

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 кафедры полностью)

18.03.01 Химическая технология

(код и наименование направления подготовки, специальности)

Химическая технология органических и неорганических веществ

(направленность (профиль))

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА (БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА)

на тему: «Совершенствование технологии получения 4,4-диметилдиоксана-1,3»

Обучающаяся

Д.П. Тайморзина

(Инициалы Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

к.т.н., доцент, П.П. Капустин

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

Тольятти 2025

Аннотация

Тема выпускной квалификационной работы: «Совершенствование технологии получения 4,4-диметилдиоксана-1,3».

Выпускная квалификационная работа изложена на 77 страницах, состоит из введения, 3 глав, включает 21 рисунок, 7 таблиц, заключение, список литературы из 31 источника, из них 5 иностранных источников.

Цель данной работы: повышение селективности, степени превращения исходных реагентов и снижение материальных затрат при синтезе.

Ключевым вопросом в дипломной работе является улучшение стадии получения 4,4-диметилдиоксана-1,3 (ДМД), характеризующейся низкой селективностью.

Дипломную работу можно разделить на несколько логически связанных частей: литературный обзор, технологическая и расчетная часть.

В первой части рассмотрены промышленные способы получения изопрена, проведен анализ катализаторов реакции Принса, рассмотрены химизм и физико-химические основы процесса.

Во второй части изучена существующая технология и этапы производства ДМД на предприятии ООО «Тольяттикаучук», рассмотрены современные разработки в области синтеза ДМД, рассмотрены конструктивные особенности трубчатого реактора синтеза ДМД, посчитан основной материальный баланс и технико-экономические показатели процесса.

Третья часть включает в себя разработку технического решения для оптимизации синтеза ДМД, расчет материального баланса и технико-экономических показателей процесса по новой схеме.

Таким образом, полученные результаты приводят к выводу, что разработанное техническое решение позволяет повысить селективность, степень превращения исходных реагентов в целевой реакции и снизить материальные затраты при синтезе.

ABSTRACT

The title of the graduation work is: Improving the technology for producing 4,4-dimethyldioxane-1,3.

The graduation work is presented on 77 pages, consists of an introduction, 3 chapters, includes 21 figures, 7 tables, a conclusion, a list of references from 31 sources, including 5 foreign sources.

The aim of this graduation work is to increase selectivity and the degree of conversion of the initial reagents, and to reduce material costs during synthesis.

The key issue of the graduation work is the improvement of the stage of obtaining 4,4-dimethyldioxane-1,3 (DMD), characterized by low selectivity.

The graduation work may be divided into several logically connected parts which are literature review, technological and calculation parts.

The first part describes in detail the methods for producing isoprene based on scientific and technical literature, analyzes catalysts and cocatalysts for the reaction of olefins with aldehydes, considers the chemistry of the main and side reactions occurring during the synthesis of DMD, as well as the physicochemical foundations of the process.

The second part studies the existing technology and stages of DMD production at the Tolyattikauchuk LLC enterprise are studied, modern developments in the field of DMD synthesis are considered, and the design features of a tubular reactor are considered.

The third part includes the development of a technical solution to reduce material costs, and the performance of a material and energy balance calculation for the DMD synthesis reactor unit using the proposed technology.

In conclusion, the results indicate that the developed technical solution achieves the stated objectives, as it has led to increased selectivity, a higher degree of conversion of the initial reagents in the target reaction, and a reduction in material costs during synthesis.

Содержание

Аннотация.....	2
Введение	5
1 Литературный обзор.....	6
1.1 Основные методы получения изопрена	8
1.2 Катализаторы синтеза ДМД.....	14
1.3 Физико-химические основы синтеза ДМД	19
1.4 Химизм стадии получения ДМД	23
2 Технологическая часть.....	29
2.1 Описание трубчатого реактора синтеза ДМД	29
2.2 Описание технологической схемы	32
2.3 Обзор современных разработок и технологий	39
2.4 Расчет материального баланса (основной)	41
3. Расчетная часть.....	56
3.1 Описание технологического улучшения.....	56
3.2 Материальный баланс по улучшенной технологической схеме.....	56
3.3 Расчет теплового баланса реактора в адиабатическом режиме	70
3.4 Обоснование использования загрузки КУ-2-23-ФПП в реакторе	73
Заключение	75
Список используемой литературы и используемых источников	77
Приложение А Схема экстракции, синтеза изобутилена с формальдегидом и разделения водно-масляного слоя.....	80
Приложение Б Схема отмывки масляного слоя	81
Приложение В Схема колонн К-29/2, К-88/2, К-64/1	82
Приложение Г Таблица материального баланса основной схемы синтеза ДМД.....	83
Приложение Д Схема улучшенного процесса синтеза ДМД.....	85
Приложение Е Таблица материального баланса улучшенной схемы синтеза ДМД.....	86
Приложение Ж Справочные данные для расчета теплового баланса	88
Приложение И Схема реактора с загрузкой КУ-2-23-ФПП.....	90

Введение

В современном мире химическая промышленность играет важную роль в развитии экономики и обеспечении потребностей общества. Изопрен, как ключевой компонент натурального каучука, имеет огромное значение для химической промышленности и экономики в целом. Синтез изопренового каучука, начатый с 1960 года, стал важным достижением, но при этом разработка новых и усовершенствованных методов получения изопрена – весьма актуальная задача. Использование накопленного опыта и современных технологий открывает перспективы для дальнейшего развития и оптимизации этого процесса исходя из уже имеющегося научно-технического опыта в области разработанных и внедренных технологий.

Спрос на резинотехнические изделия неуклонно растет, что требует надежного и постоянно расширяющегося обеспечения сырьем отраслей промышленности. «Промышленное производство изопрена в России в значительной степени (около 53 %, или 216 тысяч тонн в год) основано на двухстадийном процессе, включающем реакцию изобутилена с формальдегидом и последующее выделение 4,4-диметил-1,3-диоксана (ДМД) в качестве промежуточного соединения» [27].

Этот процесс с кислотно-каталитической конденсацией изобутилена и формальдегида для получения ДМД и последующее его расщепление на фосфатном катализаторе, несмотря на свою экономическую привлекательность, обладает рядом недостатков: крупные энергозатраты и образование побочных продуктов на первой стадии реакции.

1 Литературный обзор

Нефтехимическая отрасль на протяжении многих лет удерживает ведущие позиции в сфере производственных мощностей и разнообразия выпускаемой продукции, выполняя ключевую роль в обеспечении сырьём для будущего использования, что подчеркивает важность постоянного совершенствования технологических процессов для удовлетворения растущего спроса со стороны потребителей.

«Особое место в нефтехимии занимает производство синтетического каучука (СК), который является незаменимым материалом для резинотехнических изделий, используемых в автомобильной, авиационной и других отраслях, включая сельское хозяйство и медицину, поэтому изопреновый каучук выделяется как наиболее востребованный, а его объем выработки обгоняет другие марки каучуков» [11].

Изопрен используется как мономер для синтеза цис-1,4-полиизопренового каучука. Этот синтетический каучук, представляющий собой полимер с упорядоченной структурой, обладает свойствами, аналогичными натуральному каучуку, что делает его материалом, который способен превзойти по свойствам природный каучук во многих областях применения.

Предприятия химического кластера, специализирующиеся на производстве синтетических каучуков, в первую очередь, имеют в своей основе стремление применять в своих технологических производствах мономеры на основе экономически выгодного и доступного сырья.

«Лидирующие позиции российских компаний по газовой добыче и нефтепереработке, производящие изопреновый каучук, делят между собой ООО «СИБУР Тольятти» и ПАО «Нижнекамскнефтехим». Кроме вышеупомянутого производства изопрена ООО «СИБУР Тольятти» специализируется на производстве бутилкаучуков, стирольных каучуков, метил-трет-бутилового эфира, повышающего октановое число» [8].

«Выпускаемой продукцией ПАО «Нижекамскнефтехим» являются каучуки (изопреновый, бутадиеновые, бутадиен-стирольный), пластмассы, поверхностно-активные вещества» [8].

Спрос потребителей на синтетический каучук чаще всего превышает предложение, а с экономической точки зрения закупочная стоимость продукта имеет широкие ценовые пределы. Данные обстоятельства дают рост к увеличению выпуска продукции и замены дорогостоящего или низкого качества каучуков на более удобоваримые варианты.

Реакция Принса, открытая в 1917 году, заключающаяся во взаимодействии непредельных углеводородов с формальдегидом в кислой среде с образованием диоксанов, получила развитие начиная с 1930 года. Тогда в Германии и США увидели в ней потенциал для синтеза диеновых углеводородов. Реакция формальдегида с изобутиленом, ведущая ДМД и последующему получению изопрена, стала приоритетной, но оставалась на стадии исследований. После 1946 года, во Франции, Англии и Японии начались интенсивные работы по диоксановому синтезу. Французский институт нефти разработал и испытал оригинальную технологию, а после фирма «Байер» также заявила о создании собственного метода. Первая промышленная реализация процесса произошла в 1973 году в Японии (фирма «Курарей»), где была запущена установка по производству изопрена из изобутилена и формальдегида.

По современным подсчётам синтетический каучук имеет выпуск в виде трехсот видов разнообразных марок, отличающихся по своему составу, качеству и функциям, благодаря тому, что ежегодно реализуется введение новшеств в технологии производства, а также совершенствуются разработанные ранее стадии и вводятся новые процессы технологии.

1.1 Основные методы получения изопрена

«На данный момент времени широко известными методами синтеза изопрена можно считать следующие способы:

- Извлечение из C_5 -фракции пиролиза нефтепродуктов;
- Дегидрирование изоамиленов и изопентана;
- Димеризация пропилена;
- Конденсирование формальдегида с изобутиленом» [18].

«Современное производство изопрена характеризуется следующими особенностями:

- Крупномасштабное производство при относительно высокой себестоимости продукта;
- Строгие требования к качеству, обеспечивающие высокую степень чистоты продукта (до 99 %);
- Технологическая сложность, обусловленная использованием высоких температур и давлений, агрессивных сред;
- Применение передовых достижений химической технологии» [15].

В мировой нефтехимической промышленности не существует единого, общепринятого метода получения изопрена. Выбор конкретной технологии определяется возможностями и ресурсами предприятия.

1.1.1 Получение изопрена извлечением из C_5 -фракции

«Изопрен легко получить извлечением из C_5 пиролизной фракции нефти, где его концентрация достигает 15–20 %. Эта фракция – побочный продукт производства этилена и пропилена (до 15 % от выхода этилена), и содержит 2–5 % изопрена в пересчете на этилен. Для увеличения выхода изопрена используют более тяжелое сырье для пиролиза» [26].

«Хотя более жесткие условия пиролиза уменьшают выход C_5 -фракции, они приводят к повышению концентрации изопрена в этой фракции» [26].

Разделение изопрена и углеводородов ряда C_5 осуществляется при помощи ректификации, которая, однако, не обеспечивает получение изопрена

в чистом виде, так как смесь может содержать азеотропы. Для извлечения чистого изопрена применяют методы, основанные на отгонке азеотропной смеси с пентаном, а также методы с использованием избирательных органических растворителей.

«Температуры кипения некоторых углеводородов близки, и чтобы их разделить необходимы энергетические затраты, что является главным недостатком этого метода. К достоинствам можно отнести высокую чистоту изопрена и отсутствие в технологической схеме узлов очистки от циклопентадиена (ЦПД) и ацетиленовых углеводородов» [26].

В целом, с точки зрения энергозатрат, выделение изопрена подобным способом гораздо выгоднее, нежели его химический синтез. Ключевым фактором при планировании промышленного производства изопрена является месторасположение завода по разделению фракции C_5 , поскольку прибыльность зависит от возможности доставить эти фракции к месту разделения из нескольких заводов, на которых производится крекинг. Также необходимо учитывать необходимость утилизации остальных углеводородов из фракции C_5 .

1.1.2 Получение изопрена дегидрированием изоамиленов и изопентана

«Реакции дегидрирования изопентана и амиленов с образованием изопрена широко исследованы и аналогичны реакции получения бутадиена. «Дегидрирование изоамиленов в изопрен происходит на железооксидном катализаторе со стационарным слоем при температуре 580–600 °С с водяным паром» [17].

«Исходное сырье – изопентан из газового бензина и изоамилены (изомерные пентены), выделяемые из различных погонов нефти и из продуктов деструкции бензина, либо н-пентан, переведенный в изоструктуру» [17].

«Процесс дегидрирования изопентана на практике проводится в одну и в две стадии» [17].

«На первой стадии двухстадийного дегидрирования изопентана образуются три изомерных изопентена: 3-метилбутен-1, 2-метилбутен-2, 2-метилбутен-1» [16].

«Дегидрирование изопентана в изомерные пентены проводят при температуре 500–600 °С и атмосферном давлении в присутствии катализаторов: WO_3 , Cr_2O_3 или MoO_3 , нанесенные на Al_2O_3 » [17].

«На второй стадии все три изоамилена, выделенные из контактного газа, дегидрируются в изопрен в присутствии катализаторов» [17].

«К достоинствам метода можно отнести использование доступного, дешевого сырья, к недостаткам – большой расход сырья» [17].

1.1.3 Получение изопрена димеризацией пропилена

«Первой стадией является димеризация пропилена в 2-метилпентен-1, протекающая в присутствии трипропилалюминия и никеля при температуре 150–200°С и давлении 200 атм.» [25]. Первая стадия димеризации пропилена представлена на рисунке 1:

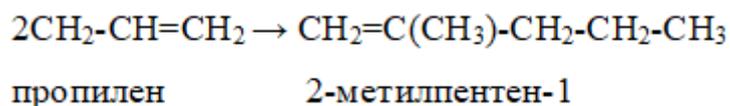


Рисунок 1 – Первая стадия получения изопрена димеризацией

«На второй стадии 2-метилпентен-1 изомеризуется в 2-метилпентен-2 над фосфорнокислотным катализатором при температуре 150–300 °С» [26].

Вторая стадия получения изопрена димеризацией пропилена представлена на рисунке 2:

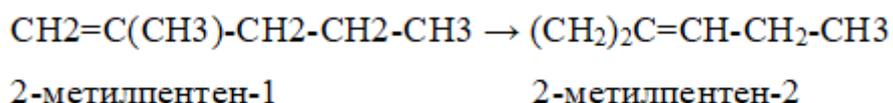


Рисунок 2 – Вторая стадия получения изопрена димеризацией пропилена

«Полученный 2-метилпентен-2 расщепляют при температуре 650–750°C в присутствии небольших количеств бромистого водорода и водяного пара, в результате чего образуется изопрен с выходом 65 %» [26]. Конечная стадия с получением изопрена представлена на рисунке 3:

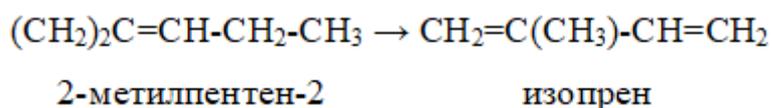


Рисунок 3 – Расщепление 2-метилпентена-2 в изопрен

Побочно образуется некоторое количество ЦПД и пиперилена, удаляемые путём дистилляции.

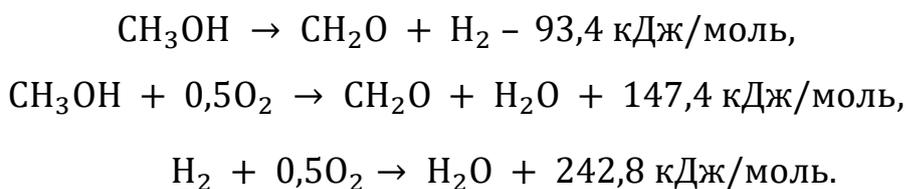
1.1.4 Получение изопрена конденсацией формальдегида с изобутиленом

«Один из основных методов получения изопрена – синтез изопрена конденсацией формальдегида с изобутиленом. Оба реагента, идущих на получение изопрена, производятся на основе первичных продуктов переработки нефти, попутного газа. Этот способ разработали советские ученые Я.И. Ротштейн, М.И. Фарберов и М.С. Немцов в 1944 году» [3].

Синтез изопрена из изобутилена и формальдегида включает в себя такие стадии, как:

– «Синтез формальдегида при взаимодействии метанола с кислородом воздуха при температуре 600–750 °С на катализаторе серебро на пемзе.

