

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

Институт химии и энергетики

(наименование института полностью)

Кафедра «Химическая технология и ресурсосбережение»

(Наименование)

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

(код и наименование направления подготовки / специальности)

Рациональное природопользование, рециклинг и утилизация отходов

(направленность (профиль) / специализация)

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА (БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА)

на тему Оптимизация процесса разложения 4,4-диметилдиоксана-1,3 в
производстве изопрена

Обучающийся

Э. Р. Мингазова

(Инициалы Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

к.х.н, доцент, Орлов Ю. Н

(ученая степень (при наличии), ученое звание (при наличии), Инициалы Фамилия)

Тольятти 2025

АННОТАЦИЯ

Тема выпускной квалификационной работы: Оптимизация процесса разложения 4,4-диметилдиоксана-1,3 в производстве изопрена.

Изопрен, будучи базовым сырьём для изготовления каучуковых и полимерных материалов, используется постоянно растущим рыночным спросом. Одним из промышленных методов его получения является термокаталитическое разложение 4,4-диметилдиоксана-1,3 (ДМД). Однако существующая технология имеет недостатки: неполную конверсию сырья, образование побочных продуктов и высокие энергозатраты. Оптимизация этого процесса позволит повысить экономическую эффективность производства.

Целью дипломной работы является увеличение выхода продукта и снижение энергозатрат при производстве изопрена разложением 4,4-диметил-1,3-диоксана.

Задачи работы:

Исследовать существующие промышленные методы получения изопрена на основе анализа литературных и патентных источников с целью выбора оптимального направления оптимизации технологического процесса; изучить особенности стадии разложения диметилдиоксана в действующей схеме производства и предложить решения по её совершенствованию, которая будет направлена на увеличение выхода продукта и снижение энергозатрат при производстве изопрена за счет повышения содержания триметилкарбинола в сырье при разложении ДМД.

Расчетная часть включает в себя расчет материального баланса до и после оптимизации, а также расчет оборудования.

Структура и объем работы. Работа состоит из введения, 3-х разделов, заключения, списка литературы из 37 источников. Общий объем работы – 52 страницы машинописного текста, в том числе таблиц – 5, рисунков – 7.

Abstract

The topic of the final qualifying work: Optimization of the decomposition process of 4,4-dimethyldioxane-1,3 in the production of isoprene.

Isoprene, being the basic raw material for the manufacture of rubber and polymer materials, is used by an ever-growing market demand. One of the industrial methods of its production is the thermocatalytic decomposition of 4,4-dimethyldioxane-1,3 (DMD). However, the existing technology has disadvantages: incomplete conversion of raw materials, formation of by-products and high energy consumption. Optimization of this process will increase the economic efficiency of production.

The purpose of the thesis is to increase product yield and reduce energy consumption in the production of isoprene by decomposition of 4,4-dimethyl-1,3-dioxane.

Work objectives:

To investigate existing industrial methods for the production of isoprene based on the analysis of literature and patent sources in order to choose the optimal direction for the modernization of the technological process; to study the features of the decomposition stage of dimethyldioxane in the current production scheme and propose solutions for its improvement, which will be aimed at increasing product yield and reducing energy consumption in the production of isoprene by increasing the content of trimethylcarbinol in raw materials during the decomposition of DMD.

The calculation part includes the calculation of the material balance before and after optimization, as well as the calculation of equipment.

The structure and scope of the work. The work consists of an introduction, 3 sections, a conclusion, and a list of references from 37 sources. The total amount of work is 52 pages of typewritten text, including 5 tables and 7 figures.

Содержание

Введение	6
1 Анализ существующих способов получения изопрена.....	8
1.1 Способы получения изопрена.....	8
1.1.1 Получение изопрена из бутенов-2 и синтез-газа	8
1.1.2 Синтез изопрена из ацетилена и ацетона	9
1.1.3 Синтез изопрена из пропилена	10
1.1.4 Синтез изопрена жидкофазным окислением изопентана.....	11
1.1.5 Производство изопрена из формальдегида и изобутилена	12
1.1.6 Жидкофазная технология получения изопрена из изобутилена и формальдегида.....	14
1.1.7 Выделение изопрена из фракции C5 пиролиза жидких нефтепродуктов	14
1.1.8 Одностадийный метод получения изопрена из триметилкарбинола и 1,3,5-триоксана на катионообменной смоле с использованием микроволнового излучения.....	15
1.1.9 Синтез изопрена из 1,3-диоксолана и изобутилена.....	16
1.1.10 Способ получения изопрена из формальдегида и изобутилена на цеолитных катализаторах	17
1.2 Патентный поиск	18
2 Технологическая часть	25
2.1 Общая характеристика производства	25
2.2 Характеристика производимой продукции и сырья	26
2.3 Технологическая схема и описание процесса	27
3 Расчётная часть.....	30
3.1 Материальный баланс базового процесса разложения диметилдиоксана в производстве изопрена	30
3.2 Материальный баланс процесса разложения диметилдиоксана в производстве изопрена после оптимизации.....	35

3.3 Расчет испарителя.....	40
3.4 Расчет реактора разложения ДМД.....	44
Заключение	46
Список используемой литературы	48

Введение

«Изопрен (2-метил-1,3-бутадиен) – один из основных мономеров для получения искусственных каучуков, синтезу которых посвящено множество работ, лежащих в основе тонких химических технологий» [31,33].

«Принадлежит к ненасыщенным углеводородам, относящихся к диеновому ряду» [26]. На рисунке 1 изображена структурная формула изопрена. Вещество лучше всего растворяется в органических соединениях, к примеру, в спиртах. В воде изопрен растворяется очень плохо.

«Кроме того, его химические остатки обнаруживаются во множестве природных соединений, известных как изопреноиды и терпеноиды» [15].

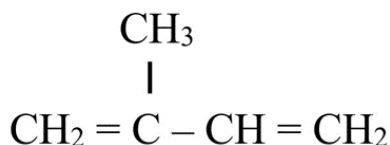


Рисунок 1 – Структурная формула изопрена

Стабильное и эффективное получение изопрена имеет большое значение для химической промышленности, поскольку напрямую влияет на качество конечной продукции и экономическую эффективность производства.

«Несмотря на богатую историю разработки способов получения этого мономера, проблема развития высокоселективных превращений остается нерешенной до настоящего времени» [33]. Основным технологическим ограничением является значительная теплота процесса, обусловленная необходимостью высокотемпературных условий. Данный фактор вызывает нежелательные вторичные процессы, которые быстро загрязняют и выводят из строя катализаторы. Поэтому в лучших научных центрах мира ищут новые методы, которые позволят получать изопрен более эффективно и экологично.

«Уже давно известно, что изопрен является основным звеном для построения макромолекул натурального каучука, однако лишь в последние несколько десятилетий научились синтезировать из изопрена каучук, по комплексу свойств близкий к натуральному. До организации промышленного производства стереорегулярного изопренового каучука изопрен использовался в промышленности СК в незначительных количествах» [32].

Процесс получения изопрена на «Тольяттикаучуке» основан на газофазном разложении изобутилена и формальдегида с применением неподвижного слоя катализатора, что обеспечивает равномерный доступ реагентов к катализатору и позволяет проводить реакцию в одной фазе.

Изопрен, производимый на «Тольяттикаучуке», является основным сырьём для изготовления синтетических изопреновых каучуков, которые широко применяются в шинной промышленности и других резинотехнических изделиях. Завод выпускает каучуки марок СКИ-3 и СКИ-3С, различающиеся по типу используемого стабилизатора.

Актуальность выбранной темы работы – в крупнотоннажном производстве изопрена ООО «Тольяттикаучук» снижение себестоимости продукции и экономия энергоресурсов являются актуальными задачами.

Цель работы - увеличение выхода продукта и снижение энергозатрат при производстве изопрена разложением 4,4-диметил-1,3-диоксана.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- на основе анализа научной и патентной литературы выбрать направление оптимизации существующей технологии производства изопрена;
- изучить технологическую схему с описанием технологического процесса разложения диметилдиоксана;
- провести расчёты материального баланса разложения диметилдиоксана по базовой технологии и после оптимизации;
- произвести расчёты оборудования.

1 Анализ существующих способов получения изопрена

1.1 Способы получения изопрена

Существует множество различных методов получения изопрена, которые отличаются используемыми исходными материалами и технологическими подходами. Эти методы включают как классические процессы, основанные на синтезе изопрена из изобутилена и формальдегида, так и современные каталитические технологии, направленные на повышение выхода продукта и снижение энергозатрат [35].

Выбор конкретного способа зависит от доступности сырья, экономической целесообразности и требований к качеству конечного продукта.

1.1.1 Получение изопрена из бутенов-2 и синтез-газа

«Этот синтез осуществляется из бутенов-2 и синтез-газа через 2-метилбутаналь. Процесс протекает в две основные стадии: гидроформилирование бутенов-2 и дегидратацию 2-метилбутанала. Реакция проходит в жидкой фазе с использованием родийкарбонильного катализатора, модифицированного фосфорсодержащими лигандами, при температуре 373-393 К и давлении от 3,0 до 6,0 МПа. В качестве растворителя применяется смесь ксилолов» [3].

Дегидратация 2-метилбутанала в изопрен осуществляется с помощью кальцийфосфатного катализатора при температуре 623-673 К и атмосферном давлении. При этом достигается степень превращения в диапазоне 85-90 %, а селективность по изопрену превышает 90 %. Основными преимуществами данного метода являются доступность сырья и высокая эффективность процесса [4].

Таким образом, для производства изопрена вовлекаются углеводороды, которые ранее не применялись для этих целей. Однако процесс обладает

определенными недостатками, включая его сложность и возникновение побочных реакций.

1.1.2 Синтез изопрена из ацетилен и ацетона

Первоначально разработанный академиком А.Е. Фаворским в 1930-х годах, данный метод синтеза изопрена долгое время не находил промышленного применения из-за технико-экономических ограничений. Существенный прорыв в его реализации был достигнут благодаря усовершенствованиям, предложенным итальянскими специалистами компании CHAM [18].

- На первом этапе происходит конденсация ацетилен с ацетоном, в результате чего образуется диметилацетиленилкарбинол;
- На втором этапе диметилацетиленилкарбинол гидрируется до диметилвинилкарбинола;
- На третьем этапе осуществляется каталитическая дегидратация диметилбутенола.

