изопрена Изобретение относится к области нефтехимической технологии, точнее к способу получения изопрена, изобутилена и формальдегида из побочных продуктов процесса производства изопрена, и может найти применение в промышленности синтетического каучука и органическом синтезе. Сущность: метилдигидропиран и/или высококипящие продукты нагревают в присутствии водяного пара до 400-550°C и затем контактируют при 400-480°C в присутствии водяного пара с алюмосиликатсодержащим катализатором. Способ позволяет повысить селективность процесса, повысить конверсию тяжелого остатка, снизить коксоотложение.	Действует
2	РФ; Патент № 2 320 627; МПК C07C 1/24	Ямада Осаму, Кусано Манабу, Такаянаги Нобуо, Аримото Хидеки	Способ получения изопрена Изобретение относится к способу получения изопрена в одну ста- дию и характеризуется тем, что включает непрерывную или перио- дическую подачу изобутилена и/или трет-бутанола, формальдегида и воды в кислотный водный раствор и	Действует

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5
	C07C 2/88 C07C 11/18	КУРАРЕЙ (Япония) подача заявки 24.03.2004 публикация патента 10.07.2006	взаимодействие реакционной смеси при отгонке смеси, содержащей получаемый изопрен, воду, непрореагировавшие исходные материалы и другие низкокипящие компоненты, из указанной реакционной смеси за пределы реакционной системы, в которой указанная реакция проводится при регулировании концентрации высококипящих побочных продуктов, которые получают и накапливаются в указанной реакционной смеси, с попаданием в интервал 0,5-40 мас. %.	
3	РФ; Патент № 2 330 008; МПК C07C 11/18 C07C 2/86	ООО «Еврохим-Спб-Трейддинг» (РФ) подача заявки 17.04.2007 публикация патента 27.07.2008	Способ переработки метилдигидропирана и/или высококипящих побочных продуктов синтеза изопрена из изобутилена и формальдегида  Изобретение относится к способу переработки метилдигидропирана и/или побочных продуктов синтеза изопрена из изобутилена и формальдегида путем термokatалитического 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 и выделением из последних продуктов реакции: изопрена, изобутилена и формальдегида, характеризующемуся тем, что в контактный газ добавляют изопрен при температуре 35-90°C при массовом соотношении изопрен:контактный газ, равном (0,2÷5):1. Предлагаемый способ позволяет, не снижая селективности процесса и не повышая коксоотложения на катализаторе, значительно улучшить качество сточных вод процесса и уменьшить потери целевых продуктов.	Прекратил действие



Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5
4	РФ; Патент № 72 972; МПК C07C 11/18 B01J 10/00	ООО «Еврохим- Спб-Трейдинг» (РФ) подача заявки 21.12.2007 публикация патен- та 10.05.2008	<p>Установка для жидкофазного синтеза изопрена из изобутилена и формальдегида</p> <p>Настоящая полезная модель относится к устройствам, используемым в области производства мономеров для синтетического каучука, в частности, касается расположения и взаимосвязи аппаратов для проведения синтеза изопрена в жидкой фазе из изобутилена и формальдегида или веществ, являющихся источниками изобутилена и формальдегида, например, триметилкарбинола или диметилдиоксана, в присутствии водного раствора кислоты-катализатора. Предложена установка, состоящая из блока синтеза диметилдиоксана, отдельно стоящего от двух параллельно работающих блоков синтеза триметилкарбинола (блока синтеза из изобутан-изобутиленовой фракции и блока синтеза из возвратного концентрированного изобутилена, выделяемого как из блока синтеза изопрена, так и из блока разделения продуктов синтеза и выделения изопрена-мономера), образующиеся в указанных блоках триметилкарбинол и диметилдиоксан одновременно поступают на совместное разложение в блок синтеза изопрена, после блока синтеза диметилдиоксана установлен блок ректификации образующихся в нем высококипящих побочных продуктов, из которого выделенные легкие побочные продукты направляются либо на реализацию, либо на разложение совместно с побочными продуктами (фракция метилдигидропирана), полученными при разделении продуктов синтеза и выделении изопрена-мономера, либо на реализацию и разложение совместно с побочными продуктами (фракция метилдигидропирана), полученными при разделении продуктов</p>	Действует