В реакторе с подконтактным холодильником протекают реакции: эндотермическое дегидрирование метанола, окислительное дегидрирование метанола и экзотермическое образование воды» [28]:



«Вместе с этими реакциями протекает прямое окисление метанола до CH_2O , CO_2 , CO , HCOOH , пиролиз CH_3OH » [28].

«Раствор формальдегида подвергают ректификации в колонне обезметаноливания, в результате чего основная масса метанола возвращается на окисление. Далее к обезметанолённому формалину добавляют минеральную кислоту и подают на синтез» [28].

– «Конденсацию изобутилена с формальдегидом с образованием промежуточного соединения – 4,4-диметилдиоксана-1,3 (ДМД)» [8].

В данной реакции основными побочными продуктами являются «триметилкарбинол (ТМК), метил-трет-бутиловый эфир, метилаль и непредельные спирты». Реакция данной стадии представлена на рисунке 4:

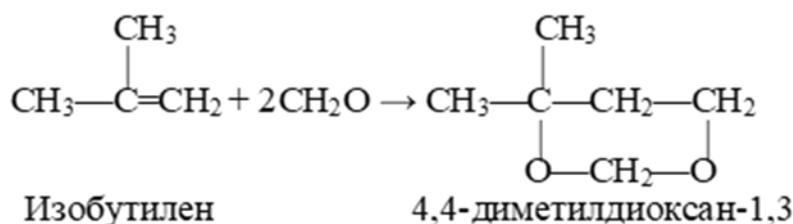


Рисунок 4 – Реакция получения ДМД из изобутилена и формальдегида

– «Гетерогенно-каталитическое разложение ДМД с образованием изопрена, формальдегида и воды» [8], представленное на рисунке 5:

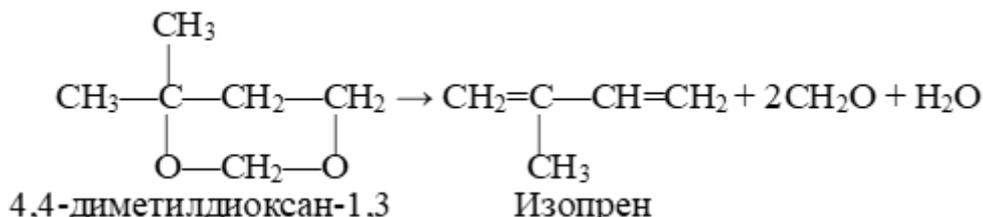


Рисунок 5 – Реакция получения изопрена из ДМД

«Выделенный на последнем этапе формальдегид отправляют в рецикл» [28].

«Наиболее сложная стадия процесса – конденсация формальдегида с изобутиленом, поскольку взаимодействие этих соединений с высокой» [8]

«реакционной способностью идёт с образованием множества побочных продуктов, определение которых представляет значительные трудности» [8].

Используя представленную выше методику, в России по средним подсчётам получают около половины всего производимого изопрена.

«Вторая стадия получения изопрена – термокаталитическое разложением ДМД с использованием компактного катализатора – смесь средних и кислых фосфатов кальция» [11].

«Основные реакции процесса каталитического разложения ДМД:

– разложение 4,4-диметилдиоксана-1,3 с образованием изопрена» [8];

– «дегидратация непредельного спирта с получением изопрена» [8].

Побочные реакции процесса каталитического разложения ДМД:

– «разложение ДМД на исходные продукты синтеза: изобутилен и формальдегид» [18];

– «разложение ДМД с образованием непредельных спиртов, метилдигидропирана (МДГП), метилентетрагидропирана (МТГП), амиленов, карбонильных соединений, ЦПД, окиси углерода» [27].

Таблица 1 – «Сравнение технико-экономических показателей различных методов получения изопрена» [18]

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 ацетилен	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 выхода ВПП и повышение селективности при получении изопрена из изобутилена и формальдегида представляет собой важную задачу на сегодняшний день.

1.2 Катализаторы синтеза ДМД

Реакция синтеза ДМД основана на кислотнo-катализируемом взаимодействии формальдегида с изоолефинами. В качестве катализаторов могут быть применены минеральные кислоты или их смесь, ионные смолы на основе сульфокислоты (сульфокатиониты), а также кислотные сокатализаторы, повышающие химическое сродство компонентов гетерогенной смеси (цеолиты и углеродные нанотрубки).

Механизм каталитического действия состоит из нескольких обобщенных стадий:

– Стадия протонирования;

Кислотный катализатор протонирует изобутилен, что приводит к образованию карбокатиона. Этот положительно заряженный промежуточный продукт становится более реакционноспособным.

– Стадия нуклеофильной атаки;

Формальдегид выступает в роли нуклеофила и атакует протонированный изобутилен. В результате этой атаки образуется промежуточное соединение, где формальдегид соединяется с карбокатионом.

– Стадия образования ДМД;

После образования промежуточного соединения происходит дальнейшая реакция, в которой удаляется молекула воды (дегидратация), что приводит к образованию ДМД. Этот этап также катализируется кислотой, что способствует отщеплению воды.

– Стадия регенерации.

В конце реакции кислотный катализатор восстанавливается (в случае сульфокатионитов) или рециркулирует в процессе синтеза (в случае кислот) и используется повторно, что делает процесс более экономически эффективным.

Вышеперечисленные катализаторы успешно могут использоваться в различных химических реакциях, включая синтез ДМД.

Однако выбор катализатора зависит от конкретной реакции, желаемых условий и других параметров проведения реакции.

1.2.1 Минеральные кислоты

В качестве катализатора могут быть применены такие кислоты, как: серная, щавелевая и ортофосфорная, а также зачастую смесь этих кислот.

«При синтезе, катализируемым серной кислотой, поддерживают температуру в пределах 100–110 °С. Выход ВПП составляет 440–460 кг на 1 тонну изопрена, более 80 % которых составляют ВПП со стадии синтеза ДМД. Основные недостатки данного метода: коррозионная агрессивность кислоты и необходимость промывки масляного слоя щелочным раствором» [7].

«Также существует методика производственного получения ДМД в водной среде из изобутилена и формальдегида с использованием в качестве катализатора карбоновых кислот, полисульфокислотных солей и металла I или II группы периодической системы химических элементов» [7].

«Более распространенный способ получения ДМД – синтез в присутствии щавелевой кислоты. При этом поддерживают весовое соотношение 1,1–1,2 в водном растворе при 90–110 °С и давлении 17–25 атм. Для повышения селективности по ДМД и ТМК за счет снижения образования побочных продуктов и потерь изобутилена, в зону реакции возвращают 3–6 % ТМК в расчете на ДМД и 5–20 % ДМД от получаемого количества. Возврат ТМК в зону реакции позволяет уменьшить образование эфиров ТМК с компонентами ВПП и одновременно замедлить протекание реакции гидролиза ДМД с образованием ВПП» [24].

Основным общим недостатком перечисленных способов получения ДМД является недостаточная селективность по целевому продукту из-за образования ВПП вследствие плохой взаимной растворимости углеводов и водного слоя, содержащего катализатор и формальдегид, даже с условием различных нововведений, которые нацелены на решение данной проблемы.

Поэтому в современном решении вопроса о низком выходе ДМД и сокращении получаемых ВПП на первый план выходит внедрение в процесс сульфокатионитов и цеолитов, которые являются успешной заменой минеральных кислот.

1.2.2 Сульфокатиониты

«Сульфокатиониты ввиду своих свойств, включающих в себя высокоселективность, динамическую стабильность и продолжительный срок службы, так же имеют потенциал введения в синтез ДМД как катализаторы. Многие исследования доказали положительную динамику при внедрении в производственные процессы сульфокатионитов различных марок, в том числе подтвердилось данное предположение и на примере использования сульфокатионитов, а точнее макропористой сульфокислотной катионообменной смолы при взаимодействии формальдегида с олефинами, в частности с пропиленом, как это было продемонстрировано в исследовании катионообменной смолы Lewatit K2420.

Была показана возможность применения катионообменной смолы Lewatit K2420 как гетерогенного катализатора синтеза 1,3-бутадиена из изопропилового спирта и формальдегида в одну стадию. Как исходный компонент использовался изопропиловый спирт в качестве источника пропилена, поскольку в присутствии смолы спирт быстро дегидратируется в пропилен. В качестве формальдегида применяли 1,3,5-триоксан (безводная форма формальдегида) и 37 % раствор формалина. Синтез проводился в реакторе-автоклаве, помещенном в термозащитный кожух на мешалку с подогревом ($T = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$). В ходе проведения эксперимента было установлено влияние природы источника на протекание процесса: при использовании

водного 37 % формалина выход бутадиена на 52 % выше, чем при синтезе с 1,3,5-триоксаном» [4].

«Гетерогенный катализатор Lewatit K2420 проявляет каталитическую активность при синтезе бутадиена. Использование катионообменной смолы как катализатора позволило провести реакцию в одну стадию в мягких условиях, без коррозии оборудования. Подобраны условия синтеза, обеспечивающие максимальный выход 1,3-бутадиена: соотношение изопропилового спирта и формальдегида = 1:5 мол.; $T = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$; концентрация сульфогрупп 0,6 экв/л, время проведения синтеза – 180 мин. Однако, имея неоспоримые достоинства, необходимо учитывать, что в отличие от минеральных кислот, которые находятся в рецикле, данный катализатор необходимо регенерировать, что связано с процессами нежелательной олигомеризации непредельных соединений, приводящими к образованию смол, блокирующих активные центры» [4].

1.2.3 Цеолиты и углеродные нанотрубки

Применение синтетических цеолитов при получении ДМД является перспективным способом повышения селективности. В исследовании благоприятно проявили себя цеолиты $\text{Na}_{12}[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ марки NaA с диаметром пор 4 Å, $\text{Ca}_{4,5}\text{Na}_3[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ марки CaA с диаметром пор 5 Å в качестве гетерогенных сокатализаторов. Синтез проводили в присутствии кислотного катализатора – ортофосфорной кислоты.

«При проведении опыта без сокатализатора в реактор вносили фосфорную кислоту 81 % в количестве 5,0-5,5 % от массы реакционной смеси, мольное соотношение $\text{CH}_2\text{O}:\text{C}_4\text{H}_8 = 1,55:1$. Реакция проводилась в течении 1 часа при $T = 82\text{ }^{\circ}\text{C}$ и давление 6 атм. Из масляного слоя экстракцией выделяли ДМД с выходом 36 %, молярное отношение ДМД/ВПП составляет 2:1» [21].

«При проведении аналогичного опыта с внесением синтетического цеолита $\text{Na}_{12}[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ с диаметром пор 4 Å в количестве 3,5-5,0 % от массы реакционной смеси с выдерживанием описанных выше

условий, концентраций и соотношений реагентов получают ДМД с выходом 41,0 %. ВПП (гидриропираны) отсутствуют» [21].

«Внося в последующем опыте синтетический цеолит общей формулы $\text{Ca}_{4,5}\text{Na}_3[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ с диаметром пор 5 Å в количестве 3,5–5,0 % массы от реакционной смеси, получают ДМД с выходом 44,0 %, при этом ВПП так же отсутствовали» [21].

«Оптимальным содержанием пористого сокатализатора выявлено 3,5–5,0 масс. % от реакционной массы. Были подобраны условия синтеза: содержание фосфорной кислоты 5,0–5,5 % от массы реакционной смеси, «мольное соотношение $\text{CH}_2\text{O}:\text{C}_4\text{H}_8 = 1,55:1$, $T = 82$ °С, давление 6 атм., продолжительность синтеза – 1 ч. Так же было опытно было доказано» [21], «что использование синтетического цеолита $\text{K}_{12}[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ с диаметром пор 3 Å, а также $\text{Na}_{86}[(\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{106}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ с диаметром пор 9 Å вели к уменьшению выхода и селективности целевого продукта. Применение цеолитов марок NaA и CaA увеличили селективность образования ДМД и обеспечили более интенсивное протекание реакции конденсации изобутилена с формальдегидом и увеличили выход целевого продукта и снизили содержание гидропирана» [21].

Как и цеолиты, углеродные нанотрубки с диаметром пор 7-11 Å нашли применение в качестве гетерогенного сокатализатора в процессе производства ДМД путем конденсации трет-бутанола и формальдегида в присутствии фосфорной кислоты.

«При проведении опыта без сокатализатора вносили фосфорную кислоту 81 % в количестве 5,0-5,5 % от массы реакционной смеси, мольное соотношение $\text{CH}_2\text{O}:\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O} = 1,8:1$, вели опыт 1 час при $T = 125$ °С и давлении 6 атм. Из масляного слоя выделяют экстракцией ДМД с выходом 39 %, молярное отношение ДМД:ВПП = 2,8:1» [21].

«При внесении реактор углеродных нанотрубок с диаметром пор 7–11 Å в количестве 3,5–5,0 % от массы реакционной смеси, проводят процесс в тех же условиях и при тех же концентрациях и соотношениях компонентов, что в

опыте без сокатализатора. Получили ДМД с выходом 67,0 %, а ВПП (гидропирановые спирты) не обнаружены» [21].

«Оптимальными условиями проведения реакции: содержание фосфорной кислоты в количестве 5,0-5,5 % от массы реакционной смеси, мольное соотношение $\text{CH}_2\text{O}:\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O} = 1,8:1$, $T = 125\text{ }^\circ\text{C}$, давление 6 атм, продолжительность синтеза – 1 час. Оптимальным является содержание пористого сокатализатора в количестве 3,5–5,0 масс. % от реакционной массы» [22].

Использование углеродных нанотрубок в качестве пористого сокатализатора позволяет повысить селективность процесса образования ДМД за счет уменьшения количества образующихся ВПП, в том числе гидриропиранов, а также повысить химическое сродство компонентов гетерогенной системы.

1.3 Физико-химические основы синтеза ДМД

Длительное время существовала неопределенность насчет протекания «реакции синтеза 1,3-диоксанов – параллельно с образованием 1,3-гликолей, либо последовательно, при взаимодействии последних еще с одной молекулой формальдегида. Результаты экспериментов изучения кинетики конденсирования олефинов $\text{C}_3\text{--C}_4$ с формальдегидом свидетельствуют в пользу второй точки зрения. В таблице 2 представлены данные о накоплении продуктов реакции изобутилена с формальдегидом, катализируемой серной кислотой с концентрацией 1,56 моль/л, при $T = 45\text{ }^\circ\text{C}$ » [18].

Таблица 2 – «Данные о накоплении продуктов реакции» [18]

Время, мин	0	15	20	30	45	60	70
[CH_2O]	9,3	8,9	8,5	6,7	3,7	1,8	1,1
[ДМД]	0	0,52	1,00	3,86	11,5	14,6	15,5
[МБД]	0	0,53	1,33	5,35	5,59	3,87	2,77

«Изменение содержания (3-метилбутандиола-1,3) МБД в ходе опыта типично для промежуточного продукта реакции. Первоначально эта величина нарастает быстрее, чем концентрация ДМД, затем достигает максимума, после чего уменьшается. Строго говоря, это не исключает возможности одновременного протекания реакции по двум направлениям: прямой синтез ДМД и через образование МБД» [18].

«Однако концентрация воды в обычных условиях процесса намного выше, чем формальдегида, и прямой синтез ДМД маловероятен» [3].

«Реакция Принса катализируется ионом водорода, источник которого – кислоты, соли слабых оснований и сильных кислот или катиониты» [1].

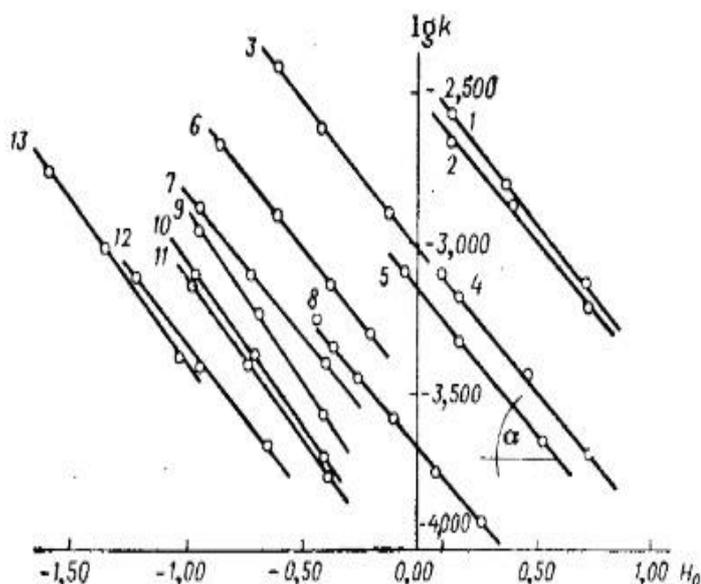
«Реакцию относят к реакциям специфического кислотного катализа, скорость ее линейно зависит от функции кислотности Гаммета H_0 , поэтому природа и концентрация кислоты теоретически не влияют на селективность процесса. Зависимость отражают прямыми линиями, выражающими соотношение 1» [18]:

$$\lg k = \lg k_0 - H_0, \quad (1)$$

где k – константа скорости реакции;

k_0 – значение k при H_0 .