Процесс дегидратации осуществляется при атмосферном давлении в температурном интервале 270–310 °С с применением алюминия оксида в роли катализатора. Массовая селективность реакции достигает примерно 99,8 %, а степень превращения составляет 97 %. В результате общий массовый выход изопрена из использованного сырья составляет примерно 87 %.

Достоинствами данного способа получения изопрена является доступность сырья и экономия ресурсов.

Ацетилен и ацетон являются доступными и недорогими веществами, что помогает снизить затраты на производство. Синтезируя изопрен из углеродных источников, снижается зависимость от природного газа и нефти.

Недостатками данного способа является энергетические затраты и присутствия токсичности у исходных продуктов, необходимые для проведения процесса.

1.1.3 Синтез изопрена из пропилена

Синтез изопрена из пропилена осуществляется в три стадии. На первой из них (рис. 2) пропилен подвергается димеризации с применением алюминийорганических катализаторов, что обеспечивает селективное получение требуемого димера с выходом до 40 % [25].

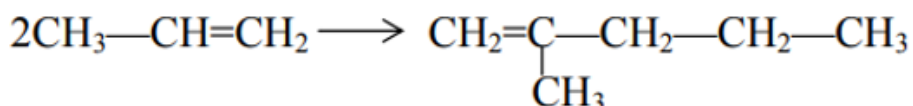


Рисунок 2 – Димеризация пропилена

«Изомеризация 3-метил-1-пентена в 2-метил-3-пентен осуществляется в присутствии комплексных катализаторов или катализаторов кислотного типа при температуре 150-200 °С. Выход 2-метил-2-пентена составляет 99 % при высокой конверсии. Из полученной термодинамическим путем равновесной реакционной смеси ректификацией выделяют 2-метил-1-пентен, возвращаемый на изомеризацию, и 2-метил-2-пентен, направляемый на деметанизацию» [11]. На рисунке 3 представлена реакция изомеризации.

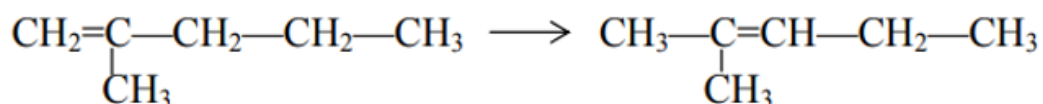


Рисунок 3 – Изомеризация 3-метил-1-пентена

Третий этап синтеза изопрена заключается в крекинге или деметанизации 2-метил-2-пентена с образованием изопрена, как показано на рисунке 4. Несмотря на то что этот этап менее эффективен по сравнению с предыдущими стадиями, он считается наиболее важным и технологически сложным. В итоге суммарный выход изопрена по отношению к исходному пропилену составляет 45-50 % [13].

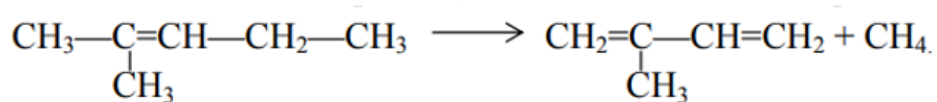


Рисунок 4 – Крекинг 2-метилпентена-2

Преимуществом данного метода является использование доступного сырья и возможность переработки пропан-пропиленовой фракции, содержащей до 30 % пропилена.

К недостаткам процесса синтеза изопрена из пропилена можно отнести сложность самого процесса, а также образование побочных продуктов, что может снижать общую эффективность и чистоту конечного продукта. Эти факторы требуют дополнительного контроля и оптимизации на всех этапах синтеза.

1.1.4 Синтез изопрена жидкофазным окислением изопентана

В начале 1960-х годов одна из американских компаний разработала инновационный метод получения изопрена, основанный на эпексидировании с использованием органических гидропероксидов.

Эта технология включает четыре основных этапа. Первый включает окисление изопентана с использованием кислорода из воздуха, что приводит к образованию трет-пентилгидропероксида. На втором этапе полученный гидропероксид реагирует с 2-метилбутеном-2, в результате чего формируется оксид 2-метилбутен-2. Третий этап включает изомеризацию оксида 2-метилбутен-2, в ходе которой образуется ненасыщенный спирт — 2-метилбутен-1-ол-3. На заключительном этапе происходит дегидратация спирта в изопрен [30].

Получение изопрена с помощью жидкофазного окисления углеводородов является многообещающим методом, который может значительно улучшить эффективность производства [24]. Однако для его успешной реализации необходимо провести детальный анализ, учитывающий не только экономическую целесообразность, но и

экологическую безопасность процесса. Принципиальная блок-схема приведена ниже (рис.5).



Рисунок 5 – Жидкофазное окисление изопентана

1.1.5 Производство изопрена из формальдегида и изобутилена

«Изопрен, или 2-метил-1,3-бутадиен, в настоящее время играет важную роль в качестве исходного мономера для производства стереорегулярного изопренового каучука» [28].

Одним из ключевых преимуществ метода получения изопрена из изобутилена и формальдегида является высокая чистота конечного продукта. Это достигается благодаря простоте процессов выделения и очистки, что, в свою очередь, делает весь процесс более эффективным и экономически оправданным [1,5].

Такой подход минимизирует затраты на дополнительные этапы очистки и позволяет получать изопрен с высоким уровнем качества, что является важным фактором для его использования в различных промышленных приложениях.

«На первой стадии реакции изобутилена с формальдегидом в присутствии кислотного катализатора происходит образование 4,4-

диметилдиоксан-1,3 (ДМД). В этом процессе также формируются побочные продукты, включая диоксановые спирты и их производные» [8]. На рисунке 6 показан процесс конденсации.

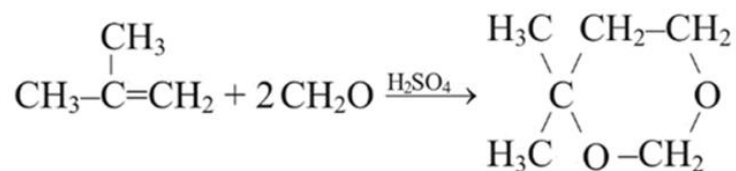


Рисунок 6 – Конденсация 2-метилпропена с формальдегидом

«Реакция протекает при температуре 70 – 90 °С и давлении 1 – 1,6 МПа, кислотный катализатор. Выход 4,4-диметил-1,3-диоксана достигает 66 – 68 %, при конверсии 2-метилпропена – 88 – 92 %, формальдегида – 92 – 96 %» [12].

«На второй стадии процесса 4,4-диметил-1,3-диоксана (ДМД) разлагают на изопрен с использованием твердого катализатора фосфатного типа. Этот процесс проходит в присутствии водяного пара при температуре 250-450 °С» [3].

Недостатками в этом способе синтеза изопрена является наличие побочных реакций, которые, в свою очередь, снижают выход целевого продукта.

В НТЦ ООО «Тольяттикаучук» была проведена работа по изучению влияния изменения содержания ТМК в составе сырья на процесс разложения ДМД на кальцийфосфатных катализаторах. «Было показано, что повышением содержания в сырье ТМК с 3 до 9 % масс., в контактном газе процесса разложения ДМД на катализаторе КБФ-76у увеличивается содержание изобутилена и уменьшается содержание изопрена. При этом выходы изопрена на пропущенное и разложенное сырьё и конверсия ДМД увеличиваются» [9].

1.1.6 Жидкофазная технология получения изопрена из изобутилена и формальдегида

«В начале 90-х годов в НПО «Еврохим» – компании, организованной в 1992 г. на базе лаборатории переработки отходов нефтехимических производств НПО «Леннефтехим», были начаты работы по созданию нового процесса получения изопрена, включающего стадию синтеза ТМК гидратацией изобутилена на катионообменных смолах, стадию синтеза ДМД и последующее разложение ДМД в присутствии ТМК в интервале температур 150–170 °С при использовании в качестве катализатора фосфорной кислоты» [6].

«Кроме того, процесс включал разложение легкой фракции, получаемой в ходе синтеза ДМД, а также пиранов, образующихся при синтезе изопрена. Это разложение осуществлялось на алюмосиликатных катализаторах при температуре около 450 °С с добавлением водяного пара» [6].

«Мощность нового процесса в 2007 г. составила 140 тыс. т, то есть была почти в 1,7 раз выше, чем у прежнего производства» [6].

В целом, выбор жидкофазного способа получения изопрена зависит от конкретных условий производства, требований к качеству продукта и экономических факторов [34].

1.1.7 Выделение изопрена из фракции C₅ пиролиза жидких нефтепродуктов

При пиролизе нефтепродуктов выход фракции C₅ варьируется в зависимости от типа сырья и условий процесса, составляя от 14 % до 18 % от общего количества получаемого этилена. В этой фракции массовая доля изопрена достигает примерно 15–20 %. Это подчёркивает значимость пиролиза как способа получения изопрена, хотя его выход может варьироваться в зависимости от различных факторов [19].

«Изопрен из пиролизной фракции C₅ выделяется двухступенчатой экстрактивной дистилляцией. Достоинством метода является отсутствие в

технологической схеме узлов очистки от циклопентадиена и ацетиленовых углеводородов, что обуславливает большую эффективность данного метода выделения изопрена» [8].

«Основные преимущества процесса получения изопрена заключаются в высоких выходах продуктов на всех этапах, минимизации побочных компонентов и высокой степени чистоты конечного продукта. Тем не менее, существуют и значительные недостатки, связанные с применением ацетилена и водорода под давлением. Эти факторы создают потенциальные риски взрывов и другие технологические сложности, что требует особого внимания к безопасности и строгого контроля на каждом этапе производственного процесса» [28].

1.1.8 Одностадийный метод получения изопрена из триметилкарбинола и 1,3,5-триоксана на катионообменной смоле с использованием микроволнового излучения

«Синтез выполняется в одностадийном процессе, в ходе которого предварительно обработанный микроволновым излучением (МВИ) 88 %-ный водный раствор триметилкарбинола (ТМК) реагирует с 1,3,5-триоксаном (ТО). В роли катализатора используется катионообменная смола» [3].