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5
			<p>синтеза и выделении изопренамономера, поступают в блок разложения; блок разделения продуктов синтеза и выделения изопренамономера соединен непосредственно с блоком синтеза изопрена, с блоком разложения побочных продуктов и с блоком синтеза диметилдиоксана. Осуществление синтеза в условиях жидкофазного проведения процесса на предлагаемой установке позволяет уменьшить образование высококипящих побочных продуктов и их накопление в системе, а также снизить себестоимость и улучшить технико-экономические показатели процесса за счет дополнительного разложения выделенной фракции метилдигидропирана и реализации тяжелой фракции побочных продуктов, полученных при синтезе ДМД.</p>	
5	<p>РФ; Патент № 2 332 394; МПК C07C 11/18 C07C 2/86</p>	<p>ООО «Еврохим- Спб-Трейдинг» (РФ) подача заявки 23.01.2007 публикация патента 27.08.2008</p>	<p>Способ получения изопрена</p> <p>Изобретение относится к способу получения изопрена путем жидкофазного взаимодействия формальдегида и изобутилена или веществ, являющихся их источниками, например 4,4-диметил-1,3-диоксана и триметилкарбинола, в присутствии водного раствора кислотного катализатора, осуществляемому при повышенной температуре и давлении с получением продуктов реакции и балансового количества воды в виде парового потока, с последующим охлаждением, конденсацией и разделением на водный и органический слои, с переработкой органического слоя, включающей выделение рециклового изобутилена, целевого изопрена, рециклового триметилкарбинола и высококипящего остатка, с переработкой водного слоя, включающей выделение</p>	<p>Действует</p>

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5
			органических продуктов, в том числе триметилкарбинола, с выводом жидкого потока водного раствора катализатора на экстракцию, с последующим возвратом в зону синтеза, при этом выделение триметилкарбинола из продуктов синтеза осуществляют путем экстракции водой с последующим выделением из полученных водных растворов. Предлагаемый способ позволяет увеличить выход изопрена до 71,6% по формальдегиду и 73,9% по изобутилену.	
6	РФ; Патент № 2 330 006; МПК C07C 11/18 C07C 2/86	Суровцев Анатолий Александрович, Суровцева Эмилия Анатольевна, Беспалов Владимир Павлович ОАО НИИ "Яр-синтез" (РФ) подача заявки 19.03.2007 публикация патента 27.07.2008	Способ получения изопрена Изобретение относится к способу получения изопрена из изобутилена или изобутиленсодержащей фракции углеводородов и/или триметилкарбинола и формальдегида и осуществляется как минимум в двух реакционных зонах при повышенной температуре и давлении в присутствии кислотного катализатора, включающего производное фосфоновой кислоты, и характеризуется тем, что в первой реакционной зоне температура реакции составляет 80-100°C, мольное соотношение формальдегида к изобутилену и/или триметилкарбинолу составляет 1:3÷5, а в качестве катализатора используют катализатор на основе минеральной и/или органической кислоты, дополнительно содержащий соединение тетраметилпиперидина или смесь таких соединений при массовом соотношении минеральной и/или органической кислоты, производного фосфоновой кислоты и соединения тетраметилпиперидина или смеси таких соединений, составляющем 1:0,01÷0,2:0,01÷0,2. Применение данного способа снижает смолообразование и образование побочных продуктов, повышается выход изопрена.	Действует

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5
7	РФ; Патент № 2 330 009; МПК C07C 11/18 C07C 1/20 C07C 2/86	ООО «Еврохим- Спб-Трейдинг» (РФ) подача заявки 23.01.2007 публикация патен- та 27.07.2008	<p>Способ получения изопрена</p> <p>Изобретение относится к способу получения изопрена путем жидкофазного взаимодействия формальдегида и изобутилена или веществ, являющихся их источниками, например 4,4-диметил-1,3-диоксана и триметилкарбинола, в присутствии водного раствора кислотного катализатора, осуществляемому при повышенной температуре и давлении с получением продуктов реакции и балансового количества воды в виде парового потока, с последующим охлаждением, конденсацией и разделением на водный и органический слои, с переработкой органического слоя, включающей выделение рециклового изобутилена, целевого изопрена, рецикловых триметилкарбинола и предшественников изопрена, фракции метилдигидропирана, фракции углеводородов <math>C_8-C_{10}</math> и карбонильных соединений <math>C_5H_{10}O</math> и высококипящего остатка, с переработкой водного слоя, включающей выделение органических продуктов, с выводом жидкого потока водного раствора катализатора на экстракцию, с последующим возвратом в зону синтеза, при этом выделение триметилкарбинола, метилдигидропирана и предшественников изопрена, фракции углеводородов <math>C_8-C_{10}</math> и карбонильных соединений <math>C_5H_{10}O</math> осуществляют путем азеотропной ректификации с добавлением воды в количестве, необходимом для образования азеотропа, с отгоняемым в колонне продуктом. Предлагаемый способ позволяет осуществить непрерывный процесс с рециклом выделенных из продуктов синтеза предшественников изопрена, избежать</p>	Действует