«Наклон прямых $\lg k = f(H_0)$, в соответствии с теоретическими представлениями, близок к 1» [17], как показано на рисунке 6.

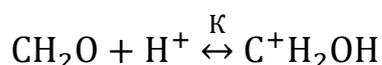


1 – изобутилен; 2 – 2-метилбутен-2; 3 – α -метилстирол; 4 – 2-метилпентен-2; 5 – 2-метилбутен-1; 6 – пропилен; 7 – стирол; 8 – 2-метилпентен-1; 9 – цис-бутен-2; 10 – транс-бутен-2; 11 – бутен-1; 12 – н-пентен-1; 13 – 3-метилбутен-1.

Рисунок 6 – «Зависимость констант скорости взаимодействия олефинов с формальдегидом от функции кислотности Гаммета H_0 (температура 70 °С, мольное соотношение олефин : альдегид = 1:2)» [18]:

Исходя из этого, «роль катализатора – протонирование кислородного атома карбонильной группы с образованием оксиметиленкарбкатиона, присоединяющегося затем к нуклеофильному реагенту – олефину» [5]:

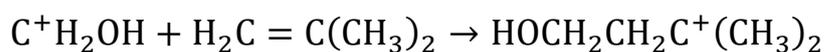
– «Протонирование катализатора атома карбонильной группы формальдегида образует оксиметиленкарбкатион (I)» [5]:



где K – константа равновесия протонизации CH_2O , «равная 10^5 при 70–100°С и концентрации H_2SO_4 1–10 вес.%» [17].

«Эта реакция обратима и быстро достигает положения равновесия» [5].

– «Более медленный акт – образование карбониевого иона (II), быстро вступающего затем во взаимодействие с другими реагентами» [18]:



«Медленной стадией не может быть образование катиона (I), и если это так, то концентрация непротонированного формальдегида в растворе незначительна и все механизмы реакции, включающие его участие на лимитирующей стадии, проблематичны. Более обоснованно предположить, что лимитирующей стадией процесса будет образование карбкатиона (II)» [18].

Тогда скорость реакции можно описать уравнением 2:

$$-\frac{d[\text{изо} - \text{C}_4\text{H}_8]}{d\tau} = -\frac{1}{2} * \frac{d[\text{CH}_2\text{O}]}{d\tau} = k[\text{C}^+\text{H}_2\text{OH}][\text{изо} - \text{C}_4\text{H}_8]. \quad (2)$$

«Скорость реакции образования ДМД описывается уравнением второго порядка 3, в котором порядок реакции по каждому реагенту равен 1» [18]:

$$-\frac{d[\text{изо} - \text{C}_4\text{H}_8]}{d\tau} = Kkh_0[\text{CH}_2\text{O}][\text{изо} - \text{C}_4\text{H}_8] = k_F[\text{CH}_2\text{O}][\text{изо} - \text{C}_4\text{H}_8], \quad (3)$$

где $k_F = Kkh_0$ – экспериментальная константа скорости.

«В кислой среде 1-бутен и 2-бутен, карбкатион $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH-CH}_3$ при гидратации дают 2-бутанол. Это происходит за счет присоединения протона по непредельной связи, по мере расходования CH_2O . Этого можно избежать, взяв достаточный избыток альдегида» [2].

«Конденсация олефина с формальдегидом относят к реакциям электрофильного присоединения с ненасыщенной углеродной связью. Изобутилен имеет активный третичный атом и его реакционная способность выше других олефинов, взаимодействующими с формальдегидом» [2].

В таблице 3 приведена сравнительная реакционная способность углеводородов C_4 .

Таблица 3 – «Сравнительная реакционная способность непредельных углеводородов C₄ в реакции Принса» [18]

Углеводород	Диен, получающийся при разложении 1,3-диоксана	Относительная скорость реакции с формальдегидом	Относительная скорость гидратации
Изобутилен	Изопрен	100	100
Бутен-1	Пиперилен	0,4	0,0125
цис-2-Бутен	Изопрен	1,0	0,0560
транс-Бутен	–	–	–
Дивинил	Циклопентадиен	1,0	–

«По данным таблицы 3 видно, что реакционная способность непредельных углеводородов в реакции Принса и при гидратации уменьшается в ряду: изобутилен > 2-бутен и дивинил > 1-бутен» [1].

«Реакция Принса – это гетерогенный жидкофазный каталитический процесс, проводимый при температуре 80–95 °С и давлении 1,7–2 МПа» [29].

1.4 Химизм стадии получения ДМД

Целевая реакция – конденсация изобутилена с формальдегидом с образованием ДМД. В процессе конденсации получают промежуточный продукт – 3-метилбутандиол-1,3 (МБД), который находится в равновесии с ДМД, что показано на рисунке 7:

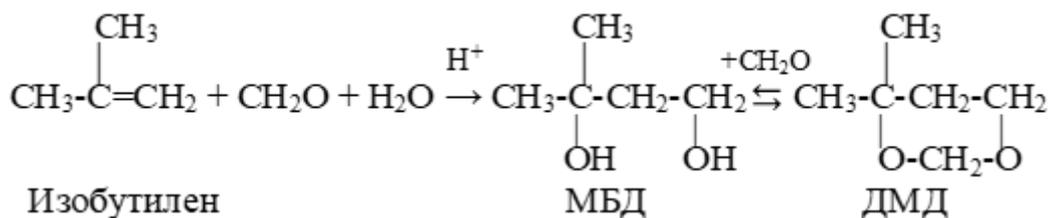


Рисунок 7 – Реакция получения ДМД через МБД

Но помимо этой реакции протекают побочные, обусловленные наличием в реакционной смеси триметилкарбинола (ТМК), метил-трет-бутилового эфира, (МТБЭ) метилаля, непредельных и диоксановых спиртов (ВПП).

Изобутилен подвергается гидратации с образованием ТМК, что представлено на рисунке 8:

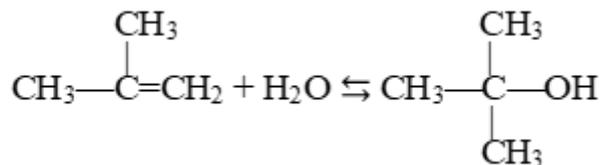


Рисунок 8 – Получение ТМК из изобутилена

Метилловый спирт, реагируя с формальдегидом образует метилаль, что показано на рисунке 9:

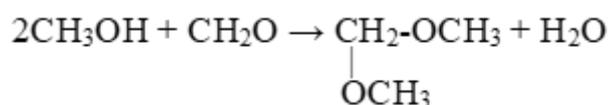


Рисунок 9 – Получение метилаля из формальдегида и метанола

Так же метилловый спирт вступает в реакцию с ТМК, образуя МТБЭ, что показано на рисунке 10:

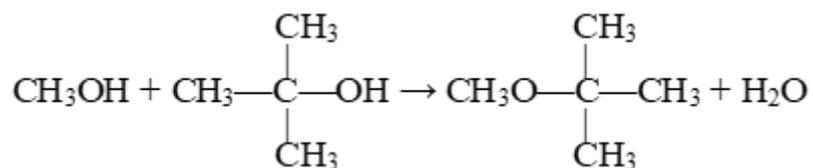


Рисунок 10 – Получение МТБЭ из ТМК и метилового спирта

«Изобутилен, реагируя с формальдегидом, образует непредельный спирт – 3-метил-3-бутен-1-ол» [18]. Данная реакция представлена на рисунке 11:

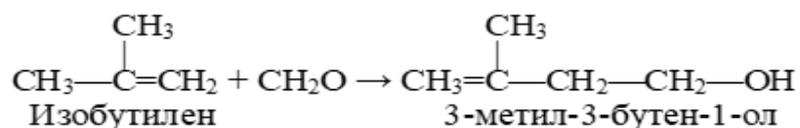


Рисунок 11 – Получение 3-метил-3-бутен-1-ола

«МБД подвергается дегидратации, образуя изопрен и изомерные непредельные спирты $\text{C}_5\text{H}_9\text{OH}$ (изопрпенилэтиловый спирт (ИПЭС),

диметилаллиловый спирт (ДМАС), диметилвинилкарбинол (ДМВК)), которые на второй стадии также легко превращаются в изопрен» [26]. Вышеперечисленные превращения представлены на рисунке 12:

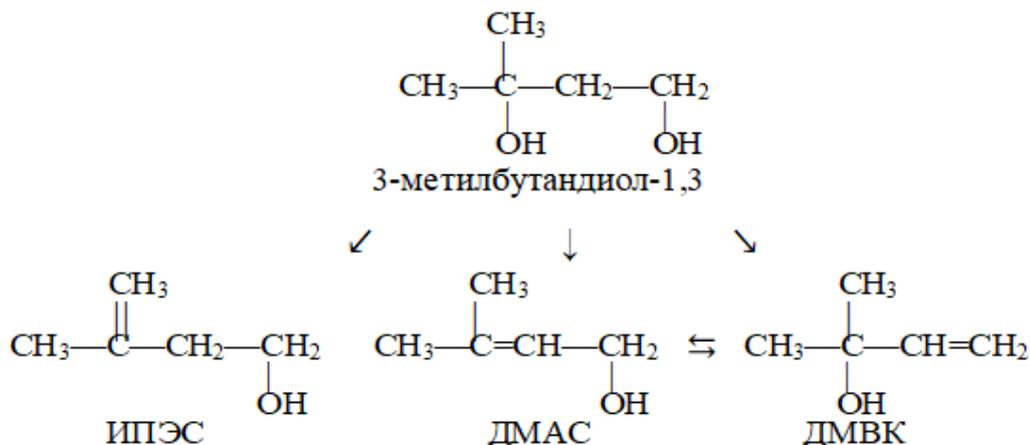


Рисунок 12 – Схема превращения МБД в непредельные спирты

«Взаимодействие непредельных спиртов с формальдегидом приводит к образованию диоксановых спиртов, составляющих 80 % всех ВПП: гидроксиизопропил-4-диоксан-1,3 (ДС-I), метил-4-гидроксиэтилдиоксан-1,3 (ДС-II) и диметил-4,4-гидроксиметил-5-диоксан-1,3 (ДС-III)» [18]. Данные превращения представлены на рисунке 13:

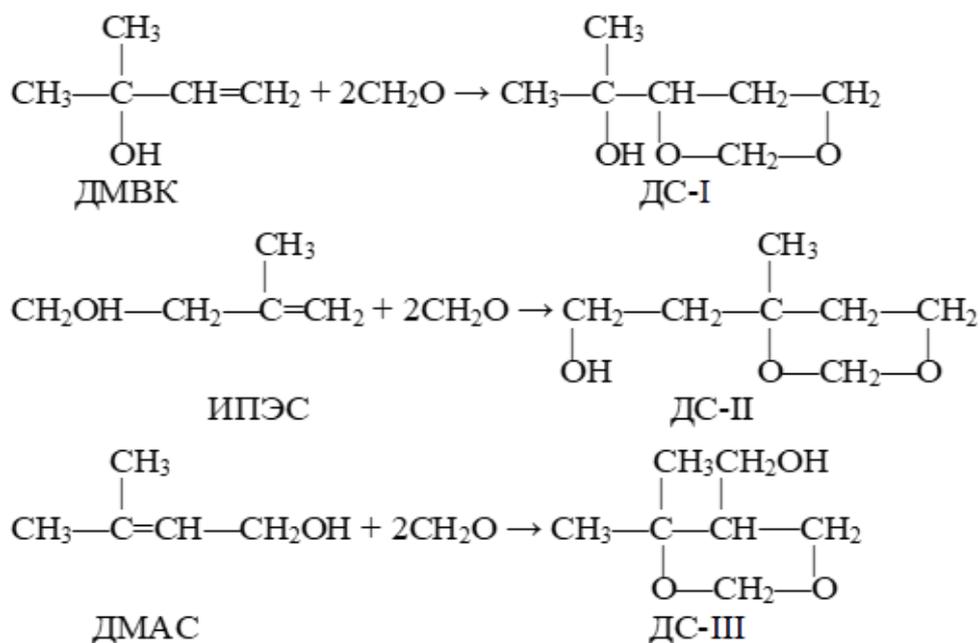


Рисунок 13 – Получение диоксановых спиртов из непредельных спиртов

Гидролиз диоксанового спирта (ДС-II) приводит к образованию трехатомного спирта – 3-метилпентантриола-1,3,5. Данная реакция представлена на рисунке 14:

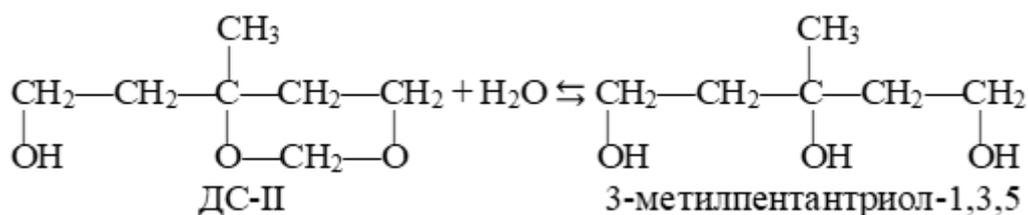


Рисунок 14 – Получение 3-метилпентантриола-1,3,5 из ДС-II

«Неполная дегидратация триола приводит к образованию третичного тетрагидропиранового спирта, а полная дегидратация – (метилгидропирана) МДГП» [15]. Данные превращения представлены на рисунке 15:

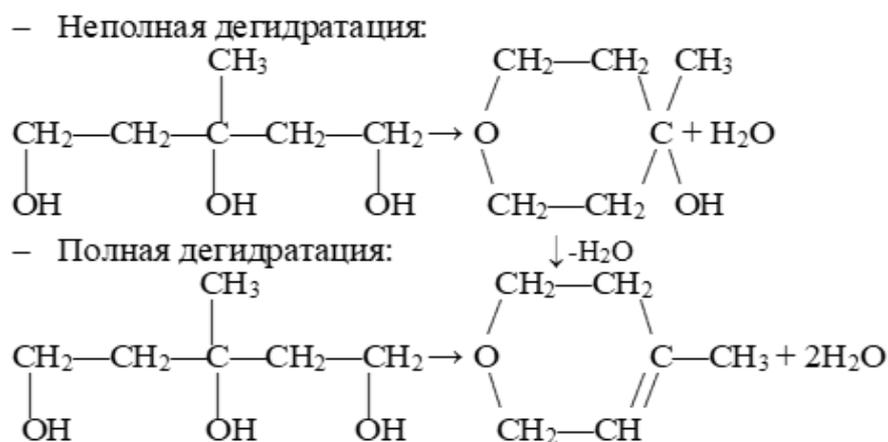


Рисунок 15 – Реакции полной и неполной дегидратации триола

«ИИФ содержит н-бутены и бутадиен, реагирующие с формальдегидом с образованием изомерных диоксанов» [16], при разложении которых образуются: пиперидин, изовалериановый альдегид и ЦПД. Реакции образования и разложения диоксанов представлено на рисунке 16:

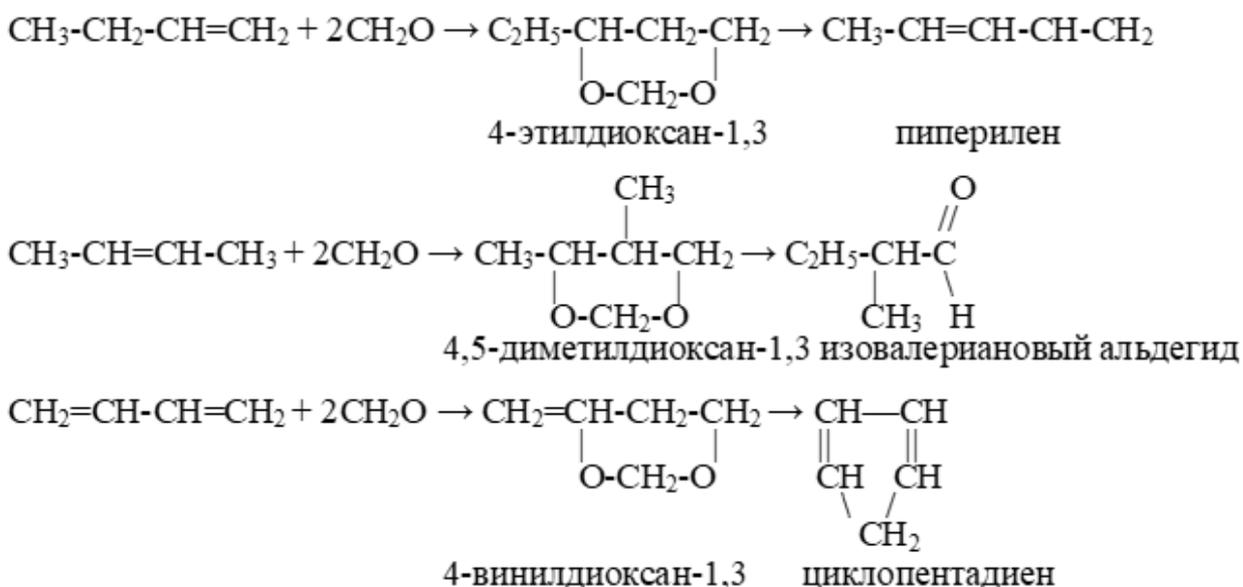


Рисунок 16 – Реакции образования и разложения диоксанов

«Особенно нежелательны примеси ЦПД, его содержание в изопрене должно быть не более 0,0005 % (масс.)» [31].