«Впервые установлено, что при взаимодействии 1,3,5-триоксана и триметилкарбинола, подвергнутого МВИ, в присутствии катионообменной смолы в качестве катализатора, выход изопрена увеличивается на 2 % и 9 % при продолжительности данной обработки ТМК 21 сек. И 126 сек., соответственно, по сравнению с использованием необработанного ТМК» [3].

Микроволновое излучение эффективно поглощается различными веществами, что делает процесс нагрева более быстрым по сравнению с передачей тепла через конвекцию или теплопроводность [2,17].

Преобразование электрической энергии в теплоту происходит благодаря возбуждению молекул, которые начинают вращаться или колебаться под воздействием микроволнового поля на всем объеме вещества [36,37].

«Установлено, что микроволновое излучение способно в десятки и сотни раз ускорять многие химические реакции, вызывать быстрый объемный нагрев жидких и твердых образцов, эффективно (быстро и полностью) удалять влагу из твердых, в том числе и высокопористых, препаратов, модифицировать свойства различных сорбентов. Применение энергии микроволн вместо используемой в настоящее время тепловой энергии теплоносителей в промышленных установках позволяет значительно упростить технологические схемы, исключить все процессы и аппараты, связанные с подготовкой теплоносителя, а также снизить вредные выбросы в атмосферу» [12].

Достоинством данного метода является сокращение времени реакции и увеличение выхода продукта.

Образуются нежелательные побочные вещества и присутствуют проблемы с нагревом, что выступают недостатками данного процесса.

1.1.9 Синтез изопрена из 1,3-диоксолана и изобутилена

«Синтез осуществляется с помощью следующих реакций:

- получение 5,5-диметил-1,4-диоксепина из 1,3-диоксолана и изобутилена
- получение изопрена разложением 5,5-диметил-1,4-диоксепина» [28].

«Проведенные исследования впервые продемонстрировали возможность одностадийного синтеза изопрена из 1,3-диоксолана и изобутилена с использованием гомогенного катализатора – п-толуолсульфокислоты, или гетерогенного катализатора – катионообменной смолы» [27].

При взаимодействии изобутилена с 1,3-диоксоланом в присутствии п-толуолсульфокислоты при температуре 140 °С и мольном соотношении 1,3-диоксолан: изобутилен = 1:1,5 выход изопрена составляет 31 % от загруженного 1,3-диоксолана. Образующиеся побочные продукты, такие как ненасыщенные изоамиленовые спирты, 4,4-диметилдиоксан-1,3,

метилендигидропиран, метилтетрагидропиран и другие, могут служить предшественниками изопрена, и их разложение может привести к образованию дополнительного количества изопрена.

«Синтез изопрена из 1,3-диоксолана и изобутилена имеет свои достоинства и недостатки. Использование доступных исходных материалов, таких как 1,3-диоксолан и изобутилен, также является важным преимуществом. Кроме того, возможность применения как гомогенных (п-толуолсульфокислота), так и гетерогенных (катионообменные смолы) катализаторов позволяет оптимизировать условия реакции и повышает селективность изопрена, что снижает количество побочных продуктов, которые потом могут быть использованы в дальнейших реакциях, что увеличивает общую эффективность процесса» [27].

Однако существуют и недостатки. Высокая температура (140 °C), необходимая для реакции, может требовать дополнительных затрат на теплообмен и поддержание условий. Использование кислотных катализаторов может иметь негативное влияние на окружающую среду, если не предусмотрены меры по утилизации отходов. Все эти факторы следует учитывать при разработке и оптимизации процессов синтеза изопрена.

1.1.10 Способ получения изопрена из формальдегида и изобутилена на цеолитных катализаторах

«В рамках исследования было проведено одностадийное газофазное получение изопрена из изобутилена и формальдегида с использованием цеолитов типа BEA с различными составами анионного каркаса, включая Al-BEA, Nb-BEA, Zr-BEA и Sn-BEA. Процесс осуществлялся в проточных условиях, что позволило оценить эффективность каждого из типов цеолитов в качестве катализаторов» [28].

«Показано, что наиболее эффективными катализаторами этого процесса являются Al- и Nb-содержащие цеолиты. Установлено, что причиной высокой активности Al- и Nb-содержащих цеолитов является наличие кислотных центров Бренстеда; найдена корреляция между

концентрацией бренstedовских кислотных центров и производительностью катализаторов по изопрену» [28].

«Показано, что наиболее эффективным и селективным по изопрену является среднепористый цеолит MFI с диаметром пор 5.5 Å, производительность по изопрену, на котором составила 0.344 г/(гч)» [24].

Ключевыми преимуществами предложенной методики выступают:

- Расширенная вариативность сырьевой базы за счет адаптивности процесса к различным типам исходных материалов.
- Оптимизация эксплуатационных характеристик каталитических систем, обеспечивающая повышение селективности реакции и снижение дезактивации катализатора.

Синтез изопрена из формальдегида и изобутилена с использованием цеолитных катализаторов представляет собой перспективное направление в области химической технологии, обладающее значительным потенциалом для повышения эффективности производства данного важного мономера [14].

Однако, несмотря на очевидные преимущества этого метода, его внедрение требует проведения комплексного и тщательного анализа с учётом различных факторов, включая экономическую целесообразность и устойчивость технологического процесса в долгосрочной перспективе.

Особое значение следует уделить анализу затрат на сырьё и энергоресурсы, а также выявлению возможных технологических ограничений, которые могут проявиться в процессе эксплуатации.

1.2 Патентный поиск

Таблица 1 – Обзор патентных решений по производству изопрена

№ патента	Страна выдачи, вид и номер охранного документа. Классификационный индекс	Заявитель (патентообладатель), страна. Номер заявки, дата приоритета, дата публикации	Название изобретения. Цель и сущность изобретения	Сведения о действии охранного документа
1	РФ; Патент № 2828416 С1; МПК С07С 11/18	Общество с ограниченной ответственностью "Оргнефтехим-Холдинг" (РФ) подача заявки 23.11.2023 публикация патента 11.10.2024	«Способ производства изопрена из изобутилена и формальдегида без выделения промежуточных продуктов» [21]. «Изобретение относится к способу производства изопрена из изобутилена и формальдегида без выделения промежуточных продуктов в присутствии водорастворимых кислот, например ортофосфорной, с традиционно используемыми схемами разделения конечных продуктов синтеза: изобутилена, изопрена, пиранов и смол. Сущность: смешивают раствор формальдегида в воде, содержащий 20-30 % мас. формальдегида, до 3 % мас. ортофосфорной кислоты, с изобутиленом с концентрацией не ниже 99,5 % мас., подаваемым в соотношении 1,3-1,7 моль на 1 моль формальдегид, взаимодействие изобутилена и формальдегида протекает в жидкой фазе при температуре 95-98 °С и избыточном давлении 20-22 кг/см ² . Технический результат заявленного изобретения заключается в многократном снижении потребления пара, снижении выработки изопрена» [21].	Действует

Продолжение таблицы 1

2	РФ; Патент № 2330006 С1; МПК С07С 11/18 С07С 2/86	Суровцев Анатолий Александрович, Суровцева Эмилия Анатольевна, Беспалов Владимир Павлович ОАО НИИ "Ярсинтез" (РФ) подача заявки 19.03.2007 публикация патента 27.07.2008	«Способ получения изопрена» [16]. «Изобретение относится к способу получения изопрена из изобутилена или изобутилен содержащей 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 °С, 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» [16].	Действует
---	--	--	--	-----------

Продолжение таблицы 1

3	РФ; Патент № 112844 U1; МПК B01J 10/00 C07C 11/18	ООО "Научно- производственное объединение ЕВРОХИМ" (РФ) подача заявки 17.08.2011 публикация патента 27.02.2012	«Установка для жидкофазного синтеза изопрена из изобутилена и формальдегида» [20]. «Установка для жидкофазного синтеза изопрена из изобутилена и формальдегида включает несколько блоков, которые обеспечивают синтез предшественников изопрена, таких как диметилдиоксан и триметилкарбинол, из изобутилен содержащей фракции. Эта установка состоит из блока синтеза изопрена, блока разложения побочных продуктов, блока разделения продуктов синтеза и выделения изопрена как мономера. В процессе синтеза диметилдиоксана выделяются фракции побочных продуктов, которые затем подаются для реализации или разложения, совместно с побочными продуктами, такими как фракция метилдигидропирана, полученная при разделении продуктов синтеза и выделения изопрена. Триметилкарбинол и диметилдиоксан, образующиеся в указанных блоках, одновременно поступают на совместное разложение в блок синтеза изопрена. При этом блок разделения продуктов синтеза и выделения изопрена соединен непосредственно с блоком синтеза изопрена, блоком разложения побочных продуктов и блоком синтеза триметилкарбинола из возвратного концентрированного изобутилена. Блок синтеза диметилдиоксана также включает этап разделения побочных продуктов на легкие, средние и тяжелые фракции. Легкая фракция направляется на гомогенное разложение в блок синтеза изопрена и/или в блок разложения побочных продуктов, в то время как средняя фракция может быть реализована или смешана с легкой фракцией и направлена в блок разложения побочных продуктов» [20].	Действует
---	---	---	--	-----------

Продолжение таблицы 1

4	РФ; Патент №97111676А; МПК C07C11/18 C07C1/20 C07C2/86	Общество с ограниченной ответственностью "Научно- технологический центр по химическим технологиям" подача заявки. 1997.07.10 публикация патента 1999.06.10	«Способ получения изопрена» [23]. «Способ получения изопрена на основе жидкофазного взаимодействия изобутилена и/или изобутилен содержащей углеводородной смеси и/или соединений изобутилена, например трет. бутанола с водным раствором формальдегида в присутствии кислых катализаторов последовательно как минимум в двух реакционных зонах, в первой из которых осуществляют синтез предшественников изопрена и в последующей - их совместное разложение при более высокой температуре и из зоны разложения образовавшийся изопрен и часть других продуктов и воды выводят в виде парового потока, который конденсируют, расслаивают и выделяют изопрен из органического слоя конденсата с помощью ректификации, и другую часть воды и, возможно, катализатор(ы) выводят в виде не испаренного водного потока, отличающийся тем, что из зоны разложения и/или соединенной с ней отстойной зоны выводят как минимум два не испаренных потока, в том числе органический не испаренный поток, который соединяют с органическим слоем конденсата до или после отгонки от последнего как минимум углеводородов C ₄ или подвергают дополнительному превращению в присутствии кислого катализатора при температуре, превышающей температуру в зоне разложения как минимум на 10 °С, возможно совместно с как минимум частью водного не испаренного потока и/или тяжелой фракции ректификации органического слоя конденсата» [23].	Действует
---	---	---	--	-----------