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5
			ухудшения показателей синтеза за счет рецикла и накопления примесей, исключить потери триметилкарбинола и предшественников изопрена и, как следствие, улучшить показатели процесса по расходу сырья и энергозатратам.	
8	РФ; Патент № 2 436 756; МПК C07C 1/20 B01J 19/32 C07C 11/18 C07C 11/09 C07C 47/04	Коваленко Владимир Васильевич, ООО «Тольяттикаучук» (РФ) подача заявки 23.08.2010 публикация патента 20.12.2011	Способ получения изопрена, изобутилена и формальдегида Изобретение относится к способу разложения высококипящих побочных продуктов производства изопрена из изобутилена и формальдегида путем смешения высококипящих побочных продуктов с перегретым водяным паром и контакта с катализатором в одной или двухполочных реакторах при нагревании с получением изопрена, формальдегида и изобутилена, характеризующемуся тем, что жидкие высококипящие побочные продукты сначала испаряют и перегревают до температуры 300-350°C совместно с водяным паром в соотношении 1:1,0-1,2 в конвекционной части пароперегревательной печи в системе прямых труб, снабженных выносным коллектором, затем смешивают в смесителе с перегретым водяным паром до весового соотношения 1:3,0-4,0, после чего с температурой 400-450°C подаются в реактор, в надкатализаторной зоне которого расположена отбойно-распределительная решетка с общим живым сечением 15%, снабженная отверстиями 20 мм и колпачками диаметром 100 мм и высотой 80 мм. Использование настоящего способа позволяет снизить удельный расход водяного пара при расщеплении высококипящих побочных продуктов с одновременным увеличением выхода целевых продуктов.	Не действует

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5
9	РФ; Патент № 2 417 978; МПК C07C 11/18 C07C 2/86 C07C 2/80 C07C 2/84	Бикбулатов Игорь Хуснутович, Даминев Рустэм Рифович, Юнусов Джаилиль Шамилевич, Бахонина Елена Игоревна Государственное образовательное учреждение выс- шего профессио- нального образо- вания "Уфимский государственный нефтяной техниче- ский университет" (РФ) подача заявки 11.08.2009 публикация патен- та 10.05.2011	Способ одностадийного получения изопрена из изобутилена и формальдегида с использованием СВЧ-излучения Изобретение относится к способу одностадийного получения изопрена из изобутилена и формальдегида путем взаимодействия исходного сырья при повышенной температуре с твердым катализатором с использованием СВЧ-излучения, с непрерывной отгонкой образующихся продуктов, конденсацией отгона характеризующемуся тем, что в качестве твердого катализатора используют катализатор следующего состава, мас. %: P2O5 56%, Ti 2,5%, влага 6%, кизельгур 35,5%. Применение настоящего способа позволяет снизить энергозатраты и повысить эффективность процесса.	Прекратил действие

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5
10	РФ; Патент № 2 436 759; МПК C07C 11/18 C07D319/06	Коваленко Влади- мир Васильевич, Рудаков Виктор Семенович ООО «Тольяттика- учук» (РФ) подача заявки 01.07.2010 публикация патен- та 20.12.2011	Способ выделения органических продуктов из водного слоя, обра- зующегося при синтезе диметилдиоксана в производстве изопрена из изобутилена и формальдегида Изобретение относится к способу выделения органических соеди- нений (ДМД, ТМК, непредельные спирты, метилаль) из водного слоя при синтезе диметилдиоксана в производстве изопрена из изобутилена и формальдегида путем частичной экстракции этих соединений из погона колонны упарки водного слоя изобутан- изобутиленовой фракцией, поступающей на синтез диметилдиок- сана в весовом соотношении 1:0,8-1,0 с последующим укреплением и обезметаноливанием формальдегида, характеризующемуся тем, что рафинат частичной экстракции органических соединений под- вергают дополнительной экстракции изобутан-изобутиленовой фракцией в соотношении 1:0,5-0,8 и полученный рафинат объеди- няют с формальдегидной водой, полученной при разложении ДМД, а также дистиллятом колонны укрепления формалина и подают на укрепление и обезметаноливание формальдегида с последующей подачей дистиллята колонны обезметаноливания формальдегида на экстракцию сконцентрированных в нем органических соединений возвратной изобутановой фракцией, выделенной после синтеза ди- метилдиоксана в соотношении 1:1,0-1,2, с последующей подачей экстракта снова на выделение возвратной изобутановой фракции.	Не действует