Так же стоит обратить внимание на реакцию гидролиза ДМД, которая протекает уже после синтеза при отстаивании водного слоя, который содержит в себе некоторое количество целевого продукта, который в присутствии кислот может реагировать с водой, образуя МБД и формальдегид, что показано на рисунке 17:

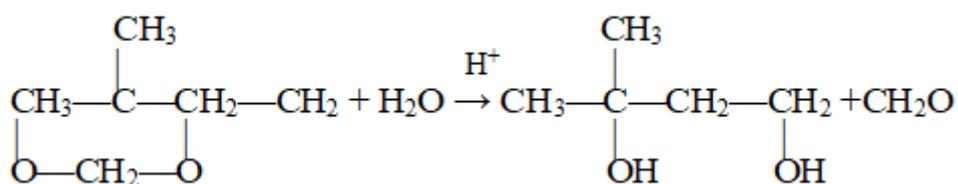


Рисунок 17 – Реакция гидролиза ДМД

МБД дегидратируется с образованием непредельных спиртов, которые после могут реагировать с ранее полученным в ходе гидролиза ДМД формальдегидом с образованием диоксановых спиртов (ВПП). Цепочка реакций представлена на рисунке 18:

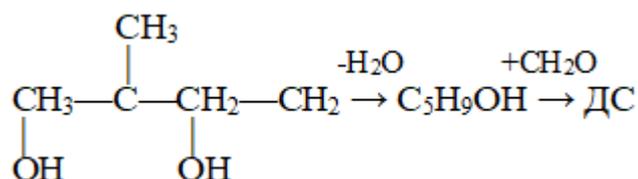


Рисунок 18 – Цепочка реакций получения диоксановых спиртов из МБД

Данная цепочка реакций является крайне нежелательной, поскольку кардинально снижает выход ДМД, поэтому необходимо направить улучшение на предотвращение протекания данных реакций. Для этого необходимо в 3 реакторе синтеза снизить температуру, которая положительно влияет на гидролиз ДМД, путём введения в 3 реактор слоя сульфокатионита, исключающего проведение синтеза при высоких температурах, что положительно повлияет на выход целевого продукта и снизит протекание побочной реакции гидролиза. Также для предотвращения гидролиза ДМД при отстаивании водно-масляного слоя необходимо водный слой, содержащий достаточное количество воды формальдегида и ДМД направить на синтез в колонну 3, где большая часть формальдегида прореагирует с ИИФ, что в конечном итоге повысит выход целевого продукта.

2 Технологическая часть

2.1 Описание трубчатого реактора синтеза ДМД

«Синтез ДМД проходит при смешении двух взаимно нерастворимых реакционных фаз: водной, содержащей катализатор, и углеводородной. Синтез проводится при 85–95 °С, под давлением, обеспечивающим состояние C₄-фракции в виде жидкости (18–20 кгс/см²). Суммарный тепловой эффект в пределах 15 ккал/моль ДМД (экзотермичная реакция). Заданная глубина конверсии обоих реагентов весьма высокая – до 90 %» [13].

«Помимо повышения производительности аппаратов, высокая конверсия реагентов диктуется следующими соображениями:

– При возврате отработанной ИИФ на дегидрирование содержащийся изобутилен частично подвергается крекингу (непроизводительно теряется);

– Потери формальдегида при возврате из водных растворов пропорциональны его концентрации;

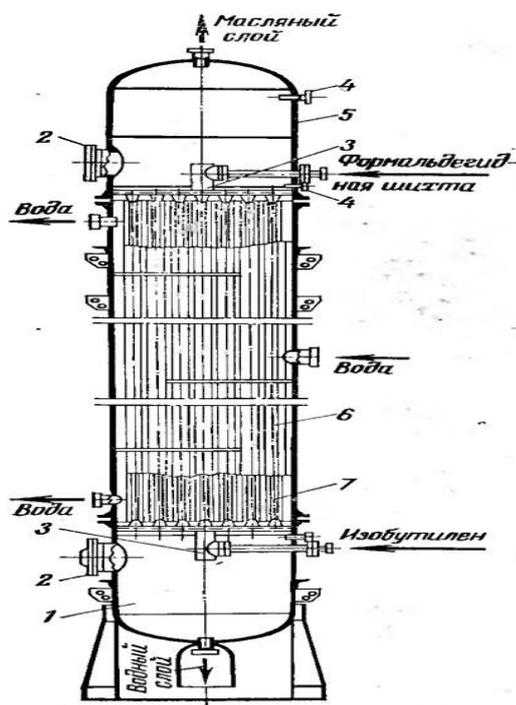
– Соотношение реагентов поддерживают близким к стехиометрическому (2 моль CH₂O на 1 моль изо – C₄H₈) с некоторым избытком изобутилена (с учётом образования ТМК)» [9].

«Особенности процесса синтеза ДМД обуславливают такие требования к конструкции реактора, как эффективный массоперенос, терморегулирование и контроль времени контакта» [6].

«Для эффективного смешивания плохо смешивающихся жидких фаз часто используют реакторы идеального вытеснения и идеального смешения. Однако, применение больших реакторов с интенсивным перемешиванием в агрессивных средах при высоких температурах и давлении (до 20 кгс/см²) сопряжено с конструктивными и эксплуатационными сложностями» [12].

В качестве надёжной и простой альтернативы реактору идеального вытеснения может выступать распылительная колонна. В ней фазы движутся

навстречу друг другу, при этом одна из фаз распыляется на мелкие капли. Конструкция такого реактора представлена на рисунке 19:



- 1 – нижняя отстойная секция; 2 – люки; 3 – распределительные устройства; 4 – штуцера для регулятора границы раздела фаз; 5 – верхняя отстойная секция; 6 – трубчатый реактор; 7 – диспергирующее устройство.

Рисунок 19 – «Схема аппарата синтеза ДМД» [17]:

«Основной элемент реактора – заключенная в кожух система труб. В нижней и верхней частях реактора расположены отстойные зоны. Кислый водный раствор формальдегида поступает в верхний отстойник и свободно стекает вниз по трубам. Сжиженная C_4 -фракция подаётся в распределительное устройство, расположенное непосредственно под нижней трубной решёткой» [18].

«Внутри каждой трубы находится сопло, через которое ИИФ движется с высокой линейной скоростью (8–10 м/с), в результате чего углеводородная фаза распыляется на мелкие капли. Таким образом, взаимодействие изобутилена и формальдегида осуществляется в трубном пространстве реактора. В межтрубное пространство средней части реактора подаётся паровой конденсат, обеспечивающий поддержание заданной» [18]

«температуры и отвод избыточного тепла. Он выводится из верхней и нижней частей реактора. Уровень раздела органической и водной фаз реакционной жидкости находится в верхней отстойной зоне. Из верха реактора выводят масляный слой, а из низа – водный» [18].

В таблице 4 представлены технологические данные для трубчатых реакторов синтеза ДМД, применяемых на производстве.

Таблица 4 – «Технологические данные для трубчатых реакторов синтеза ДМД» [27]

Реакторы синтеза	Технические данные
Р-15а/1,3, Р-15/3, Р-16/3	Диаметр трубной части – 2044 мм; Диаметр труб – 204×8 мм; Высота труб – 14980 мм; Количество труб – 37 шт.; Поверхность охлаждения – 380 м ² ; Высота нижней отстойной секции – 1250 мм; Высота верхней отстойной зоны – 2450 мм; Объем трубного пространства с отстойными секциями – 34,8 м ³ ; Объем межтрубного пространства – 25,6 м ³ ; Расчетное давление: в трубном пространстве – 25 кгс/см ² ; в межтрубном пространстве – 4 кгс/см ² ; Расчетная температура: в трубном пространстве – 100°С; в межтрубном пространстве – 70°С.
Р-15а/2, Р-16/1	Диаметр трубной части – 2200 мм; Диаметр труб – 219×10 мм; Высота труб – 14940 мм; Количество труб – 37 шт.; Поверхность охлаждения – 380 м ² ; Наружный диаметр верхней и нижней отстойных секций – 2088 мм; Внутренний диаметр верхней и нижней отстойных секций – 2044 мм; Высота нижней отстойной секции – 1730 мм; Высота верхней отстойной зоны – 3830 мм; Расчетное давление: в трубном пространстве – 25 кгс/см ² ; в межтрубном пространстве – 6 кгс/см ² ; Расчетная температура: в трубном пространстве – 100°С; в межтрубном пространстве – 90°С.

2.2 Описание технологической схемы

«Производственный процесс в отделении И-6 обеспечивает синтез и выделение ДМД с использованием рециркуляции каталитических кислот» [8].

«Обобщенно весь процесс можно поделить на ниже представленные технологические стадии:

- Подготовка сырьевых продуктов для последующего получения ДМД;
- Конденсация изобутилена с формальдегидом;
- Отмывка масляного слоя от формальдегида и кислот;
- Вакуумная упарка водного слоя реакционной массы;
- Выделение отработанной ИИФ;
- Отгонка «широкой» фракции из ДМД-сырца;
- Ректификация ДМД;
- Разгонка ВПП;
- Укрепление формальдегидной воды;
- Обезметаноливание формалина;
- Укрепление обезметанолённого формалина» [8].

2.2.1 Приготовление растворов щавелевой и ортофосфорной кислоты

«Введение щавелевой кислоты происходит в виде раствора концентрацией 10–15 % об. Для его приготовления в емкость Е-118/2 от насоса Н-122 принимается $2,5 \div 3$ м³ парового конденсата. После этого производят загрузку расчетного количества щавелевой кислоты в виде порошка и при циркуляции конденсата насосом Н-119 через Е-118/2 происходит растворение щавелевой кислоты. После получения раствора из емкости Е-118/2 насосом Н-119 подают щавелевую кислоту во всасывающую линию насоса Н-4/1-2» [27].

«Ортофосфорная кислота поставляется концентрацией 75,0 %. Кислоту в известном количестве из автобойлера насосом Н-119 подают в емкость Е-118/1, далее разбавляют до концентрации 10–15 % конденсатом, подающимся в емкость Е-118/1 от насоса Н-122. Полученный раствор после» [27]

«циркуляции насосом Н-119 подают во всасывающую линию насоса Н-4/1,2» [27].

2.2.2 Приготовление формальдегидной шихты

«Формальдегидная шихта – смесь, содержащая растворы ортофосфорной и щавелевой кислот, укрепленный обезметаноленный формалин и рециркуляционный водный слой после вакуумной упарки (куб колонны К-175/2). Смешивание составляющих шихты происходит во всасывающем трубопроводе насоса Н-4/1-2, который после подает шихту в реактор Р-15а/1» [28].

«Укрепленный обезметаноленный формалин из куба К-175/1 с содержанием формальдегида 45–50 % насосом Н-183/1,2 подается во всасывающую линию насоса Н-4/1,2. Растворы ортофосфорной и щавелевой кислот подаются на смешение насосом Н-119 из емкостей Е-118/1 и Е-118/2 соответственно» [8].

«Рецикл водного слоя (продукты синтеза, щавелевая и ортофосфорная кислоты) поступает к насосу Н-4/1,2 из куба К-175/2 от насосов Н-183/3,4» [8].

2.2.3 Экстракция органических соединений из погона колонны упарки водного слоя изобутан-изобутиленовой фракцией

В приложении А на рисунке А.1 представлена схема, включающая в себя процесс проведения экстракции.

«Извлечение из дистиллата колонны упарки рециркуляционного водного слоя К-175/2 растворенных углеводов ДМД, ТМК и возврата их в зону синтеза производится методом экстракции. Экстрагентом является ИИФ. Экстракция идет в экстракционной колонне К-309/1 с ситчатыми тарелками при давлении в пределах 17–22 кгс/см². Подаваемая из отделения Д-1а ИИФ, проходя через теплообменник Т-14/2 и подогреваясь до 20–40 °С конденсатом от насоса Н-158, подается в нижнюю часть К-309/1. Для увеличения площади контакта в колонну ИИФ подается барботером, установленным в нижней части экстрактора К-309/1» [27].

«Дистиллят К-175/2 насосом Н-83/1-2 подается в верхнюю часть К-309/1. Формальдегидный водный раствор (рафинат), содержащий 2–6 % формальдегида, до 20 % метанола и до 2,0 % ТМК из экстрактора выводится в линию питания колонны К-210. Экстракт, содержащий изобутан, изобутилен, ТМК, ДМД направляется в реакторы синтеза ДМД» [27].

2.2.4 Конденсация изобутилена с формальдегидом

В приложении А на рисунке А.1 представлена схема, включающая в себя процесс конденсации изобутилена с формальдегидом.

«Реакция конденсации изобутилена с формальдегидом с получением ДМД происходит при контакте двух взаимонерастворимых фаз: водной, содержащей формальдегид с каталитическими кислотами и углеводородной, содержащей изобутилен в изобутане. Синтез ДМД проводится при температуре 95–100 °С под давлением 17–22 кгс/см², обеспечивающим жидкое состояние изобутилена. Соотношение реагентов синтеза ДМД выдерживается приблизительно, как 1,1–1,2 моль СН₂О к 1 моль изобутилена» [27].

«Реакция конденсации изобутилена с формальдегидом – экзотермическая, протекает с выделением 15 ккал/моль ДМД. Синтез осуществляется в двух реакторных блоках (РБ-1,3), каждый состоит из трех последовательно соединенных реакторов. Реакторный блок РБ-1 состоит из реакторов Р-15а/1, Р-16/1, Р-15а/2, реакторный блок РБ-2 – из Р-15а/3, Р-15/3, Р-16/3. Движение продуктов происходит по прямоточной схеме» [27].

«Формальдегидная шихта подается насосом Н-4/1-2 через теплообменник Т-2/1,2 в нижнюю часть реактора Р-15а/1 (15а/3). В теплообменнике Т-2/1-2 формальдегидная шихта подогревается паром низкого давления из дефлегматора-испарителя Т-212» [27].

«Температура формальдегидной шихты выдерживается в пределах 80–100 °С. Конденсат из теплообменника Т-2/1,2 выводится в емкость Е-127 для сбора конденсата пара низкого давления» [27].

«Изобутилен поступает в реактор Р-15а/1 (15а/3) в составе углеводородного экстракта из колонны К-309/1 и погона колонны К-88/2» [27].

«Вход углеводородов в реактор Р-15а/1 (15а/3) идет сквозь распределительные устройства под трубной доской, обеспечивающие диспергирование углеводородной фазы в водную и равномерный контакт фаз в зонах реакции. Для достижения необходимой температуры углеводородный реагент, перед подачей в реактор Р-15а/1 (15а/3) подогревается в теплообменнике Т-14/1 (14/3) до температуры 60–95 °С паром давления 6 кгс/см², подаваемым в межтрубное пространство теплообменника Т-14/1 (14/3). Балансовая часть углеводородной фракции, после экстрактора № 309/1, поступает в реактор № 15а/1» [27].

«В теплообменник Т-14/1 (14/3) подается при этом дистиллат колонны К-88/2 – «широкая» фракция органических соединений (изобутан, изобутилен, ТМК, ДМД, метилаль, метанол)» [27].