Продолжение таблицы 1

5	РФ; Патент №95122349; МПК C07C11/18	Чуркин В.Н. Подача заявки 1995.12.28 публикация патента 1997.11.27	«Способ получения изопрена» [22]. «Способ получения изопрена путем взаимодействия изобутилена, содержащегося во фракции углеводородов C ₄ , с водой в присутствии кислотного катализатора с последующим выделением потока, содержащего преимущественно образующийся третбутанол, взаимодействием полученного третбутанола с формальдегидом в присутствии кислотного катализатора при повышенных температуре и давлении с разделением реакционной массы на водный и масляный слои и выделением изопрена из масляного слоя с использованием ректификации и, возможно, водной отмывки, отличающийся тем, что изопрен подвергают очистке от кислородсодержащих соединений экстрактивной ректификацией с использованием в качестве селективного растворителя полученного третбутанола с последующей десорбцией кислородсодержащих соединений из насыщенного растворителя и подачей десорбированного растворителя на взаимодействие с формальдегидом» [22].	Действует
---	--	---	---	-----------

По результатам патентного поиска, посвящённого способам получения изопрена, выявлена тенденция к использованию триметилкарбинола в качестве одного из основных компонентов процесса синтеза. В рассмотренных патентах триметилкарбинол применяется как самостоятельный реагент или в комбинации с изобутиленом и формальдегидом, либо их предшественниками, такими как 4,4-диметилдиоксан-1,3.

В первом разделе был проведен литературный обзор, который позволил систематизировать современные методы получения изопрена. Установлено, что процесс разложения ДМД остаётся доминирующим в российской промышленности благодаря доступности сырья, однако характеризуется высокими энергозатратами и образованием побочных продуктов.

Технология НПО «Еврохим», включающая разложение ДМД в присутствии ТМК, отличается повышенной энергоэффективностью. Одним из путей приближения к этой технологии является увеличение доли ТМК в составе сырья, подаваемого на стадию разложения ДМД в рамках существующего производства изопрена [20].

Целью дипломной работы является увеличение выхода продукта и снижение энергозатрат при производстве изопрена разложением 4,4-диметил-1,3-диоксана. Для достижения цели необходима оптимизация процесса в производстве изопрена.

В качестве исходной информации и основы для проведения расчётов материальных балансов и разработки предложенной модернизации использованы данные и рекомендации, содержащиеся в отчёте Научно-технического центра (НТЦ). Данный отчет содержит актуальную информацию о текущем состоянии материальных потоков, а также рекомендации по их оптимизации. В процессе выполнения работы будет осуществлен анализ данных, представленных в отчете НТЦ, а также разработано предложение по модернизации процесса с целью повышения эффективности использования ресурсов.

2 Технологическая часть

2.1 Общая характеристика производства

Установка в отделении И-8 предназначена для получения изопрена, формальдегида, изобутилена термокаталитическим разложением диметилдиоксана (ДМД).

«На производстве «Тольяттикаучук» в состав установки И-8 входят:

- узел испарения ДМД и перегрев шихты ДМД;
- узел разложения шихты диметилдиоксана (ДМД) с получением изопренсодержащего контактного газа;
- узел дожига газов регенерации;
- узел перегрева водяного пара;
- узел разложения высококипящих побочных продуктов (ВП) с получением изопренсодержащего контактного газа;
- узел регенерации толуола;
- узел синтеза ингибитора коррозии» [10].

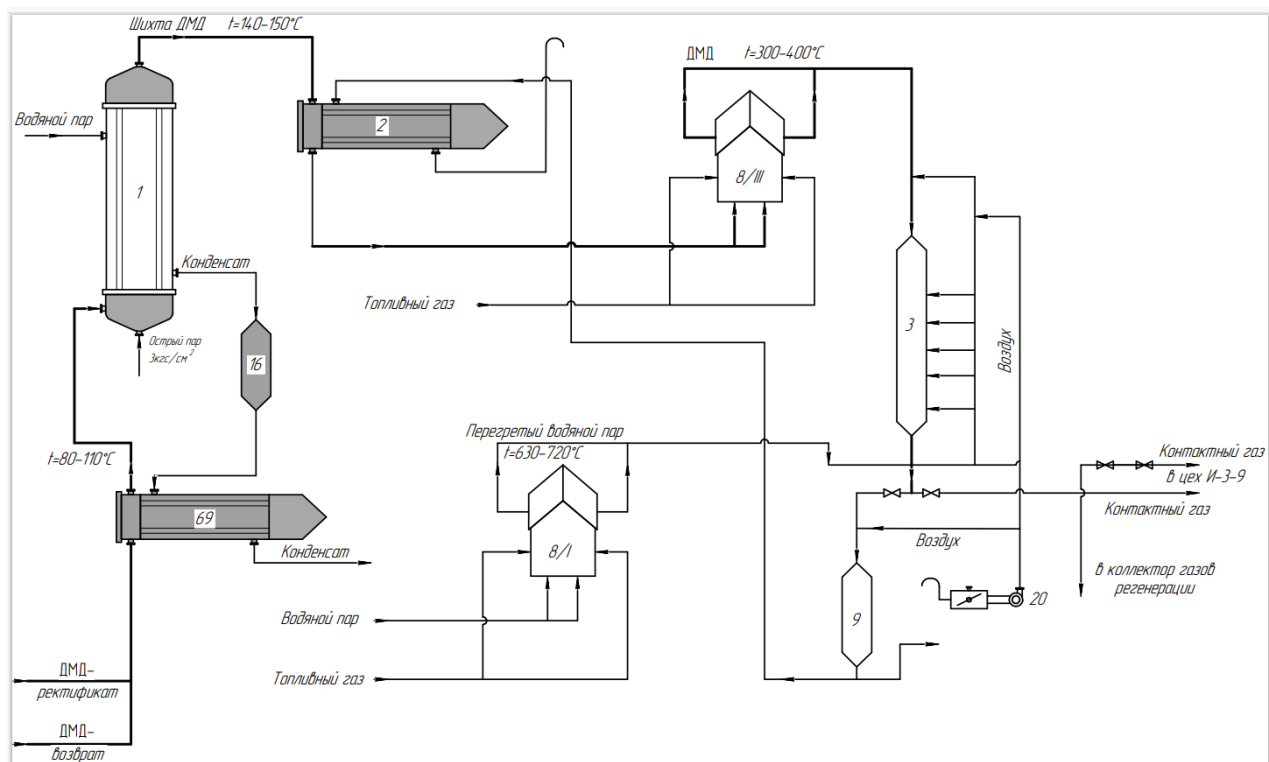
«Изопренсодержащий контактный газ, получаемый в отделении И-8, является промежуточным продуктом получения изопрена-ректификата. Контактный газ в своем составе содержит: изопрен, изобутилен, формальдегид, неразложившийся диметилдиоксан, ТМК, фракцию МДГП, воду, непредельные спирты и кокс с тяжелым остатком. Получение контактного газа осуществляется в реакторах № 3 разложением ДМД на кальций-фосфатном катализаторе. Предусмотрена возможность работы реакторов № 3 на модификациях кальций-фосфатного катализатора (КБФ-76у, КФ-83, КФМ-4)» [29].

2.2 Характеристика производимой продукции и сырья

Таблица 2 – Характеристика сырья и производимой продукции [29]

Наименование сырья, материалов, полупродуктов	Регламентируемые показатели	
Диметилдиоксан – ректификат	1. Внешний вид	Прозрачная легкоподвижная жидкость от бесцветного до светло-желтого цвета
	Массовая доля, % масс:	
	1.тяжелого остатка не более	0,3
	2.метилаля + МТБЭ не более	0,1
	3.воды не более	0,3
	4.метанола	отс.
	5.триметилкарбинола не более	7,0
Диметилдиоксан – возврат	Массовая доля, % масс:	
	1.метилдигидропирана не более	3,0
	2.тяжелого остатка не более	0,25
	3.воды не более	0,5
Триметилкарбинол (ТМК)	Внешний вид	Прозрачная бесцветная жидкость
	Массовая доля, %:	
	- основного вещества (ТМК)	88,0
	- воды	12,0
	- С ₄ -углеводородов	0,2
Изопрен	-примесей	0,1
	Нерастворенной влаги	отс. отс.
	Изопрена, %, не менее	99,0 99,0
	Суммы бутенов и пентенов, %, не более	1,0 1,0
	Метиалаля, %, не более	0,0008 0,001
	Метил-трет-бутилового эфира, %, не более	0,0001 -
	Циклопентадиена (ЦПД), %, не более	0,0001 0,0001
	α-ацетиленовых углеводородов, %, не более	0,0002 0,0003
	Карбонильных соединений, %, не более	0,0003 0,0002
	Сернистых соединений, %, не более	0,0002 0,0003

2.3 Технологическая схема и описание процесса



№ 69 – теплообменник, № 1б – концентрационный бачок, № 1 – испаритель, № 2 – перегреватель, № 8/І – пароперегревательная печь, № 8/ІІІ – печь перегрева ДМД, № 3 – реактор разложения, № 9 – аппарат дожига газов регенерации

Рисунок 7 – Технологическая схема процесса получения изопрена

«Технологический процесс производства изопрена, состоит из следующих стадий:

- 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» [29].

На рисунке 7 представлена технологическая схема процесса получения изопрена.

Процесс получения изопрена осуществляется термokatалитическим разложением диметилдиоксана (ДМД). «Для наиболее эффективного разложения диметиддиоксана (ДМД) используют катализаторы на основе фосфата кальция, такие как: КФ-83 (промотированный марганцем) и КБФ-76у» [29].

«В процессе разложения ДМД снижается активность катализатора из-за неблагоприятных реакций, так как на поверхности происходит коксообразование» [29]. Для того, чтобы восстановить активность катализатора необходимо периодически проводить регенерацию — сжигание кокса паровоздушной смесью при температуре 450 °С. «Кислород воздуха окисляет кокс до воды, окиси и двуокиси углерода, что позволяет вернуть катализатору первоначальную активность» [8].