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5
			Настоящий способ позволяет стабилизировать процесс ректификации и повысить выходы формальдегида при экстракции, а также увеличить пробег колонн укрепления формальдегидной воды и снизить потери углеводов.	
11	РФ; Патент № 113 674; МПК B01J 10/00 C07C 11/18	ООО"Научно-производственное объединение ЕВРОХИМ" (РФ) подача заявки 17.08.2011 публикация патента 27.02.2012	<p>Установка для жидкофазного синтеза изопрена из изобутилена и формальдегида</p> <p>Установка жидкофазного синтеза изопрена из изобутилена и формальдегида, включающая блоки синтеза продуктов предшественников изопрена – диметилдиоксана, триметилкарбинола из изобутиленсодержащей фракции, триметилкарбинола из возвратного концентрированного изобутилена, выделяемого как из блока синтеза изопрена, так и из блока разделения продуктов синтеза, и выделения изопрена – мономера, блок синтеза изопрена, блок разложения побочных продуктов, блок разделения продуктов синтеза и выделения изопрена – мономера, с выделением из блока синтеза диметилдиоксана фракций побочно образующихся продуктов с подачей выделенной легкой фракции на реализацию либо на разложение совместно с побочными продуктами – фракция метилдигидропирана, полученными при разделении продуктов синтеза и выделения изопрена – мономера, а выделенной тяжелой фракции на реализацию, при этом образующиеся в указанных блоках триметилкарбинол и диметилдиоксан одновременно поступают на совместное разложение в блок синтеза изопрена, причем блок разделения продуктов синтеза и выделения изопрена – мономера соединен непосредственно с блоком синтеза изопрена, с блоком разложения побочных продуктов и с</p>	Действует



Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5
			<p>блоком синтеза триметилкарбинола из возвратного концентрированного изобутилена, отличающаяся тем, что блок синтеза диметилдиоксана включает разделение побочных продуктов на легкую, среднюю и тяжелые фракции, из которых легкую фракцию побочных продуктов подают на гомогенное разложение в блок синтеза изопрена и/или в блок разложения побочных продуктов на совместное разложение с побочными продуктами – фракция метилдигидропирана, полученными при разделении продуктов синтеза и выделении изопрена – мономера, среднюю фракцию побочных продуктов направляют на реализацию и/или смешивают с легкой фракцией побочных продуктов и направляют в блок разложения побочных продуктов, а непрореагировавший изобутилен из блока синтеза триметилкарбинола из возвратного концентрированного изобутилена направляют в блок синтеза триметилкарбинола из изобутиленсодержащей фракции, предварительно смешивая с ней.</p>	
12	РФ; Патент № 2 458 058; МПК C07D319/06	Коваленко Влади- мир Васильевич, Рудаков Виктор Семенович ООО «Тольяттика- учук» (РФ) подача заявки 27.10.2010	<p>Способ получения 4,4-диметил-1,3-диоксана</p> <p>Изобретение относится к способу получения промежуточного продукта в синтезе изопрена-4,4-диметил-1,3-диоксана (ДМД). Способ осуществляют в одно-, двух- или трехреакторном блоке с использованием кислот в качестве катализатора с последующим разделением реакционной массы на масляный и водный слои и рециклом водного слоя через узел вакуумной упарки и экстракции на подпитку, куда подаются также свежие кислоты, экстракции диметилдиоксана, непредельного спирта 130°С, триметилкарбинола и др. снова на реакторный блок, при этом реакционную массу на выходе из реакторного блока охлаждают до температуры 50-60°С и</p>	Прекратил действие

**Продолжение таблицы 1**

1	2	3	4	5
		публикация патента 10.08.2012	подают в колонну, снабженную в нижней части смесительно-распределительным устройством, причем время пребывания ее в колонне должно составлять порядка 30 мин, после чего эту реакционную массу направляют на разделение масляного и водного слоев. Этот способ позволяет снизить потери исходных углеводов и кислот, а также уменьшить расход энергоресурсов.	