«Для поддержания температурного режима в реакторах синтеза через межтрубное пространство каждого реактора производится циркуляция охлажденного парового конденсата, который из емкости Е-157 насосом Н-158/1,2 подается в нижнюю часть межтрубного пространства каждого реактора и отводится в теплообменник Т-159/1 (159/3), охлаждаемых оборотной водой. После охлаждения конденсат возвращается в Е-157» [27].

«При прямоточной схеме движения реагентов промежуточная реакционная масса из реактора Р-15а/1 (15а/3) поступает в реактор Р-16/1 (15/3) и далее в реактор Р-15а/2 (16/3). Полученная реакционная масса через теплообменники Т-19/2 (19/3), охлаждаемые оборотной водой, поступает в емкость Е-16а, где продукты разделяются на две фазы. Водный слой из Е-16а выводится в отстойник Е-15/1, где отстаивается масляный слой, унесенный с водным слоем. Накопившийся масляный слой периодически выводится в емкость Е-15/2. Водный слой из отстойника Е-15/1 выводится в емкость Е-1/3 отделения И-9. Масляный слой из емкости Е-16а под действием разности давлений идет на отмывку в отмывные колонны К-20/1, 2, 22, 23 (или 309/2)» [27].

2.2.5 Отмывка масляного слоя

В приложении Б на рисунке Б.1 представлена схема, описывающая процесс отмывки масляного слоя.

«Отмывку масляного слоя от кислот и формальдегида производят паровым конденсатом в двух последовательно работающих колоннах К-20/1-20/2 (22–23) или в колонне К-309/2 по противоточной схеме» [27].

«Масляный слой из емкости Е-16а поступает в нижнюю часть колонны К-20/1 (23 или 309/2) и выводится из верхней части К-20/2 (22 или 309/2)» [27].

«Паровой конденсат насосом Н-152, охлаждаясь в холодильнике Т-5а оборотной водой, подается в верхнюю часть отмывной колонны К-20/2 (22 или 309/2). Вывод промывной воды из колонны К-20/1 (23) и К-309/2 производится в емкость Е-1/3. Промежуточная промывная вода из колонны К-20/2 (22) насосом Н-6а/1,2 (6а/3,4), подается соответственно в колонну К-20/1 (23)» [27].

«Масляный слой после отмывки из К-20/2 (22 или 309/2) поступает в отстойник Е-15/2 для отстаивания от унесенной воды» [27].

«Водная фаза из отстойника Е-15/2 выводится в емкость Е-1/3 отделения И-9. Масляный слой из отстойника Е-15/2 поступает в колонну К-29/2 для выделения отработанной изобутан-изобутиленовой фракции» [27].

2.2.6 Вакуумная упарка водного слоя реакционной массы

«Водный слой реакционной массы из отстойника Е-15/1, промывная вода из отмывных колонн К-20/1, 23 или 309/2, водная фаза из емкости Е-15/2 поступают в емкость Е-1/3, где происходит выделение растворенных углеводородов С₄ (дегазация) из водного слоя реакционной массы, после чего формальдегидный водный раствор, содержащий кислоты, ДМД, ТМК, метанол, метилаль, поступает в К-175/2 для упарки под вакуумом, которая выводит из процесса необходимое количество воды, возвращая кислоты в реакторы синтеза ДМД» [27].

«Питание в колонну К-175/2 подается насосом Н-406 из отделения И-9. Подвод тепла в колонну К-175/2 осуществляется через подогреватели Т-176/2, 176/3, 176 б, в/2, обогреваемые паром низкого давления (вторичный пар)» [27].

«Для повышения съема тепла и предотвращения забивки трубок подогревателей Т-176/2,3, через них производится циркуляция куба колонны К-175/2 насосом Н-183/3,4» [27].

«Нагретая до 65–95 °С жидкость входит в колонну К-175/2 через сужающее отверстие за счет чего достигается эффект дросселирования и увеличивается площадь испарения» [27].

«Конденсат из подогревателей выводится через сборник конденсата Е-176а/2 в емкость Е-127» [27].

«Пары, отбираемые по верху колонны К-175/2, конденсируются в трех параллельно работающих дефлегматорах Т-177/1,2,5, охлаждаемых оборотной водой, а затем в конденсаторе Т-216/3. Дистиллат из дефлегматоров Т-177/1,2,5 сливается в емкость Е-178/1» [27].

«Несконденсированные пары из дефлегматоров Т-177/1,2,5 поступают в нижнюю часть скруббера (абсорбера) № 180/2 для улавливания паров формальдегида и метанола, в верхнюю часть которого в качестве абсорбента насосом Н-181/1,2 подается дистиллат из емкости Е-178/1» [27].

«Подаваемый в скруббер №180/2 дистиллат, охлаждается в холодильнике Т-182/2. Дистиллат из скруббера возвращается в емкость Е-178/1, куда также сливается конденсат из всех конденсаторов парожекционных установок № 72, 121, 129, 130, холодильников № 73, 126, 125, 130/3, а также конденсат из последовательно работающих конденсаторов Т-77/2, Т-77/3, предназначенных для конденсации несконденсировавшихся паров из холодильников ПЭУ. Дистиллат из Е-178/1 подается насосом Н-83/1,2 в К-309/1. Куб колонны К-175/2 насосом Н-183/3,4 подается в линию всаса насоса Н-4/1,2 как часть формальдегидной шихты» [27].

2.2.7 Выделение отработанной ИИФ

В приложении В на рисунке В.1 представлена схема колонн К-29/2, К-88/2, К-64/1.

«Самотеком масляный слой из отстойника Е-15/2 поступает в колонну К-29/2 для отгонки изобутана, изобутилена и других углеводородов» [27].

«Подвод тепла в К-29/2 осуществляется через выносной кипятильник Т-30/1,2. Источник тепла – пар давления 13 кгс/см². Конденсат из кипятильника Т-30/1,2 отводится через сборник конденсата Т-30а/1,2 в емкость Е-153. Температура в кубе колонны К-29/2 выдерживается в пределах 115–145 °С. Углеводородные пары с верха К-29/2 конденсируются в параллельно работающих дефлегматорах Т-31/4, Т-31/5, охлаждаемых оборотной водой» [27].

«Пары, несконденсированные в дефлегматорах Т-31/4,5, поступают в конденсатор Т-31а, охлаждаемый рассолом с температурой 0 °С. Отдувки из конденсатора Т-31а поступают в цех БК-3» [26].

«Дистиллат из дефлегматора Т-31/4,5 и конденсатора Т-31а сливается в емкость Е-32, откуда насосом Н-33/3,4,5 подается в отстойник Е-93, где дистиллат отстаивается от воды. Из отстойника Е-93 часть дистиллата подается как флегма на орошение колонны К-29/2, а избыток подается насосом Н-33/3,4,5 в отделение Д-1а как отработанная ИИФ. Водный слой, из нижней части отстойника Е-93 отводится в емкость Е-15/2. Куб колонны К-29/2 самотеком поступает в ректификационную колонну К-88/2» [27].

2.2.8 Выделение «широкой» фракции органических соединений

«Куб колонны К-29/2 подается на тарелку 22 или 32 колонны К-88/2. В колонне К-88/2 отгоняется «широкая» фракция легких органических продуктов, содержащая изобутан, изобутилен, метилаль, метанол, ТМК» [27].

«Колонна К-88/2 обогревается паром давления 16 кгс/см² через выносные кипятильники Т-89/2 и Т-89а/2. Температура 180–190 °С в кубе колонны» [27].

«Конденсат из кипятильника Т-89/2 отводится через сборник конденсата Е-89б/2 в емкость Е-153» [27].

«Пары с верха колонны конденсируются в дефлегматоре Т-31/2, в трубное пространство которого подается промышленная вода» [27].

«Дистиллат из дефлегматора Т-31/2 сливается в емкость Е-27, откуда насосом Н-6/1,2 подается как флегма в колонну К-88/2, а балансовое

количество дистиллата подается в теплообменник Т-14/1,3 для возврата на синтез ДМД, что позволяет снизить выход побочных продуктов. Одновременно эти органические продукты экстрагируют тяжелые промежуточные продукты ВПП из водного слоя реакционной массы» [27].

«Куб К-88/2, содержащий ДМД, ВПП, ТМК и другие органические продукты, самотеком отводится в колонну К-64/1,2 для выделения ДМД» [27].

2.2.9 Ректификация ДМД

«Выделение ДМД проводят ректификацией в колонне К-64/1 или К-64/2 под вакуумом. Куб К-88/2 поступает на 22, 26, 30 тарелки колонны К-64/1, или на 30 тарелку колонны К-64/2. Колонна К-64/1 (64/2) обогревается паром давления 16 кгс/см² через выносные кипятильники Т-65/1,2 (65/3,4). Температура в кубе К-64/1 (64/2) в пределах 150÷180 °С. Конденсат из кипятильников Т-65/1,2 (№ 65/3,4) отводится через сборник конденсата Е-65а/2 в емкость Е-153 (или на градирни)» [31].

«Пары с верха К-64/1 (64/2) конденсируются в двух дефлегматорах Т-66/1,2 (107/1,2), охлаждаемых промышленной водой. Несконденсированные пары в дефлегматорах Т-66/1,2 (107/1,2), поступают в конденсатор Т-67 (108), охлаждаемый рассолом с температурой 0 °С» [31].

«ДМД-ретификат из дефлегматоров Т-66/1,2 (107/1,2) и конденсатора Т-67 (108) сливается в емкость Е-68, откуда насосом Н-74/3,4 подается в качестве флегмы в колонну К-64/1 (64/2), а избыток отводят в отделение И-7. Куб К-64/1 (64/2) насосом Н-74/1,2 подается в колонну К-75/2 для получения оксаля или в отделение И-7 для временного хранения» [31].

2.3 Обзор современных разработок и технологий

В ходе обзора разработок и технологий было проанализированы методики улучшения синтеза ДМД, исходя из более современных и продуктивных способов совершенствования технологического производственного процесса.

«В патенте № 2417978 за авторством Бикбулатова И.Х., Даминова Р.Р. и другие с подачей заявки в 2009 году описан способ 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. Данный способ характеризуется тем, что используют твердый катализатор следующего состава, масс. %: P_2O 56 %, Ti 2,5 %, влага 6 %, кизельгур 35,5 %. Применение позволяет снизить энергозатраты и повысить эффективность процесса» [20].

«В патенте № 2663294 за авторством Талипова Р.Ф, Вакулина И.В. с подачей заявки в 2018 году описан способ применения пористого полифениленфталида для увеличения селективности при получении ДМД. Предложен пористый полифениленфталид в качестве гетерогенного сокатализатора. При этом синтез ДМД проводят в присутствии фосфорной кислоты в качестве базового кислотного катализатора. Применение полифениленфталида увеличивает селективность образования ДМД» [21].

«В патенте № 2764517 за авторством Талипова Р.Ф, Вакулина И.В. и других с подачей заявки в 2021 году описывается способ, относящийся к способу получения ДМД из трет-бутанола и формальдегида конденсацией трет-бутанола с водным раствором формальдегида в присутствии фосфорной кислоты при повышенной температуре и давлении с последующим выделением ДМД из реакционной массы. При этом конденсацию проводят в присутствии углеродных нанотрубок с диаметром пор 7–11 Å, содержание которого выдерживают в количестве 3,5–5 масс. % от реакционной массы» [22].

«В патенте № 2774757 за авторством Талипова Р.Ф, Вакулина И.В. и других с подачей заявки в 2021 году описано применение синтетических цеолитов для увеличения селективности при получении 4,4-диметил-1,3-диоксана. Предложены синтетические цеолиты общей формулы $Na_{12}[(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}] \cdot nH_2O$ марки NaA с диаметром пор 4 Å или

$\text{Ca}_{4,5}[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ марки CaA с диаметром пор 5 Å в качестве гетерогенных сокатализаторов. При этом синтез ДМД проводят в присутствии фосфорной кислоты, взятой в качестве базового кислотного катализатора, что приводит к увеличению селективности образования ДМД» [23].

Таким образом, при обзоре современных разработок и технологий получения ДМД и изопрена было выявлено, что наиболее новые патенты описывают улучшение процесса синтеза исходя из возможности замены минеральных кислот на более эффективные катализаторы синтеза, либо из применения в процессе сокатализаторов, которые так же повышают выход продукта, снижая возможность образования побочных продуктов. Использование сульфокатионитов в процессе получения ДМД является современным и более успешным способом, который может быть перспективной модернизацией уже существующего процесса.

2.4 Расчет материального баланса (основной)

Схема материальных потоков основной технологической схемы представлен на рисунке 20.

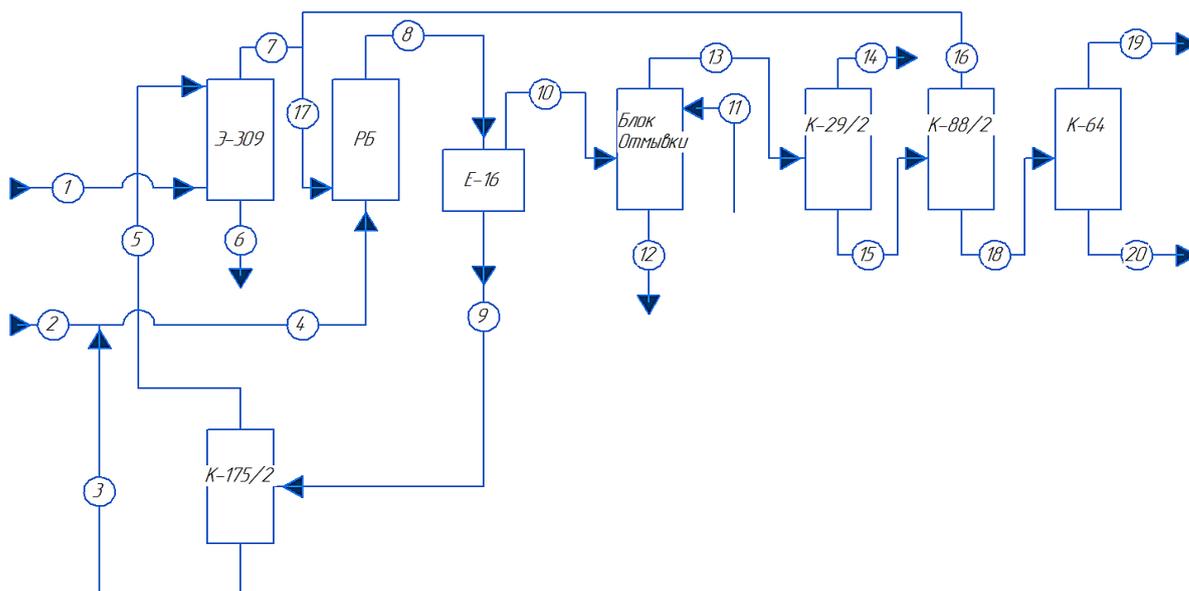


Рисунок 20 – Схема материальных потоков синтеза ДМД

2.4.1 Исходные данные для проведения расчетов

а) Производитель по исходной C_4 фракции 36 т/час;

б) исходная C_4 фракции содержит:

– 0,54 % масс. C_2-C_3 ;

– 51,80 % масс. изобутана;

– 0,60 % масс. н-бутана;

– 46,50 % масс. изобутилена;

– 0,50 % масс. бутиленов;

– 0,06 % масс. дивинила.

в) массовое отношение $C_4H_8:CH_2O$ составляет 1,0:1,05.

г) содержание изобутилена в отработанной C_4 -фракции составляет 16,25 % масс.

д) упаренный водный слой (куб колонны К-175/2) подают на приготовление формальдегидной шихты в количестве 18 т/час следующего состава:

– 10,00 % масс. формальдегид;

– 50,00 % масс. высококипящие побочные продукты;

– 2,50 % масс. щавелевая кислота;

– 1,94 % масс. ортофосфорная кислота;

– 35,56 % масс. вода.

е) ТМК фракцию (верх колонны К-88/2) подают в поток C_4 фракции после экстрактора Э-309/1 в количестве 10 т/час следующего состава:

– 4,16 % масс. изобутан;

– 3,00 % масс. н-бутан;

– 3,00 % масс. н-бутилены;

– 65,16 % масс. ТМК;

– 17,35 % масс. вода;

– 6,78 % масс. ДМД;

– 0,55 % масс. формальдегид.