«Реакция эндотермического разложения диметилдиоксана (ДМД) осуществляется, когда температура водяного пара достигает 270-390 °С, а давление в реакторе не превышает 4,0 кгс/см². Данный процесс включает в себя три этапа: испарение, перегрев и разложение диметилдиоксана (ДМД)» [29].

«ДМД (возврат) + ректификатор из отделения И-7 двумя потоками поступают в подогреватель № 69. Подогрев сырья ДМД в теплообменнике № 69 до температуры 80-110 °С происходит за счет утилизации тепла конденсата, поступающего из конденсационных бачков № 1б» [29].

«Далее шихта ДМД поступает в испаритель № 1, где происходит испарение с температурой 130-170 °С. В нижней части испарителя осуществляется действие острого пара» [29].

«Когда температура ДМД достигает 130-180 °С, вещество из испарителя № 1 поступает в перегреватель № 2 и повышает температуру до 180-250 °С за счет утилизации тепла газов регенерации, поступающих из реактора дожигания № 9» [29].

Далее шихта ДМД поступает в сырьевую печь № 8. Происходит дальнейший перегрев от 300 °С до 400 °С, за счет сжигания природного газа.

«После того, как в печи диметилдиоксановая смесь нагреется до 300-400 °С, поток смеси делится на левую и правую ветви. В каждой ветви смесь распределяется по трем змеевикам: подсводовому и двум конвективным (всего шесть вводов смеси в печь)» [29].

«Смесь ДМД проходит через радиационный участок печи и затем, отсюда она направляется в реактор разложения ДМД № 3» [34]. «Диметилдиоксан разлагается в секционных реакторах с использованием кальций-фосфатного катализатора.» [17].

«Контактный газ, образующийся в результате разложения ДМД, поступает из реакторов № 3 в коллектор и далее направляется двумя потоками в участок И-9 установки И-9» [29].

В разделе 2 был осуществлен анализ технологического процесса, в котором была изучена общая характеристика производства, характеристика сырья, а также приведена и описана технологическая схема.

3 Расчётная часть

3.1 Материальный баланс базового процесса разложения диметилдиоксана в производстве изопрена

Исходные данные [29]:

Производительность – 20 тыс. кг/час (по ДМД)

Состав сырья [29]:

Выход на пропущенное сырье (ВП) – 53,41 %

Выход на разложенное сырье (ВР) – 81,60 %

Соотношение сырья и водяного пара – 1000 кг: 2000 кг

Расход:

1. Через ВП находим содержание изопрена в контактном газе:

$$\text{ВП} = \frac{iC_5H_8(\text{конт.газ}) \cdot 100}{C_6H_{12}O_2(\text{сырье})}, \quad (1)$$

$$53,41 = \frac{iC_5H_8(\text{конт.газ}) \cdot 100}{172,41},$$

$$iC_5H_8(\text{конт. газ}) = 92,08 \text{ кмоль.}$$

2. Через ВР находим содержание непрореагировавшего ДМД в контактном газе:

$$\text{ВР} = \frac{iC_5H_8(\text{конт.газ}) \cdot 100}{C_6H_{12}O_2(\text{сырье}) - C_6H_{12}O_2(\text{конт.газ})}, \quad (2)$$

$$81,60 = \frac{92,08 \cdot 100}{172,41 - C_6H_{12}O_2(\text{конт.газ})},$$

$$C_6H_{12}O_2(\text{конт. газ}) = 58,68 \text{ кмоль.}$$

3. 1,5% ДМД разлагается на фракцию МДГП и МТГП:

$$\frac{172,41 \text{ кмоль}}{x} = \frac{100 \%}{1,5 \%} = 2,58 \text{ кмоль}$$

Складываем найденное выше мольное количество фракции МДГП (конт.газ) и мольное количество фракции МДГП(сырье) для того, чтобы записать общее количество в расход.

$$2,58 + 1,97 = 4,55 \text{ кмоль (МДГП(конт.газ) + МДГП(сырье))}$$

4. 1 % ДМД разлагается на кокс + тяжелый остаток:

$$\frac{172,41 \text{ кмоль}}{x} = \frac{100 \%}{1 \%} = 1,72 \text{ кмоль}$$

5. 0,1 % ДМД превращается в непредельные спирты:

$$\frac{172,41 \text{ кмоль}}{x} = \frac{100 \%}{0,1 \%} = 0,17 \text{ кмоль}$$

Находим, сколько кмоль ДМД разлагается по другим направлениям:

$$172,41 - 92,08 - 58,68 = 21,65 \text{ кмоль ДМД}$$

6. Находим, сколько ДМД разложилось на исходные вещества:

$$21,65 - 2,58 - 1,72 - 0,17 = 17,18 \text{ кмоль}$$

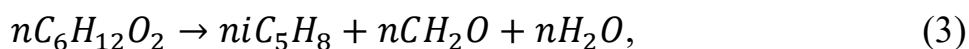
7. На 90 % моль ТМК разлагается:

$$\frac{7,15 \cdot 90}{100} = 6,43 \text{ кмоль}$$

10 % ТМК не разлагается:

$$\frac{7,15 \cdot 10}{100} = 0,71 \text{ кмоль}$$

8. Находим количество формальдегида и воды по реакции:



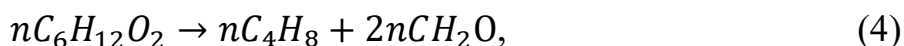
Мольное соотношение веществ равно 1 : 1 : 1.

Зная мольное количество изопрена, находим:

$$nCH_2O = 92,08 \text{ кмоль}$$

$$nH_2O = 92,08 \text{ кмоль}$$

9. Находим количество изобутилена и воды по реакции:



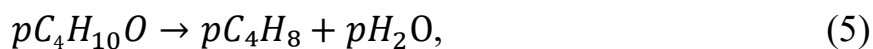
Мольное соотношение веществ равно 1 : 1 : 2.

Зная количество кмоль ДМД, находим:

$$nC_4H_8 = 17,18 \text{ кмоль}$$

$$nCH_2O = 34,36 \text{ кмоль}$$

10. Находим количество изобутилена и воды по реакции:



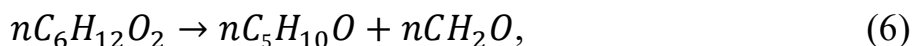
Мольное соотношение веществ равно 1 : 1 : 1.

Зная, сколько ТМК разложилось, находим:

$$nC_4H_8 = 6,43 \text{ кмоль},$$

$$nH_2O = 6,43 \text{ кмоль}.$$

11. По реакции разложения ДМД помимо непредельного спирта, образуется формальдегид.



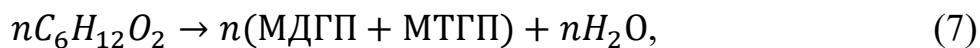
Зная количество кмоль непредельного спирта, и мольное соотношение веществ, находим сколько кмоль CH_2O :

$$nC_5H_{10}O = 0,17 \text{ кмоль}$$

Отсюда,

$$nCH_2O = 0,17 \text{ кмоль}$$

12. По реакции разложения ДМД помимо МДГП и МТГП, образуется вода.



Зная количество кмоль МДГП+МТГП, и мольное соотношение веществ, находим сколько кмоль H_2O :

$$n(\text{МДГП} + \text{МТГП}) = 2,58 \text{ кмоль}$$

Отсюда,

$$nH_2O = 2,58 \text{ кмоль}$$

13. Сложив количество кмоль изобутилена, находим общее содержание изобутилена:

$$nC_4H_8 = 17,18 + 6,43 = 23,61 \text{ кмоль}$$

14. Сложив количество кмоль формальдегида, находим сколько формальдегида:

$$nCH_2O = 92,08 + 34,36 + 0,17 = 126,61 \text{ кмоль}$$

15. Сложив количество кмоль воды, находим общее содержание воды:

$$nH_2O = 92,08 + 6,43 + 2,58 = 101,09 \text{ кмоль}$$

Полученные значения записываем в графу расхода таблицы материального баланса (табл.3).

16. Расчет водяного пара:

$$C_6H_{12}O_2(\text{сырье}) : H_2O = 1000 \text{ кг} : 2000 \text{ кг}, \quad (8)$$

$$\frac{(193,45 + 20000 + 518,71) \cdot 2}{18} = 2301,35 \text{ кмоль.}$$

Вывод: в расчете материального баланса базового процесса разложения диметилдиоксана в производстве изопрена с производительностью 20 тыс. кг/час были установлены количества веществ, находящихся в исходном сырье, а также количества всех продуктов в контактном газе.

Таблица 3 – Материальный баланс базового процесса разложения диметилдиоксана

Приход					Расход				
Комп.	%масс.	кг	кмоль	%моль.	Комп.	%масс.	кг	кмоль	%моль.
1. Сырьё:					1. Масляный слой:				
ТМК	2,49	529,33	7,15	3,79	Изопрен	40,13	6261,44	92,08	49,23
Вода	0,08	17,01	0,94	0,50	Фракция МДГП	2,86	445,9	4,55	2,43
Фракция	0,91	193,45	1,97	1,05	Изобутилен	8,47	1322,16	23,61	12,62
МДГП					ДМД	43,63	6806,88	58,68	31,37
ДМД	94,08	20000	172,41	91,46	Непредельные	3,42	533,20	6,20	3,31
Непредельные	2,44	518,71	6,03	3,20	спирты				
спирты					ТМК	0,09	14,8	0,20	0,11
					Кокс+тяжелый	1,40	218,48	1,72	0,92
					остаток				
					Всего:	100	15602,86	187,04	100
Всего:	100	21258,50	188,52	100	2. Водный слой:				
2. Водяной	100	41424,32	2301,35	100	Вода	91,85	43243,92	2402,44	94,97
пар					Формальдегид	8,07	3798,3	126,61	5,00
					ТМК	0,08	37,74	0,51	0,02
					Всего:	100	47079,96	2529,56	100
Итого:		62682,82	2489,87		Итого:		62682,82	2716,6	

3.2 Материальный баланс процесса разложения диметилдиоксана в производстве изопрена после оптимизации

Исходные данные.

Производительность - 20 тыс. кг/час (по ДМД)

Состав сырья: содержание ТМК в сырье 9 % масс. Массовые количества остальных компонентов сырья – те же, что в базовом варианте.

Выход на пропущенное сырье (ВП) – 58,20 %

Выход на разложенное сырье (ВР) – 83,60 %

Приход:

Повышаем содержание ТМК в сырье до 9 % масс.

$$\text{доля ТМК} = \frac{529,33+x}{21258,5+x} = 0,09, \quad (9)$$

$$x = 1520,81 \text{ кг.}$$

Отсюда находим какое количество ТМК подается в реактор в кг:

$$m \text{ ТМК} = 2050,14 \text{ кг}$$

Расход:

1. Через ВП находим содержание изопрен в контактном газе:

$$\text{ВП} = \frac{iC_5H_8(\text{конт.газ}) \cdot 100}{C_6H_{12}O_2(\text{сырье})}, \quad (10)$$

$$58,20 = \frac{iC_5H_8(\text{конт.газ}) \cdot 100}{172,41},$$

$$iC_5H_8(\text{конт. газ}) = 100,34 \text{ кмоль.}$$

2. Через ВР находим содержание непрореагировавшего ДМД в контактном газе:

$$\text{ВР} = \frac{iC_5H_8(\text{конт.газ}) \cdot 100}{C_6H_{12}O_2(\text{сырье}) - C_6H_{12}O_2(\text{конт.газ})}, \quad (11)$$

$$83,60 = \frac{100,34 \cdot 100}{172,41 - C_6H_{12}O_2(\text{конт.газ})},$$

$$C_6H_{12}O_2(\text{конт. газ}) = 52,39 \text{ кмоль.}$$

3. 1,5 % ДМД разлагается на фракцию МДГП и МТГП:

$$\frac{172,41 \text{ кмоль}}{x} = \frac{100 \%}{1,5 \%} = 2,58 \text{ кмоль}$$

Складываем найденное выше мольное количество фракции МДГП (конт.газ) и мольное количество фракции МДГП(сырье) для того, чтобы записать общее количество в расход.

$$2,58 + 1,97 = 4,55 \text{ кмоль (МДГП(конт. газ) + МДГП(сырье))}$$

4. 1 % ДМД разлагается на кокс+тяжелый остаток:

$$\frac{172,41 \text{ кмоль}}{x} = \frac{100 \%}{1 \%} = 1,72 \text{ кмоль}$$

5. 0,1 % ДМД превращается в непредельные спирты:

$$\frac{172,41 \text{ кмоль}}{x} = \frac{100 \%}{0,1 \%} = 0,17 \text{ кмоль}$$

Находим сколько кмоль ДМД разлагается по другим направлениям:

$$172,41 - 100,34 - 52,39 = 19,68 \text{ кмоль ДМД}$$

6. Находим сколько ДМД разлагается на исходные вещества:

$$19,68 - 2,59 - 1,72 - 0,17 = 15,20 \text{ кмоль}$$

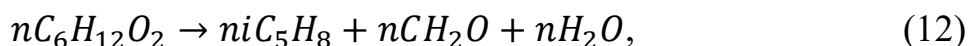
7. На 90 % моль ТМК разлагается:

$$\frac{27,70 \cdot 90}{100} = 24,93 \text{ кмоль}$$

10 % моль ТМК не разлагается:

$$\frac{27,70 \cdot 10}{100} = 2,77 \text{ кмоль}$$

8. Находим количество формальдегида и воды по реакции:



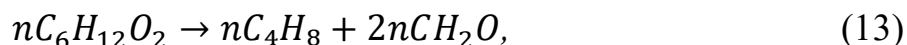
Мольное соотношение веществ равно 1 : 1 : 1.

Зная мольное количество изопрена, находим:

$$nCH_2O = 100,34 \text{ кмоль,}$$

$$nH_2O = 100,34 \text{ кмоль.}$$

9. Находим количество изобутилена и воды по реакции:



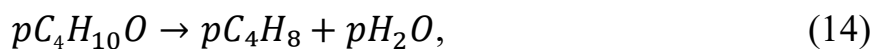
Мольное соотношение веществ равно 1 : 1 : 2.

Зная количество кмоль ДМД, находим:

$$nC_4H_8 = 15,20 \text{ кмоль},$$

$$nCH_2O = 30,40 \text{ кмоль}.$$

10. Находим количество изобутилена и воды по реакции:



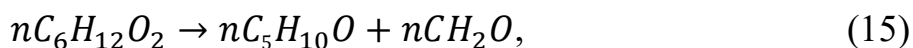
Мольное соотношение веществ равно 1 : 1 : 1.

Зная, сколько ТМК разложилось, находим:

$$nC_4H_8 = 24,93 \text{ кмоль},$$

$$nH_2O = 24,93 \text{ кмоль}.$$

11. По реакции разложения ДМД помимо непердельного спирта, образуется формальдегид.



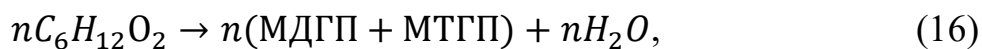
Зная количество кмоль непердельного спирта, и мольное соотношение веществ, находим, сколько кмоль CH_2O :

$$nC_5H_{10}O = 0,17 \text{ кмоль}$$

Отсюда,

$$nCH_2O = 0,17 \text{ кмоль}$$

12. По реакции разложения ДМД помимо МДГП и МТГП, образуется вода.



Зная количество кмоль МДГП+МТГП, и мольное соотношение веществ, находим, сколько кмоль H_2O :

$$n(\text{МДГП} + \text{МТГП}) = 2,58 \text{ кмоль}$$

Отсюда,

$$nH_2O = 2,58 \text{ кмоль}$$

13. Сложив количество кмоль изобутилена, находим общее содержание изобутилена:

$$nC_4H_8 = 15,20 + 24,93 = 40,13 \text{ кмоль}$$

14. Сложив количество кмоль формальдегида, находим общее содержание формальдегида:

$$nCH_2O = 100,34 + 30,40 + 0,17 = 130,91 \text{ кмоль}$$

15. Сложив количество кмоль воды, находим общее содержание воды:

$$nH_2O = 100,34 + 24,93 + 2,58 = 127,85 \text{ кмоль}$$

Получившиеся кмоли записываем в графу расход таблицы материального баланса (табл.4).

16. Расчет водяного пара:

$$C_6H_{12}O_2(\text{сырье}): H_2O = 1000 \text{ кг}: 2000 \text{ кг}, \quad (17)$$

$$\frac{(193,45 + 20000 + 518,71) \cdot 2}{18} = 2301,35 \text{ кмоль.}$$

Был составлен материальный баланс процесса разложения диметилдиоксана в производстве изопрена после оптимизации с производительностью 20 тыс. кг/ч и повышенным содержанием ТМК в сырье на 9 % масс.

Сравнение материального баланса до и после внедрения оптимизации показало улучшение показателей по выходу продукта.

Анализ входящих и выходящих потоков позволил выявить ключевые компоненты, участвующие в процессе, а также оценить их количественное соотношение. Данные показывают, что модернизация процесса может привести к значительному повышению эффективности использования сырья и снижению образования побочных продуктов.

Таблица 4 – Материальный баланс процесса разложения диметилдиоксана в производстве изопрена после оптимизации

Приход					Расход				
Комп.	%масс.	кг	кмоль	%моль.	Комп.	%масс.	кг	кмоль	%моль.
1. Сырьё:					1. Масляный слой:				
ТМК	9,00	2050,14	27,70	13,25	Изопрен	41,60	6823,12	100,34	48,68
Вода	0,07	17,01	0,94	0,45	Фракция МДГП	2,72	445,90	4,55	2,21
Фракция	0,85	193,45	1,97	0,94	Изобутилен	13,70	2247,28	40,13	19,47
МДГП					ДМД	37,05	6077,24	52,39	25,42
ДМД	87,80	20000	172,41	82,47	Непредельные	3,25	533,2	6,20	3,01
Непредельные	2,28	518,71	6,03	2,88	спирты				
спирты					ТМК	0,35	56,98	0,77	0,37
					Кокс+тяжелый	1,34	218,99	1,72	0,83
					остаток				
					Всего:	100	16402,71	206,10	100
					2. Водный слой:				
Всего:	100	22779,31	209,05	100	Вода	91,47	43725,60	2429,20	94,81
2. Водяной	100	41424,30	2301,35	100	Формальдегид	8,22	3927,30	130,91	5,11
пар					ТМК	0,31	148,00	2,00	0,08
					Всего:	100	47800,90	2562,11	100
Итого:		64203,61	2510,40		Итого:		64203,61	2768,21	

3.3 Расчет испарителя

В испарителе производится испарение шихты ДМД при температуре 130-170 °С. Расход сырья $G_2 = 22779,31 \text{ кг/ч} = 6,33 \text{ кг/с}$. Состав сырья приведен в таблице 5.

Таблица 5 – Состав сырья

Наименование сырья	Удельная теплота испарения, г, кДж/кг	Массовая доля, %
Диметилдиоксан	310	0,878
Триметилкарбинол	535,4	0,09
Фракция МДГП	345	0,0085
Непредельные спирты	570,5	0,0228
Вода	1974,14	0,0007

Исходя из данных таблицы, найдем удельную теплоту парообразования сырья:

$$r_2 = (310 \cdot 0,878) + (535,4 \cdot 0,09) + (345 \cdot 0,0085) + (570,5 \cdot 0,0228) + (1974,14 \cdot 0,0007) = 337,6877 \text{ кДж/кг} = 337687,7 \text{ Дж/кг}$$

Кипящая при небольшом избыточном давлении и температуре $t_2 = 133 \text{ °С}$ шихта имеет следующие физико-химические характеристики: плотность $\rho_2 = 890 \text{ кг/м}^3$, вязкость $\mu_2 = 0,0002 \text{ Па}\cdot\text{с}$, коэффициент теплопроводности $\lambda_2 = 0,116 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$, поверхностное натяжение $\sigma_2 = 0,0182 \text{ Н/м}$, теплоёмкость $c_2 = 1550 \text{ Дж/(кг}\cdot\text{К)}$, плотность паров при атмосферном давлении $\rho_{\text{по}} = 3,48 \text{ кг/м}^3$, плотность паров над кипящей жидкостью $\rho_{\text{п}} = 3,48 \text{ кг/м}^3$.