ж) исходный раствор формальдегида (куб колонны К-175/1) содержит 48,57 % масс. формальдегида и 51,43% масс. воды.

з) прореагировавший изобутилен идет на образование ТМК, ДМД и ВПП, которые получаются в следующем соотношении:

- 1,50 % масс. ТМК;
- 80,55 % масс. ДМД;
- 18,95 % масс. ВПП.

2.4.2 Расчет состава исходной и отработанной С₄ фракций

$$G_{\text{поток 1}} = 36 \frac{\text{т}}{\text{ч}} = 36000,0 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}.$$

В ходе синтеза расходуется изобутилен, остальные вещества остаются в неизменном количестве. Можем найти подачу этих веществ (инертов):

$$G_{\text{инерты}} = 194,4 \text{ кг} + 1864,0 \text{ кг} + 216,0 \text{ кг} + 180,0 \text{ кг} + 21,6 \text{ кг} = 19260,0 \text{ кг}.$$

Общее количество инертов: 83,75 %. В этом потоке инерты присутствуют в таком же количестве и переходят в отработанную С₄-фракцию, следовательно, найдем общее количество смеси в 14 потоке:

$$\begin{aligned} 19260,0 \text{ кг} - 83,75 \%, \\ x - 100 \%, \\ \text{откуда } x = \frac{19260,0 \text{ кг} \cdot 100 \%}{83,75 \%} = 22997,0 \text{ кг}. \end{aligned}$$

Зная общее количество смеси и концентрацию изобутилена в смеси, можно вычислить массу прореагировавшего изобутилена:

Содержание изобутилена в смеси:

$$G_{\text{изобутилен}} = \frac{22997,0 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} \cdot 16,25 \%}{100 \%} = 3737,0 \frac{\text{кг}}{\text{ч}};$$

Исходя из значений (кг/ч) для изобутилена, поступающего на синтез в реактор и содержащегося в отработанной фракции, можно найти количество прореагировавшего изобутилена:

$$G_{\text{прореаг}} = 16740,0 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} - 3737,01 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} = 13003,0 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}.$$

2.4.3 Расчет количества и состава формальдегидной шихты

Исходя из массового соотношения изобутилен: формальдегид = 1:1,05 и зная подачу изобутилена, можно найти массу формальдегида в шихте из формулы 4:

$$G_{\text{формальдегид}} = G_{\text{изобутилен}} \cdot 1,05, \quad (4)$$

где $G_{\text{изобутилен}}$ – количество изобутилена, поступившего на синтез, кг/ч.

$$G_{\text{формальдегид}} = 16740,0 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} \cdot 1,05 = 17577,0 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}.$$

Формальдегидная шихта состоит из исходного раствора формальдегида (куб К-175/1) и из упаренного водного слоя (К-175/2).

Основываясь на исходных данных для упаренного водного слоя, можем найти содержание формальдегида в кубе К-175/2:

$$G_{\text{поток 3}} = 18 \frac{\text{т}}{\text{ч}} = 18000 \frac{\text{кг}}{\text{ч}};$$
$$G_{\text{формальдегид}} = \frac{18000 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} \cdot 10 \%}{100 \%} = 1800,0 \frac{\text{кг}}{\text{ч}};$$

Так же мы можем найти количество формальдегида в исходном растворе (куб К-175/1):

$$G_{\text{формальдегид}} = 17577,0 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} - 1800 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} = 15777,0 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}.$$

2.4.4 Расчет количества полученных продуктов

Зная количество прореагировавшего изобутилена и состав получаемых продуктов, рассчитаем количества получаемых продуктов и прореагировавшего формальдегида.

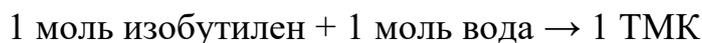
Вначале рассчитаем отдельные компоненты в 1000 кг полученных продуктов:

$$G_{\text{ДМД}} = \frac{1000 \text{ кг} \cdot 80,55 \%}{100 \%} = 805,5 \text{ кг};$$

$$G_{\text{ВПП}} = \frac{1000 \text{ кг} \cdot 17,95 \%}{100 \%} = 179,5 \text{ кг};$$

$$G_{\text{ТМК}} = \frac{1000 \text{ кг} \cdot 1,5 \%}{100 \%} = 15,0 \text{ кг}.$$

Затем найдем количество ТМК, ДМД и ВПП в кмоль и массу изобутилена, затраченного на каждый компонент:



Находим по формуле 5 количество ТМК в кмоль:

$$F_{\text{ТМК}} = \frac{G_{\text{ТМК}}}{M_{\text{ТМК}}}, \quad (5)$$

где $G_{\text{ТМК}}$ – количество полученного ТМК, кг;

$M_{\text{ТМК}}$ – молярная масса ТМК, г/моль.

$$F_{\text{ТМК}} = \frac{15 \text{ кг}}{74,124 \frac{\text{г}}{\text{моль}}} = 0,2024 \text{ кмоль}.$$

Соотношение ТМК:изобутилен = 1 моль:1 моль ($F_{\text{ТМК}} = F_{\text{изобутилен}} = 0,2024 \text{ кмоль}$), значит количество изобутилена, пошедшего на образование 15 кг ТМК находим по формуле 6:

$$G_{\text{изобутилен}} = F_{\text{изобутилен}} \cdot M_{\text{изобутилен}}, \quad (6)$$

где $F_{\text{изобутилен}}$ – количество изобутилена, пошедшего на образование 15 кг ТМК, кмоль;

$M_{\text{изобутилен}}$ – молярная масса изобутилена, г/моль.

$$G_{\text{изобутилен}} = 0,2024 \text{ кмоль} \cdot 56,108 \frac{\text{г}}{\text{моль}} = 11,35 \text{ кг.}$$



Находим по формуле 7 количество ДМД в кмоль:

$$F_{\text{ДМД}} = \frac{G_{\text{ДМД}}}{M_{\text{ДМД}}}, \quad (7)$$

где $G_{\text{ДМД}}$ – количество полученного ДМД, кг;

$M_{\text{ДМД}}$ – молярная масса ДМД, г/моль.

$$F_{\text{ДМД}} = \frac{805,5 \text{ кг}}{116,160 \frac{\text{г}}{\text{моль}}} = 6,9344 \text{ кмоль.}$$

Соотношение ДМД:изобутилен = 1 моль:1 моль ($F_{\text{ДМД}} = F_{\text{изобутилен}} = 6,9344 \text{ кмоль}$), значит количество изобутилена, пошедшего на образование 805,5 кг ДМД находим по формуле 8:

$$G_{\text{изобутилен}} = F_{\text{изобутилен}} \cdot M_{\text{изобутилен}}, \quad (8)$$

где $F_{\text{изобутилен}}$ – количество изобутилена, пошедшего на образование 805,5 кг ДМД, кмоль;

$M_{\text{изобутилен}}$ – молярная масса изобутилена, г/моль.

$$G_{\text{изобутилен}} = 6,9344 \text{ кмоль} \cdot 56,108 \frac{\text{г}}{\text{моль}} = 389,08 \text{ кг.}$$



Находим по формуле 9 количество ВПП в кмоль:

$$F_{\text{ВПП}} = \frac{G_{\text{ВПП}}}{M_{\text{ВПП}}}, \quad (9)$$

где $G_{\text{ВПП}}$ – количество полученного ВПП, кг;

$M_{\text{ВПП}}$ – молярная масса ВПП, г/моль.

$$F_{\text{ВПП}} = \frac{179,5 \text{ кг}}{146,188 \frac{\text{г}}{\text{моль}}} = 1,2279 \text{ кмоль};$$

Соотношение ВПП:изобутилен = 1 моль:1 моль ($F_{\text{ДС}} = F_{\text{изобутилен}} = 1,2279 \text{ кмоль}$), значит количество изобутилена, пошедшего на образование 179,5 кг ВПП находим по формуле 10:

$$G_{\text{изобутилен}} = F_{\text{изобутилен}} \cdot M_{\text{изобутилен}}, \quad (10)$$

где $F_{\text{изобутилен}}$ – количество изобутилена, пошедшего на образование 179,5 кг ВПП, кмоль;

$M_{\text{изобутилен}}$ – молярная масса изобутилена, г/моль.

$$G_{\text{изобутилен}} = 1,2279 \text{ кмоль} \cdot 56,108 \frac{\text{г}}{\text{моль}} = 68,90 \text{ кг}.$$

Общее количество изобутилена, пошедшего на образование 1000 кг продуктов:

$$G_{\text{изобутилен общ.}} = 11,35 \text{ кг} + 389,08 \text{ кг} + 68,89 \text{ кг} = 469,32 \text{ кг}.$$

На образование 1000 кг смеси расходуется 469,32 кг изобутилена, следовательно, можем для получения общего количества продуктов составить соотношение:

$$\begin{aligned} 1000 \text{ кг смеси} &- 469,32 \text{ кг изобутилена,} \\ x \text{ кг смеси} &- 13003,0 \text{ кг изобутилена,} \\ \text{значит } x &= \frac{13003,0 \text{ кг} \cdot 1000 \text{ кг}}{469,32 \text{ кг}} = 27706,0 \text{ кг}. \end{aligned}$$

Зная количество смеси, можем найти содержание ТМК, ДМД и ДС в смеси:

$$G_{\text{ДМД}} = \frac{27706,0 \text{ кг} \cdot 80,55 \%}{100 \%} = 22317,2 \text{ кг};$$

$$G_{\text{ДС}} = \frac{27706,0 \text{ кг} \cdot 17,95 \%}{100 \%} = 4973,2 \text{ кг};$$

$$G_{\text{ТМК}} = \frac{27706,0 \text{ кг} \cdot 1,5 \%}{100 \%} = 415,6 \text{ кг}.$$

2.4.5 Расчет количества прореагировавшего формальдегида

Найдем сколько формальдегида прореагировало:



Находим по формуле 11 количество ДМД в кмоль:

$$F_{\text{ДМД}} = \frac{G_{\text{ДМД}}}{M_{\text{ДМД}}}, \quad (11)$$

где $G_{\text{ДМД}}$ – количество полученного ДМД, кг;

$M_{\text{ДМД}}$ – молярная масса ДМД, г/моль.

$$F_{\text{ДМД}} = \frac{22317,2 \text{ кг}}{116,160 \frac{\text{г}}{\text{моль}}} = 192,1247 \text{ кмоль}.$$

Соотношение ДМД:формальдегид = 1 моль:2 моль ($F_{\text{формальдегид}} = F_{\text{ДМД}} \times 2 = 192,1247 \cdot 2 = 384,2493 \text{ кмоль}$), значит количество формальдегида, пошедшего на образование 22317,2 кг ДМД находим по формуле 12:

$$G_{\text{формальдегид}} = F_{\text{формальдегид}} \cdot M_{\text{формальдегид}}, \quad (12)$$

где $F_{\text{формальдегид}}$ – количество формальдегида, пошедшего на образование 22317,2 кг ДМД, кмоль;

$M_{\text{формальдегид}}$ – молярная масса формальдегида, г/моль.

$$G_{\text{формальдегид}} = 384,2493 \text{ кмоль} \cdot 30,026 \frac{\text{г}}{\text{моль}} = 11537,5 \text{ кг}.$$



Находим по формуле 13 количество ВПП в кмоль:

$$F_{\text{ДС}} = \frac{G_{\text{ДМД}}}{M_{\text{ДС}}}, \quad (13)$$

где $G_{\text{ДМД}}$ – количество полученного ДМД, кг;

$M_{\text{ДМД}}$ – молярная масса ДМД, г/моль.

$$F_{\text{ВПП}} = \frac{4973,2 \text{ кг}}{146,188 \frac{\text{г}}{\text{моль}}} = 34,0192 \text{ кмоль.}$$

Соотношение ВПП:формальдегид = 1 моль:3 моль ($F_{\text{формальдегид}} = F_{\text{ДС}} \cdot 3 = 34,0192 \cdot 3 = 102,0576$ кмоль), значит количество формальдегида, пошедшего на образование 4973,2 кг ВПП находим по формуле 14:

$$G_{\text{формальдегид}} = F_{\text{формальдегид}} \cdot M_{\text{формальдегид}}, \quad (14)$$

где $F_{\text{формальдегид}}$ – количество формальдегида, пошедшего на образование 4973,2 кг ВПП, кмоль;

$M_{\text{формальдегид}}$ – молярная масса формальдегида, г/моль

$$G_{\text{формальдегид}} = 102,0576 \text{ кмоль} \cdot 30,015 \frac{\text{г}}{\text{моль}} = 3064,4 \text{ кг.}$$

Общее количество прореагировавшего формальдегида, кг:

$$G_{\text{формальдегид прореаг общ.}} = 11537,5 \text{ кг} + 3064,4 \text{ кг} = 14601,9 \text{ кг.}$$

2.4.6 Расчет формальдегидной шихты

Поток 4 (формальдегидная шихта на синтез) – это сумма потока 2 (раствор формальдегида из К-175/1) и потока 3 (куб К-175/2). Получаем, что поток 4 суммарно составляет:

$$G_{\text{поток 4}} = 17577,0 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} + 450,0 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} + 349,2 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} + 9000,0 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} + 23106,8 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} = 50483,0 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}.$$

$$G_{\text{формальдегид непрореаг.}} = 17577,0 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} - 14601,9 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} = 2975,1 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$$

В потоке 5 содержится вода, которая содержится в потоке 2 за вычетом воды, пошедшей на образование ТМК:



Находим по формуле 15 количество ТМК в кмоль:

$$F_{\text{ТМК}} = \frac{G_{\text{ТМК}}}{M_{\text{ТМК}}}, \quad (15)$$

где $G_{\text{ТМК}}$ – количество полученного ТМК, кг;

$M_{\text{ТМК}}$ – молярная масса ТМК, г/моль.

$$F_{\text{ТМК}} = \frac{415,6 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}}{74,124 \frac{\text{г}}{\text{моль}}} = 5,6068 \text{ кмоль};$$

Соотношение ТМК:вода = 1 моль:1 моль ($F_{\text{ТМК}} = F_{\text{вода}} = 5,6068 \text{ кмоль}$), значит количество воды, пошедшей на образование 415,6 кг ТМК находим по формуле 16:

$$G_{\text{вода}} = F_{\text{вода}} \cdot M_{\text{вода}}, \quad (16)$$

где $F_{\text{вода}}$ – количество воды, пошедшей на образование 415,6 кг ТМК, кмоль;

$M_{\text{вода}}$ – молярная масса воды, г/моль.

$$G_{\text{вода}} = 5,6068 \text{ кмоль} \cdot 18,015 \frac{\text{г}}{\text{моль}} = 101,0 \text{ кг}.$$

Исходя из этого воды в 5 потоке:

$$G_{\text{вода в дистиллате}} = 16706,0 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} - 101,0 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} = 16605,0 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$$

Так же 5 поток содержит: 12,75% (масс.) ДМД и 5,53 % (масс.) ТМК.

$$100 \% - 5,53 \% - 12,75 \% = 81,72 \%$$

Данные проценты – сумма потоков воды и формальдегида в 5 потоке, следовательно, можем найти процентное содержание воды и формальдегида в потоке, составив пропорцию:

$$16605,0 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} + 580,1 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} - 81,72 \%,$$

$$16605,0 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} - x \%,$$

$$580,1 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} - y \%,$$

$$\text{откуда } x = \frac{16605,0 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} \cdot 81,72 \%}{16605,0 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} + 580,1 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}} = 78,96 \% - \text{содержание воды,}$$

$$y = \frac{580,1 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} \cdot 81,72 \%}{16605,0 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} + 580,1 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}} = 2,76 \% - \text{содержание формальдегида,}$$

Аналогично найдем содержание ТМК и ДМД в кг/ч, зная их процентное содержание в % (масс).

2.4.7 Расчет потоков 6 и 7 колонны Э-309/1

Поток 1 извлекает из потока 5 весь ДМД и ТМК, который переходит в поток 7, а поток 6, в свою очередь, состоит из воды и формальдегида из потока 5.

Поэтому поток 6:

$$G_{6 \text{ поток}} = 580,1 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} + 16605,0 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} = 17185,1 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$$

7 поток – это сумма компонентов потока 1 и ДМД+ТМК из потока 5:

$$G_{7 \text{ поток}} = 36000,0 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} + 2681,2 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} + 1162,9 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} = 39844,1 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$$

2.4.8 Расчет потоков, входящих в РБ

В реакторный блок поступает поток 17, который является суммой потока 7, количественный состав которого нам известен, и 16 потока (верх К-88/2).