В качестве теплоносителя используется насыщенный водяной пар давлением 1,27 МПа. Удельная теплота конденсации $r_1 = 1974000 \text{ Дж/кг}$, температура конденсации $t_1 = 190,5 \text{ °С}$, плотность конденсата $\rho_1 = 875 \text{ кг/м}^3$,

вязкость конденсата $\mu_1 = 0,000143 \text{ Па}\cdot\text{с}$, коэффициент теплопроводности конденсата $\lambda_1 = 0,669 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$.

«Для определения коэффициента теплопередачи от пара, конденсирующегося на наружной поверхности труб высотой H , используем формулу» [7, с. 76].:

$$\alpha_1 = 1,21\lambda_1 \sqrt[3]{\rho_1^2 r_1 g / (\mu_1 H q)} = Aq^{-1/3}, \quad (18)$$

«Коэффициент теплоотдачи к кипящей в трубках жидкости определим по формуле» [7, с. 76].:

$$\alpha_2 = 780 \frac{\lambda_2^{1,3} \rho_2^{0,5} \rho_{\Pi}^{0,06} q^{0,6}}{\sigma_2^{0,5} r_2^{0,6} \rho_{\Pi 0}^{0,66} c_2^{0,3} \mu_2^{0,3}} = Bq^{0,6}, \quad (19)$$

«Из основного уравнения теплопередачи и уравнения аддитивности термических сопротивлений следует, что» [7, с. 76].:

$$\frac{1}{K} = \frac{\Delta t_{\text{cp}}}{q} = \frac{1}{\alpha_1} + \sum \left(\frac{\delta}{\lambda} \right) + \frac{1}{\alpha_2}, \quad (20)$$

«Подставляя сюда выражения для α_1 и α_2 , можно получить уравнение относительно неизвестного удельного теплового потока» [7, с. 76].:

$$f(q) = \frac{1}{A} q^{4/3} + \left(\sum \frac{\delta}{\lambda} \right) q + \frac{1}{B} q^{0,4} - \Delta t_{\text{cp}} = 0, \quad (21)$$

«Решив это уравнение относительно q каким-либо численным методом, можно определить требуемую поверхность по формуле» [7, с. 76].:

$$F = \frac{Q}{q}, \quad (22)$$

«Тепловая нагрузка аппарата» [7, с. 76].:

$$Q = 6,33 \cdot 337687,7 = 2137563,14 \text{ Вт}$$

«Расход греющего пара» [7, с. 76]:

$$G_1 = \frac{2137563,14}{1974000} = 1,08 \text{ кг/с}$$

«Средняя разность температур» [7, с. 77].:

$$\Delta t_{cp} = 190,5 \text{ °C} - 133 \text{ °C} = 57,5 \text{ °C}$$

«Примем ориентировочные табличное значение коэффициента теплопередачи $K_{оп} = 1400 \text{ Вт/(м}^2 \cdot \text{К)}$. Тогда ориентировочное значение требуемой поверхности составит» [7]:

$$F_{ор} = \frac{2137563,14}{1400 \cdot 57,5} = 26,55 \text{ м}^2$$

Поверхность, близкую к ориентировочной, могут иметь теплообменники:

- с высотой труб $H = 2,0 \text{ м}$;
- диаметр кожуха $D = 600 \text{ мм}$;
- число ходов 1;
- диаметр трубки 25×2 ;
- количество трубок 257 штук;
- поверхность теплопередачи 40 м^2 .

Для первого приближения возьмем ориентировочное значение удельной тепловой нагрузки по формуле:

«Ориентировочное значение удельной тепловой нагрузки» [7, с. 77].:

$$q_1 = q_{ор} = \frac{2137563,14}{40} = 53439,08 \text{ Вт/м}^2$$

где $2137563,14$ – тепловая нагрузка, Вт; 40 – поверхность теплопередачи, м^2 .

«Для определения $f(q_1)$ необходимо рассчитать коэффициенты А и В» [7, с. 77].:

$$A = 1,21 \cdot 0,669 \sqrt[3]{\frac{875^2 \cdot 1974000 \cdot 9,81}{0,000143 \cdot 2,0}} = 3 \cdot 10^5,$$

$$B = 780 \frac{0,116^{1,3} \cdot 890^{0,5} \cdot 3,48^{0,6}}{0,0182^{0,5} \cdot 337687,7^{0,6} \cdot 3,48^{0,66} \cdot 0,0002^{0,3} \cdot 1550^{0,3}} = 4,1.$$

«При толщине труб 2,0 мм, материале – нержавеющей стали - $\lambda_{ст} = 17,5$ Вт/(м·К) сумма термических сопротивлений стенки и загрязнений по формуле равна» [7, с. 77]:

$$\sum \frac{\delta}{\lambda} = \frac{2 \cdot 10^{-3}}{17,5} + \frac{1}{5800} = 0,000287 \text{ м}^2 \cdot \text{К/Вт}$$

Тогда

$$f(q_1) = \frac{53439,08^{4/3}}{3 \cdot 10^5} + 0,000287 \cdot 53439,08 + \frac{53439,08^{0,4}}{4,1} - 57,5 = -16,47$$

Примем второе значение $q_2 = 100000$ Вт/м², получим:

$$f(q_2) = \frac{100000^{4/3}}{3 \cdot 10^5} + 0,000287 \cdot 100000 + \frac{100000^{0,4}}{4,1} - 57,5 = 11,06$$

«Значение q_3 определим по формуле» [7, с. 77].:

$$q_3 = q_2 - \frac{q_2 - q_1}{f(q_2) - f(q_1)} f(q_2), \quad (23)$$

$$q_3 = 100000 - \frac{100000 - 53439,08}{11,06 - (-16,47)} (11,06) = 81294,45 \text{ Вт/м}^2,$$

$$f(q_3) = \frac{(81294,45)^{4/3}}{3 \cdot 10^5} + 0,000287 \cdot 81294,45 + \frac{81294,45^{0,4}}{4,1} - 57,5 = 0,02.$$

Такую точность можно считать достаточной и значение $q = 81294,45$ Вт/м² можно считать истинным.

«Тогда требуемая поверхность составит» [7, с. 77].:

$$F = \frac{2137563,14}{81294,45} = 26,3 \text{ м}^2$$

Параметры имеющегося теплообменника:

- поверхность теплообмена $F = 493 \text{ м}^2$;
- высота цилиндрической части = 3482 мм;
- диаметр аппарата = 1680 мм;
- диаметр трубок 25×2 мм;
- количество трубок 1854 штук.

Таким образом, имеющийся испаритель имеет достаточную поверхность теплообмена; увеличение нагрузки при повышении содержания ТМК в шихте не требует замены испарителя.

3.3 Расчет реактора разложения ДМД

Технологический расчет [27].

Объемная скорость подачи сырья – $0,7 \text{ м}^3/\text{м}^3$

$G_c = 22779,31 \text{ кг/ч}$ – расход сырья.

1. Определение удельного объема сырья.

R – универсальная газовая постоянная = $8,314 \text{ Дж/кмоль} \times \text{К}$;

$M = 116 \text{ г/моль}$ – молекулярная масса;

$P = 0,13 \times 10^6 \text{ Па}$ – давление в реакторе

Температура в реакторе: $T = 320 + 273 = 593 \text{ К}$.

Удельный объем сырья (по уравнению Менделеева-Клапейрона):

$$V = \frac{RT}{PM}, \quad (24)$$
$$V = \frac{8,314 \cdot 593}{130000 \cdot 0,116} = 0,33 \text{ кг/м}^3.$$

2. Продолжительность процесса разложения составляет 2,5 часа – за это время через реактор проходит сырья:

$$G = 22779,31 \cdot 2,5 = 56948,27 \text{ кг},$$

$$V = 56948,27 \cdot 0,33 = 18792,9 \text{ м}^3.$$

3. Определяем расход загруженного катализатора при объемной скорости подачи ДМД: $0,7 \text{ м}^3/\text{м}^3 - 1,0 \text{ м}^3/\text{м}^3$. Принимаем $0,7 \text{ м}^3/\text{м}^3$:

$$\frac{18792,9 - x \text{ м}^3}{0,7 - 1 \text{ м}^3}$$
$$x = \frac{18792,9 \cdot 1}{0,7} = 26847 \text{ м}^3.$$

Технологический расчет реактора разложения диметилдиоксана и полученные расчетом данные позволяют сделать важные выводы относительно возможности эксплуатации существующего реакторного оборудования при измененном составе сырьевого потока. Установлено, что повышение содержания триметилкарбинола (ТМК) в исходной реакционной смеси до 9% масс. не приводит к выходу основных технологических параметров за пределы допустимых значений, что свидетельствует о перспективности данного технологического решения.

Можно сделать вывод, что модернизация существующего оборудования не является необходимой, а переход на сырье с содержанием ТМК до 9% масс. может быть осуществлен в относительно короткие сроки с минимальными капитальными затратами. Это решение представляет значительный интерес с экономической точки зрения и может быть рекомендовано к внедрению на производственных мощностях.

Заключение

Промышленный процесс синтеза изопрена из изобутилена и формальдегида представляет собой один из ключевых методов получения мономера, используемого в производстве синтетического каучука. Данная технология была впервые внедрена в отечественной практике в середине 1960-х годов. Процесс включает две основные стадии: синтез 4,4-диметилдиоксана-1,3 (ДМД) и последующее его термическое разложение с образованием изопрена.

В процессе выполнения выпускной квалификационной работы были получены следующие результаты:

Проведен анализ современных подходов к производству изопрена, охватывающий как традиционные, так и новаторские технологии. Обзор опирается на актуальные научные публикации, что позволяет оценить текущее состояние и возможные направления развития технологий получения изопрена. Рассмотрены как традиционные промышленные методы, так и инновационные подходы. Проведенный анализ создает прочную научную основу для дальнейших исследований и может служить ориентиром при выборе направлений модернизации существующих производств.

В рамках дипломной работы на основании исследований, проведенных в отчете НТЦ ООО «Тольяттикаучук», разработана оптимизация процесса разложения 4,4-диметилдиоксана-1,3 в производстве изопрена, которая направлена на увеличение выхода продукта и снижение энергозатрат при производстве изопрена.