Поток 17 является суммой компонентов потока 7 и потока 16:

$$G_{17 \text{ поток}} = 39845,2 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} + 10000 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} = 49844,1 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}.$$

2.4.9 Расчет выходящего потока из РБ

Поток 8 состоит из:

– образовавшихся ДМД, ТМК и ДС (ВПП), количество которых было посчитано выше;

– непрореагировавших воды, изобутилена и формальдегида:

$$G_{\text{вода непрореаг.}} = 1735,0 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} + 23106,8 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} - 101,0 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} = 24740,8 \frac{\text{кг}}{\text{ч}};$$

$$G_{\text{изобутилен непрореаг.}} = 16740,0 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} - 13003,0 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} = 3737,0 \frac{\text{кг}}{\text{ч}};$$

$$G_{\text{формальдегид на обр.ДМД,ВПП и ТМК}} = 17577,0 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} + 55,0 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} - 14601,9 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} = 3030,1 \frac{\text{кг}}{\text{ч}};$$

– инертнов из ИИФ (поток 17) и кислот:

– ДМД, ТМК и ВПП из потоков 17 и 4:

2.4.10 Расчет потоков водного слоя и масляного слоя

В Е-16 выходящий из РБ поток 8 отстаивается и делится на поток 9 (водный слой) и поток 10 (масляный слой). Поток 9 является суммой потоков 5 и 3.

$$G_{\text{поток 9}} = 261,2 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} + 9000,0 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} + 1162,9 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} + 450,0 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} + 349,2 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} + 2380,1 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} + 23005,8 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} = 39029,2 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}.$$

Поток 10 мы можем найти путем вычитания потока 9 из потока 8.

2.4.11 Расчет потоков отмывки

Поток 11 – вода (конденсат):

$$G_{\text{вода поток 11}} = 3500 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}.$$

Поток 12 – вода потока 11 и отмытый формальдегид, но отмывается не весь:

$$G_{\text{формальдегид поток 12}} = 650,0 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} - 55,0 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} = 595,0 \frac{\text{кг}}{\text{ч}};$$

$$G_{\text{поток 12 общ.}} = 595,0 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} + 3500,0 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} = 4095,0 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}.$$

2.4.12 Состав потоков К-29/2, К-88/2, К-64

Поток 13 – состав потока 10 без учета формальдегида, отмывшегося водой в поток 12.

Поток 15 – поток 13 за вычетом потока 14.

Поток 18 – поток 15 за вычетом потока 16.

Все расчеты были сведены в таблицы.

Все посчитанные потоки (кг/ч, % масс.) сведены в таблицу Г.1 приложения Г.

2.4.13 Степень превращения, селективность, норма расхода

Посчитаем на основе полученного материального баланса:

– Степень превращения изобутилена и формальдегида.

Степень превращения изобутилена рассчитаем по формуле 17:

$$X_{\text{изобутилен}} = \frac{m_{\text{прореаг.}}}{m_{\text{нач.кол-во}}} \cdot 100\%, \quad (17)$$

где $m_{\text{прореаг.}}$ – масса прореагировавшего изобутилена, кг/ч; $m_{\text{нач.кол-во}}$ – масса подаваемого на синтез изобутилена, кг/ч.

$$X_{\text{изобутилен}} = \frac{13003,0 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}}{16740,0 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}} \cdot 100\% = 77,68\%;$$

Степень превращения формальдегида рассчитаем по формуле 18:

$$X_{\text{формальдегид}} = \frac{m_{\text{прореаг.}}}{m_{\text{нач.кол-во}}} \cdot 100\%, \quad (18)$$

где $m_{\text{прореаг.}}$ – масса прореагировавшего формальдегида, кг/ч;

$m_{\text{нач.кол-во}}$ – масса подаваемого на синтез формальдегида, кг/ч.

$$X_{\text{формальдегид}} = \frac{14601,9 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}}{17577,0 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}} \cdot 100\% = 83,07\%.$$

- Селективность изобутилена и формальдегида по ДМД.
- Рассчитаем теоретическое количество продукта, которое могло бы образоваться из превращенного реагента при отсутствии побочных реакций и потерь:

$$n = \frac{14601,9 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}}{30,026 \frac{\text{г}}{\text{моль}}} = 486,3085 \frac{\text{кмоль}}{\text{ч}}.$$

По стехиометрии ДМД в 2 раза меньше, чем формальдегида, значит:

$$n = \frac{486,3085 \frac{\text{кмоль}}{\text{ч}}}{2} = 243,1542 \frac{\text{кмоль}}{\text{ч}},$$
$$M_{\text{ДМД теорет.}} = 243,1542 \frac{\text{кмоль}}{\text{ч}} \cdot 116,160 \frac{\text{г}}{\text{моль}} = 28244,8 \frac{\text{кг}}{\text{ч}},$$

Рассчитаем селективность формальдегида по формуле 19:

$$\Phi_{\text{формальдегид}}^A = \frac{m_{\text{ДМД получ.}}}{m_{\text{ДМД теорет.}}} \cdot 100\%, \quad (19)$$

где $m_{\text{ДМД получ.}}$ – масса полученного продукта в ходе синтеза, кг/ч;

$m_{\text{ДМД теорет.}}$ – теоретическое количество продукта, которое могло бы получиться из формальдегида, кг/ч.

$$\Phi_{\text{формальдегид}}^A = \frac{22317,2 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}}{28244,8 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}} \cdot 100\% = 79,01\%;$$

$$n = \frac{13003,0 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}}{56,108 \frac{\text{г}}{\text{моль}}} = 231,7495 \frac{\text{кмоль}}{\text{ч}},$$

$$M_{\text{ДМД теорет.}} = 231,7495 \frac{\text{кмоль}}{\text{ч}} \cdot 116,160 \frac{\text{г}}{\text{моль}} = 26920,0 \frac{\text{кг}}{\text{ч}},$$

Рассчитаем селективность изобутилена по формуле 20:

$$\Phi_{\text{изобутилен}}^A = \frac{m_{\text{ДМД получ.}}}{m_{\text{ДМД теорет.}}} \cdot 100\%, \quad (20)$$

где $m_{\text{ДМД получ.}}$ – масса полученного продукта в ходе синтеза, кг/ч;

$m_{\text{ДМД теорет.}}$ – теоретическое количество продукта, которое могло бы получиться из изобутилена, кг/ч.

$$\Phi_{\text{изобутилен}}^A = \frac{22317,2 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}}{26920,0 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}} \cdot 100\% = 82,90\%;$$

– Норму расхода формальдегида и изобутилена на 1000 кг ДМД.

На образование 22317,2 кг ДМД расходуется 13003,0 кг изобутилена и 14601,9 кг формальдегида.

Значит на образование 1000 кг ДМД необходимо:

$$m_{\text{формальд. на 1 т ДМД}} = \frac{14601,9 \text{ кг} \cdot 1000 \text{ кг}}{22311,5 \text{ кг}} = 654,5 \text{ кг};$$

$$m_{\text{изобут. на 1 т ДМД}} = \frac{13003,0 \text{ кг} \cdot 1000 \text{ кг}}{22311,5 \text{ кг}} = 582,8 \text{ кг}.$$

3. Расчетная часть

3.1 Описание технологического улучшения

В приложении Д на рисунке Д.1 представлена схема улучшенного процесса синтеза ДМД.

Улучшение, отображенное в схеме, заключается в том, что производят замену базового 3 реактора синтеза ДМД, в котором проводят синтез в присутствии минеральных кислот, на реактор, работающий с загрузкой в него сульфокатионита марки КУ-2-23ФПП в качестве катализатора. После чего в верхнюю часть улучшенного реактора подается водный слой после синтеза в 1 и 2 реакторе, содержащий формальдегид из Е-16. В нижнюю часть реактора подается рассчитанное количество ИИФ. В ходе синтеза в 3 реакторе водный слой с практически отсутствующим формальдегидом направляют в К-175/2. Общий масляный слой, содержащий в себе продукты синтеза из 1,2 реакторов и 3 реактора идет на отмывку. Техническим результатом данного усовершенствования будет являться повышение выхода целевого продукта с более эффективным использованием сырья, повышение селективности реакции и степени превращения исходных реагентов.

3.2 Материальный баланс по улучшенной технологической схеме

Схема материальных потоков по улучшенной технологической схеме представлена на рисунке 21.

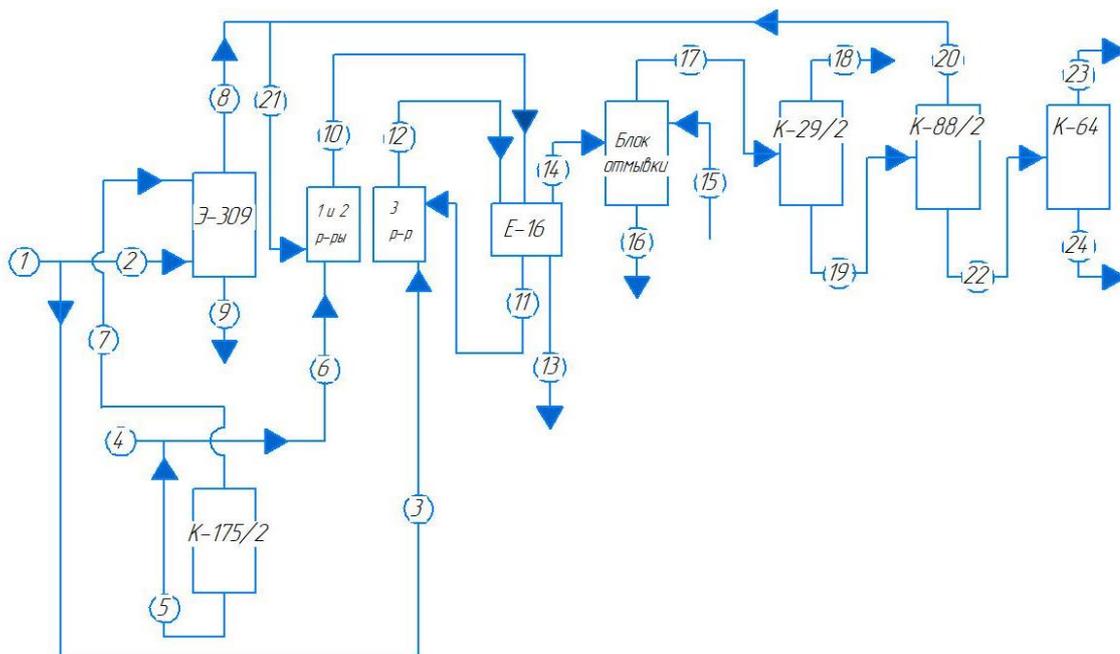


Рисунок 21 – Схема материальных потоков

3.2.1 Исходные данные для расчета материального баланса по предложенной технологии

- а) ИИФ подается как в базовом варианте в количестве 36000,0 кг/ч
- б) В реактор 3 подают 5000,0 кг/ч ИИФ, а 31000,0 кг/ч в реактор 1 и 2.
- в) В реакторе 3 получают продукты в соотношении:
 - 92 % масс. ДМД;
 - 8 % масс. ВПП.
- г) В реакторах 1 и 2 соотношение продуктов следующее:
 - 82,00 % масс. ДМД;
 - 16,50 % масс. ВПП;
 - 1,50 % масс. ТМК.

3.2.1 Расчет потоков ИИФ

Найдем состав потока 1:

$$G_{\text{изобутан}} = \frac{36000,0 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} \cdot 53,50 \%}{100 \%} = 19260,0 \frac{\text{кг}}{\text{ч}};$$

$$G_{\text{изобутилен}} = \frac{36000,0 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} \cdot 46,50 \%}{100 \%} = 16740,0 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}.$$

Найдем состав потока 3:

$$G_{\text{изобутан}} = \frac{5000,0 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} \cdot 53,50 \%}{100 \%} = 2675,0 \frac{\text{кг}}{\text{ч}};$$

$$G_{\text{изобутилен}} = \frac{5000,0 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} \cdot 46,50 \%}{100 \%} = 2325,0 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}.$$

Исходя из этого, можем найти какое количество ИИФ остается на проведение синтеза в 1 и 2 реакторе (поток 2).

Количество изобутана:

$$G_{\text{изобутан}} = 19260,0 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} - 2675,0 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} = 16585,0 \frac{\text{кг}}{\text{ч}};$$

Количество изобутилена:

$$G_{\text{изобутилен}} = 16740,0 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} - 2325,0 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} = 14415,0 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}.$$

3.2.2 Расчет прореагировавшего формальдегида в реакторах 1 и 2

В 1 и 2 реакторе степень превращения формальдегида составляет 78% от содержащегося в потоке формалина:

$$X_{\text{формальдегид}} = 78 \%$$

Значит в 1 и 2 ректорах прореагировало формальдегида найдем из формулы 21 для нахождения степени превращения:

$$X_{\text{формальдегид}} = \frac{m_{\text{прореаг.}}}{m_{\text{нач.кол-во}}} \cdot 100\%, \quad (21)$$

где $m_{\text{прореаг.}}$ – масса прореагировавшего формальдегида, кг/ч;

$m_{\text{нач.кол-во}}$ – масса подаваемого на синтез формальдегида, кг/ч.

$$78\% = \frac{m_{\text{прореаг.}}}{15777,0 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}} \cdot 100 \%,$$

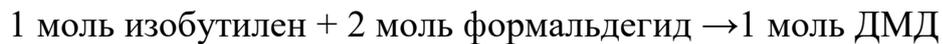
$$m_{\text{прореаг.}} = 12306,1 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$$

Зная сколько формальдегида прореагировало в 1 и 2 реакторе, можем найти количество образовавшихся продуктов исходя из их соотношения. Посчитаем сколько формальдегида расходуется на 1000 кг продуктов:

$$G_{\text{ДМД}} = \frac{1000 \text{ кг} \cdot 82 \%}{100 \%} = 820,0 \text{ кг};$$

$$G_{\text{ВПП}} = \frac{1000 \text{ кг} \cdot 16,5 \%}{100 \%} = 165,0 \text{ кг}.$$

Затем найдем количество ДМД и ВПП в кмоль и массу формальдегида, затраченного на образование продуктов:



Находим по формуле 22 количество ДМД в кмоль:

$$F_{\text{ДМД}} = \frac{G_{\text{ДМД}}}{M_{\text{ДМД}}}, \quad (22)$$

где $G_{\text{ДМД}}$ – количество полученного ДМД, кг;

$M_{\text{ДМД}}$ – молярная масса ДМД, г/моль.

$$F_{\text{ДМД}} = \frac{820,0 \text{ кг}}{116,160 \frac{\text{г}}{\text{моль}}} = 7,5923 \text{ кмоль}.$$

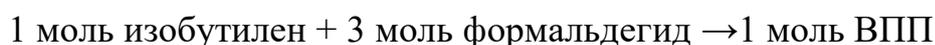
Соотношение ДМД:формальдегид = 1 моль:2 моль ($F_{\text{формальдегид}} = F_{\text{ДМД}} \cdot 2 = 7,5923 \text{ кмоль} \times 2 = 14,1185 \text{ кмоль}$), значит количество формальдегида, пошедшего на образование 820,0 кг ДМД находим по формуле 23:

$$G_{\text{формальдегид}} = F_{\text{формальдегид}} \times M_{\text{формальдегид}}, \quad (23)$$

где $F_{\text{формальдегид}}$ – количество формальдегида, пошедшего на образование 820,0 кг ДМД, кмоль;

$M_{\text{формальдегид}}$ – молярная масса формальдегида, г/моль.

$$G_{\text{формальдегид}} = 14,1185 \text{ кмоль} \cdot 30,026 \frac{\text{г}}{\text{моль}} = 423,9 \text{ кг.}$$



Находим по формуле 24 количество ВПП в кмоль:

$$F_{\text{ВПП}} = \frac{G_{\text{ВПП}}}{M_{\text{ВПП}}}, \quad (24)$$

где $G_{\text{ВПП}}$ – количество полученного ВПП, кг;

$M_{\text{ВПП}}$ – молярная масса ВПП, г/моль.

$$F_{\text{ВПП}} = \frac{165,0 \text{ кг}}{146,188 \frac{\text{г}}{\text{моль}}} = 1,1287 \text{ кмоль.}$$

Соотношение ВПП:формальдегид = 1 моль:3 моль ($F_{\text{формальдегид}} = F_{\text{ВПП}} = 1,1287 \text{ кмоль} \cdot 3 \text{ кмоль} = 3,3861 \text{ кмоль}$), значит количество формальдегида, пошедшего на образование 165,0 кг ВПП находим по формуле 25:

$$G_{\text{формальдегид}} = F_{\text{формальдегид}} \cdot M_{\text{формальдегид}}, \quad (25)$$