Выполнены расчеты материальных балансов технологического процесса до и после оптимизации.

Расчеты оборудования показали, что реализация оптимизированного процесса не требует капитальных затрат на модернизацию оборудования, что существенно упрощает его внедрение в действующее производство.

Полученные результаты имеют важное значение для промышленности синтетического каучука, так как позволяют:

- Снизить энергетические затраты на производство изопрена;
- Улучшить технико-экономические показатели процесса;
- Повысить эффективность использования сырьевых ресурсов;
- Сохранить экологическую безопасность производства.

Таким образом, выполненное исследование вносит значительный вклад в совершенствование технологии производства изопрена и может стать фундаментом для дальнейшего улучшения промышленных процессов в этой сфере. Внедрение предложенных решений позволит российским предприятиям повысить конкурентоспособность выпускаемой продукции, одновременно обеспечивая соблюдение высоких экологических норм.

Список используемой литературы

1. Авторское свидетельство № 1695631 А1 СССР, МПК C07C 11/18, C07C 11/09, C07C 47/04. Способ получения изопрена, формальдегида и изобутилена: № 4720303/04: заявл. 14.06.1989: опубл. 20.12.1996 / О. Е. Баталин, А. С. Дыкман, М. А. Герасимова [и др.]. – EDN AGWNBТ. (дата обращения: 18.02.2025).
2. Бесков В.С., Сафронов В.С. Общая химическая технология и основы промышленной экологии: учебник для вузов. – М.: Химия, 1999. – 472с. (дата обращения: 24.11.2024).
3. Буркин К. Е., Ахмедьянова Р. А., Лиакумович А. Г. Одностадийный метод получения изопрена из триметилкарбинола и 1,3,5-триоксана на катионообменной смоле с использованием микроволнового излучения // Вестник Казанского технологического университета. 2013. №10. (дата обращения: 25.11.2024).
4. Буркин К. Е., Ахмедьянова Р. А., Лиакумович А. Г. Одностадийный синтез изопрена из триоксана и триметилкарбинола в присутствии катионообменной смолы. Влияние предварительной подготовки катализатора и реагентов на Выход изопрена // Вестник Казанского технологического университета. 2011. №8. (дата обращения: 25.11.2024).
5. Гараева, Г. Т. Синтез изопрена из изобутилена и формальдегида / Г. Т. Гараева, В. И. Анисимова, И. А. Суворова // Вестник Технологического университета. – 2015. – Т. 18, № 8. – С. 117-118. (дата обращения: 10.05.2025).
6. Дыкман, А. С. Основные этапы развития производства изопренового каучука из изобутилена и формальдегида / А. С. Дыкман, И. Г. Шарифуллин // Каучук и резина. – 2017. – Т. 76, № 6. – С. 342-347. (дата обращения: 16.10.2024).
7. Дытнерский Ю.И. Основные процессы и аппараты химической технологии. Пособие по проектированию. М. "Химия", 1991 г. (дата обращения: 10.05.2025).

8. Журавлева К. А., Назаров А. А., Поникаров С. И. Синтез изопрена из изобутилена и формальдегида // Вестник Казанского технологического университета. 2012. №23. (дата обращения: 08.12.2024).
9. Изучение влияния состава сырья (ИПЭС, ТМК) на разложение ДМД: отчёт № 1766 / [Барышникова Н. А., Мельникова Н. Е., Комина С. В. и др.]. – Тольятти: ООО «Тольяттикаучук», 2016. – 78 с. (дата обращения: 08.12.2024).
10. Кирпичников П. А., Аверко-Антонович Л.А., Аверко-Антонович Ю.О. Химия и технология синтетического каучука. – Л.: «Химия», 1998. 424 с. (дата обращения: 08.12.2024).
11. Литвин, О. Б. Современный промышленный синтез изопрена/О. Б. Литвин. -М.: ЦНИИТЭ Нефтехим, 1978. -528 с. (дата обращения: 08.12.2024).
12. Молодцова М. А., Севастьянова Ю. В. Возможности и перспективы использования микроволнового излучения в промышленности (обзор) // Известия ВУЗов. Лесной журнал. 2017. №2 с. 356. (дата обращения: 16.01.2025).
13. О компании «Тольяттикаучук» [Электронный ресурс] URL: <https://togliatti.tatneft.ru/>, свободный. (дата обращения: 08.05.2025).
14. Основы химии и технологии мономеров: Учеб. Пособие / Н.А. Платэ, Е.В.Сливинский. – М.: Наука: МАИК “Наука/Интерпериодика”, 2002.- 696 с.: ил (дата обращения: 08.12.2024).
15. Официальный сайт «Тольяттикаучук» [Электронный ресурс]. URL: <https://togliatti.tatneft.ru/?lang=ru> (дата обращения: 07.02.2025).
16. Патент № 2330006 С1 Российская Федерация МПК С07С11/18, С07С2/86. Способ получения изопрена № 2007110106/04, заявл. 2007-03-19: опубл. Суровцев А.А., Суровцева Э. А., Беспалов В. П.; Открытое Акционерное Общество Научно-Исследовательский Институт (дата обращения: 07.02.2025).

17. Патент № 2417978 C1 Российская Федерация МПК C07C11/18, C07C2/86, C07C2/80, C07C2/84. Способ одностадийного получения изопрена из изобутилена и формальдегида и формальдегида с использованием СВЧ-излучения № 2009130686/04, заявл. 2009.08.11: опубл. Бикбулатов И. Х., Даминев Р. Р., Юнусов Д. Ш., Бахонина Е. И.; Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Уфимский государственный нефтяной технический университет" (дата обращения: 07.02.2025).

18. Патент № 2458058 C2 Российская Федерация МПК C07D 319/06. способ получения 4,4-диметил 1,3-диоксана № 2010144111/04, заявл. 2010.10.27: опубл. Коваленко В. В., Рудаков В. С.; заявитель Общество с ограниченной ответственностью "Тольяттикаучук" (дата обращения: 08.02.2025).

19. Патент № 2765441 C2 Российская Федерация МПК C07C11/18. Способ производства изопрена № 2020124451, заявл. 2020.07.23: опубл. Бабынин А.А., Тульчинский Э. А.; заявитель Общество с ограниченной ответственностью "Оргнефтехим-Холдинг" (ООО "ОНХ-ХОЛДИНГ") (дата обращения: 08.02.2025).

20. Патент RU 112844 U1. Установка для жидкофазного синтеза изопрена из изобутилена и формальдегида. Заявитель: Общество с ограниченной ответственностью "Научно-производственное объединение ЕВРОХИМ»; опубл. 01.27.2012. (дата обращения: 08.02.2025).

21. Патент RU 2828416 C1. Способ и установка для производства изопрена. Заявитель: Общество с ограниченной ответственностью "Научно-производственное объединение ЕВРОХИМ»; опубл. 11.10.2024. Бюл. № 12. (дата обращения: 08.02.2025).

22. Патент RU 95 122 349 А. Способ получения изопрена. Заявитель: Чуркин В.Н.; опубл. 1997.11.27. (дата обращения: 07.02.2025).

23. Патент RU 97111676 А. Способ получения изопрена. Заявитель: Павлов С.Ю.; опубл. 1999.06.10. (дата обращения: 07.02.2025).

24. Разбавленные растворы полимеров [Электронный ресурс] – URL: <https://studfile.net/preview/4114578/page:8/> (дата обращения: 07.02.2025).
25. Рябов, В. Г. Технологии органического и нефтехимического синтеза: учебное пособие / В. Г. Рябов, Л. Г. Тархов. — 2-е изд., испр. и доп. — Пермь: ПНИПУ, 2015. — 288 с. (дата обращения: 08.05.2025).
26. Салямова А.У. Новые способы получения изопрена // Инновационная наука. 2021. №6. (дата обращения: 06.02.2025).
27. Синтез изопрена из 1,3-диоксолана и изобутилена / Д. И. Вавилов, Р. А. Ахмедьянова, А. Г. Лиакумович [и др.] // Журнал прикладной химии. — 2010. — Т. 83, № 9. — С. 1499-1503. (дата обращения: 06.02.2025).
28. Синтез изопрена из формальдегида и изобутилена на цеолитных катализаторах / О. А. Пономарева, Д. Л. Чистов, П. А. Коц, И. И. Иванова // Нефтехимия. — 2019. — Т. 59, № 4. — С. 428-436. (дата обращения: 06.02.2025).
29. Технологический регламент по производству изопрена. ООО «Тольяттикаучук». (дата обращения: 10.10.2024).
30. Тольяттикаучук перевооружает производство изопрена [Электронный ресурс]. — URL: https://e-plastic.ru/news/tolyattikauchuk-perevooruzhaet-proizvodstvo-izoprena_8681 / — 2014 (дата обращения: 08.05.2025).
31. Федотов А. С., Антонов Д. О., Уваров В. И., Цодиков М. В., Себастьян П., Хейте С., Дюмейн Ф. Особенности образования изопрена из изоамилового спирта в микроканалах конвертера, модифицированного наноразмерными каталитическими Fe–Cr-содержащими системами// Нефтехимия. — 2019. — Т. 59, № 3. — С. 282–288. (дата обращения: 08.05.2025).
32. Хакимуллин Р. Р., Назаров А. А., Вилохин С. А. Получение изопрена путем дегидрирования изопентана и изоамилена // Вестник Казанского технологического университета. 2012. №16. (дата обращения: 08.05.2025).
33. Arpe H.-J. Industrial Organic Chemistry, 2010. — 525 p. (дата обращения: 07.02.2025).

34. Comparing the different formaldehyde production [Электронный ресурс] – URL: <https://www.phxequip.com/resource-detail.40/comparing-the-different-for-maldehyde-production-processes.aspx> (дата обращения: 07.02.2025).

35. Jonny Goyal, Isoprene Process Summary, 2017 – с.4 (дата обращения: 07.02.2025).

36. Loupy A. (Ed.). Microwaves in Organic Synthesis. – 2nd, 2006. – 860–897 p (дата обращения: 07.02.2025).

37. Caddick, Tetrahedron, 1995, 51, 10403–10432. (дата обращения: 07.02.2025).