где $F_{\text{формальдегид}}$ – количество формальдегида, пошедшего на образование 165,0 кг ВПП, кмоль;

$M_{\text{формальдегид}}$ – молярная масса формальдегида, г/моль.

$$G_{\text{формальдегид}} = 3,3861 \text{ кмоль} \cdot 30,026 \frac{\text{г}}{\text{моль}} = 101,7 \text{ кг.}$$

Общее количество формальдегида, идущее на образование 1000 кг продуктов:

$$G_{\text{формальдегид общ.}} = 423,9 \text{ кг} + 101,7 \text{ кг} = 525,6 \text{ кг.}$$

На образование 1000 кг смеси расходуется 525,6 кг формальдегида, следовательно, можем для получения общего количества продуктов составить соотношение:

1000 кг смеси – 525,6 кг формальдегида,

x кг смеси – 12306,1 кг формальдегида,

$$x = \frac{12306,1 \text{ кг} \cdot 1000 \text{ кг}}{525,6 \text{ кг}} = 23413,4 \text{ кг.}$$

Зная количество смеси, можем найти содержание ДМД и ВПП в смеси:

$$G_{\text{ДМД}} = \frac{23413,4 \text{ кг} \cdot 82 \%}{100 \%} = 19199,8 \text{ кг};$$

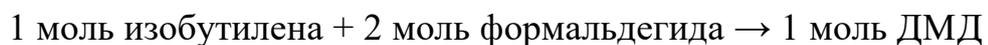
$$G_{\text{ВПП}} = \frac{23413,4 \text{ кг} \cdot 16,5 \%}{100 \%} = 3863,4 \text{ кг.}$$

Так же можем найти содержание ТМК в этой смеси:

$$G_{\text{ТМК}} = 23413,4 \text{ кг} - (19199,8 \text{ кг} + 3863,4 \text{ кг}) = 350,2 \text{ кг.}$$

3.2.3 Расчет прореагировавшего изобутилена в реакторах 1 и 2

Зная количественный состав полученных продуктов, можем найти сколько изобутилена прореагировало:



Находим по формуле 26 количество ДМД в кмоль:

$$F_{\text{ДМД}} = \frac{G_{\text{ДМД}}}{M_{\text{ДМД}}}, \quad (26)$$

где $G_{\text{ДМД}}$ – количество полученного ДМД, кг;

$M_{\text{ДМД}}$ – молярная масса ДМД, г/моль.

$$F_{\text{ДМД}} = \frac{19199,8 \text{ кг}}{116,160 \frac{\text{г}}{\text{моль}}} = 165,2875 \text{ кмоль.}$$

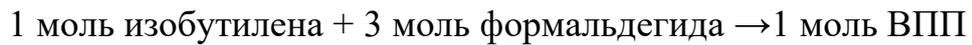
Соотношение ДМД: изобутилен = 1 моль:1 моль ($F_{\text{изобутилен}} = F_{\text{ДМД}} = 165,2875 \text{ кмоль}$), значит количество изобутилена, пошедшего на образование 19199,8 кг ДМД находим по формуле 27:

$$G_{\text{изобутилен}} = F_{\text{изобутилен}} \cdot M_{\text{изобутилен}}, \quad (27)$$

где $F_{\text{изобутилен}}$ – количество изобутилена, пошедшего на образование 19199,8 кг ДМД, кмоль;

$M_{\text{изобутилен}}$ – молярная масса изобутилена, г/моль.

$$G_{\text{изобутилен}} = 165,2875 \text{ кмоль} \cdot 56,108 \frac{\text{г}}{\text{моль}} = 9274,0 \text{ кг.}$$



Находим по формуле 28 количество ДМД в кмоль:

$$F_{\text{ВПП}} = \frac{G_{\text{ВПП}}}{M_{\text{ВПП}}}, \quad (28)$$

где $G_{\text{ВПП}}$ – количество полученного ВПП, кг;

$M_{\text{ВПП}}$ – молярная масса ВПП, г/моль.

$$F_{\text{ВПП}} = \frac{3863,4 \text{ кг}}{146,188 \frac{\text{г}}{\text{моль}}} = 26,4276 \text{ кмоль.}$$

Соотношение ВПП: изобутилен = 1 моль:1 моль ($F_{\text{изобутилен}} = F_{\text{ВПП}} = 26,4276 \text{ кмоль}$), значит количество изобутилена, пошедшего на образование 3863,4 кг ВПП находим по формуле 29:

$$G_{\text{изобутилен}} = F_{\text{изобутилен}} \cdot M_{\text{изобутилен}}, \quad (29)$$

где $F_{\text{изобутилен}}$ – количество изобутилена, пошедшего на образование 3863,4 кг ВПП, кмоль;

$M_{\text{изобутилен}}$ – молярная масса изобутилена, г/моль.

$$G_{\text{изобутилен}} = 26,4276 \text{ кмоль} \cdot 56,108 \frac{\text{г}}{\text{моль}} = 1482,8 \text{ кг.}$$



Находим по формуле 30 количество ТМК в кмоль:

$$F_{\text{ТМК}} = \frac{G_{\text{ТМК}}}{M_{\text{ТМК}}}, \quad (30)$$

где $G_{\text{ТМК}}$ – количество полученного ТМК, кг; $M_{\text{ТМК}}$ – молярная масса ТМК, г/моль.

$$F_{\text{ТМК}} = \frac{350,2 \text{ кг}}{74,124 \frac{\text{г}}{\text{моль}}} = 4,7245 \text{ кмоль.}$$

Соотношение ТМК:изобутилен = 1 моль:1 моль ($F_{\text{ТМК}} = F_{\text{изобутилен}} = 4,7245 \text{ кмоль}$), значит количество изобутилена, пошедшего на образование 350,2 кг ТМК находим по формуле 31:

$$G_{\text{изобутилен}} = F_{\text{изобутилен}} \cdot M_{\text{изобутилен}}, \quad (31)$$

где $F_{\text{изобутилен}}$ – количество изобутилена, пошедшего на образование 350,2 кг ТМК, кмоль;

$M_{\text{изобутилен}}$ – молярная масса изобутилена, г/моль.

$$G_{\text{изобутилен}} = 4,7245 \text{ кмоль} \cdot 56,108 \frac{\text{г}}{\text{моль}} = 265,1 \text{ кг.}$$

Изобутилена прореагировало:

$$G_{\text{изобутилен прореаг общ.}} = 9274,0 \text{ кг} + 1482,8 \text{ кг} + 265,1 \text{ кг} = 11021,9 \text{ кг.}$$

По формуле 41 в масляный слой из реакторов 1 и 2 уходит изобутилена в количестве:

$$G_{\text{изобутилен непрореаг.}} = 14415,0 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} - 11021,9 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} = 3393,1 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}.$$

3.2.4 Расчет прореагировавшего изобутилена в реакторе синтеза 3

Данный расчет полученных продуктов в реакторе выполнен аналогично представленному в пункте 2.4.4. При этом было получено:

1000 кг смеси – 471,5 кг изобутилена,

x кг смеси – 2325,0 кг изобутилена,

$$x = \frac{2325,0 \text{ кг} \cdot 1000 \text{ кг}}{471,5 \text{ кг}} = 4931,1 \text{ кг}.$$

Зная количество смеси, можем найти содержание ДМД и ВПП в смеси:

$$G_{\text{ДМД}} = \frac{4931,1 \text{ кг} \cdot 92 \%}{100 \%} = 4536,6 \text{ кг};$$

$$G_{\text{ВПП}} = \frac{4931,1 \text{ кг} \cdot 8 \%}{100 \%} = 394,5 \text{ кг}.$$

Общее количество формальдегида, пошедшего на получение продуктов, было посчитано аналогично расчету в пункте 2.4.5. При этом получено:

$$G_{\text{формальдегид общ.}} = 2345,3 \text{ кг} + 243,1 \text{ кг} = 2588,4 \text{ кг}.$$

3.2.5 Состав водного слоя после синтеза в реакторе 3

После синтеза в 3 реакторе в водном слое остается:

$$G_{\text{ДМД}} = 2681,2 \frac{\text{кг}}{\text{ч}};$$

$$G_{\text{ВПП}} = 9000,0 \frac{\text{кг}}{\text{ч}};$$

$$G_{\text{ТМК}} = 1162,9 \frac{\text{кг}}{\text{ч}};$$

$$G_{\text{щавелевая кислота}} = 450,0 \frac{\text{кг}}{\text{ч}};$$

$$G_{\text{фосфорная кислота}} = 349,2 \frac{\text{кг}}{\text{ч}};$$

$$G_{\text{формальдегид}} = 2776,7 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} - 2588,4 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} = 188,3 \frac{\text{кг}}{\text{ч}};$$

$$G_{\text{вода}} = 23005,8 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}.$$

$$G_{\text{поток 12}} = 2681,2 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} + 9000,0 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} + 1162,9 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} + 450,0 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} + 349,2 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} + 188,3 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} + 23005,8 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} = 36837,4 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}.$$

3.2.6 Расчет куба и дистиллата К-175/2

В куб К-175/2 из водного слоя идет:

$$G_{\text{поток 5}} = 9000,0 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} + 450,0 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} + 349,2 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} + 142,4 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} + 10000,0 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} = 19941,6 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}.$$

В дистиллате К-175/2 из водного слоя остается:

$$G_{\text{поток 12}} = 2681,2 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} + 1162,9 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} + 450,0 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} + 45,9 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} + 16620,9 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} = 20510,9 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}.$$

3.2.7 Расчет куба и дистиллата Э-309/1

Верх Э-309/1 состоит из ИИФ потока 2 и ТМК, ДМД из К-175/2:

$$G_{\text{поток 8}} = 2681,2 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} + 1162,9 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} + 16585,0 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} + 14415,0 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} = 34844,1 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}.$$

Куб колонны Э-309/1 – вода и формальдегид из дистиллата К-175/2:

$$G_{\text{формальдегид}} = 45,9 \frac{\text{кг}}{\text{ч}};$$

$$G_{\text{вода}} = 16620,9 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}.$$

$$G_{\text{поток 9}} = 45,9 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} + 16620,9 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} = 16666,8 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}.$$

3.2.8 Состав потоков, входящих на синтез в реакторы 1 и 2

На синтез в реакторы 1 и 2 подается формальдегидная шихта (поток 6), которая состоит из:

– потока 4 (раствор формальдегида К-175/1):

$$G_{\text{поток 4}} = 15777,0 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} + 16706,0 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} = 32483,0 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}.$$

– потока 5 (куб К-175/2), который был посчитан выше.

А также подают ИИФ (поток 20), который состоит из:

– потока 8 (верх Э-309/1), который был посчитан выше;

– потока 19 (Верх К-88/2), которого подается 10000 кг/ч:

$$G_{\text{поток 20}} = 34844,9 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} + 10000 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} = 44844,9 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}.$$

3.2.9 Расчет реакционной смеси, выходящей из реакторов 1 и 2

Реакционная смесь выходящая из реакторов 1 и 2 после синтеза состоит из:

– полученных продуктов;

– непрореагировавшего изобутилена, формальдегида и воды:

$$G_{\text{изобутилен непрореаг.}} = 14415,0 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} - 11021,9 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} = 3393,1 \frac{\text{кг}}{\text{ч}};$$

$$G_{\text{формальдегид непрореаг.}} = (15919,4 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} + 55 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}) - 12306,1 = 3668,3 \frac{\text{кг}}{\text{ч}};$$

Найдем сколько воды пошло на образование ТМК:



Находим по формуле 32 количество ТМК в кмоль:

$$F_{\text{ТМК}} = \frac{G_{\text{ТМК}}}{M_{\text{ТМК}}}, \quad (32)$$

где $G_{\text{ТМК}}$ – количество полученного ТМК, кг;

$M_{\text{ТМК}}$ – молярная масса ТМК, г/моль.

$$F_{\text{ТМК}} = \frac{350,2 \frac{\text{кг}}{\text{г}}}{74,124 \frac{\text{г}}{\text{моль}}} = 4,7245 \text{ кмоль}.$$

Соотношение ТМК:вода = 1 моль:1 моль ($F_{\text{ТМК}} = F_{\text{вода}} = 4,7245 \text{ кмоль}$), значит количество воды, пошедшей на образование 350,2 кг ТМК находим по формуле 33:

$$G_{\text{вода}} = F_{\text{вода}} \cdot M_{\text{вода}}, \quad (33)$$

где $F_{\text{вода}}$ – количество количество воды, пошедшей на образование 350,2 кг ТМК, кмоль;

$M_{\text{вода}}$ – молярная масса воды, г/моль.

$$G_{\text{вода}} = 4,7245 \text{ кмоль} \cdot 18,015 \frac{\text{г}}{\text{моль}} = 85,1 \text{ кг}.$$

Исходя из этого можем найти количество непрореагировавшей воды:

$$G_{\text{вода непрореаг.}} = \left(26706,0 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} + 1735,0 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} \right) - 85,1 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} = 28355,9 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}.$$

– изобутана, ДМД и ТМК, ВПП и кислот.

3.2.10 Состав потоков, входящих на синтез в реактор 3

На синтез в реактор 3 идут потоки:

- водный слой из Е-16 после синтеза в 1 и 2 реакторе (поток 11);
- ИИФ (поток 2), состав которого был посчитан выше.

3.2.11 Расчет реакционной смеси, выходящей из реактора 3

Реакционная смесь, выходящая из реактора 3 после синтеза, состоит из:

- полученных продуктов;
- непрореагировавшего формальдегида:

$$G_{\text{формальдегид непрореаг}} = 2776,7 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} - 2588,4 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} = 188,3 \frac{\text{кг}}{\text{ч}};$$

- изобутана, компонентов водного слоя, не вступающих в реакцию.

3.2.12 Состав масляного слоя

В масляном слое (поток 14) содержится:

– масляный слой из реакторов 1 и 2:

$$G_{\text{масляный слой из реакторов 1 и 2}} = 17601,0 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} + 3393,1 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} + 19877,8 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} + 3863,4 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} + 6866,2 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} + 891,6 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} + 1735,0 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} = 54228,1 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}.$$

– масляный слой из реактора 3:

$$G_{\text{масляный слой из реактора 3}} = 2675,0 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} + 4536,6 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} + 394,5 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} = 7606,1 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}.$$

Состав масляного слоя потока 14 является суммой масляного слоя из реакторов 1 и 2, и масляного слоя из реактора 3:

$$G_{\text{масляный слой поток 14}} = 54228,1 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} + 7606,1 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} = 61834,2 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}.$$

3.2.13 Расчет потоков отмывки

Поток 15 – вода (конденсат) в количестве 3500 кг/ч:

Поток 16 – вода потока 11 и отмытый формальдегид, но отмывается не весь:

$$G_{\text{формальдегид поток 16}} = 891,6 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} - 55,0 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} = 836,6 \frac{\text{кг}}{\text{ч}};$$

$$G_{\text{поток 16}} = 836,6 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} + 3500,0 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} = 4336,6 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}.$$

3.2.14 Состав потоков К-29/2, К-88/2, К-64

Поток 19 – состав потока 17 за вычетом потока 18.

Поток 22 – поток 19 за вычетом потока 20.

Поток 23 – ДМД и ТМК из потока 22.

Поток 24 – ВПП из потока 22.

Состав всех материальных потоков (кг/ч, % масс.) был сведен в таблицу Е.1 приложения Е.

3.2.15 Степень превращения, селективность, норма расхода

Посчитаем на основе полученного материального баланса:

Степень превращения изобутилена и формальдегида.

Степень превращения изобутилена:

$$X_{\text{изобутилен}} = \frac{13346,9 \frac{\text{КГ}}{\text{Ч}}}{16740,0 \frac{\text{КГ}}{\text{Ч}}} \cdot 100 \% = 79,73 \%;$$

Степень превращения формальдегида:

$$X_{\text{формальдегид}} = \frac{14894,5 \frac{\text{КГ}}{\text{Ч}}}{15919,4 \frac{\text{КГ}}{\text{Ч}}} \cdot 100 \% = 93,56 \%.$$

Селективность изобутилена и формальдегида по ДМД:

Теоретическое количество продукта, которое могло бы образоваться из превращенного реагента при отсутствии побочных реакций и потерь:

$$n = \frac{14894,5 \frac{\text{КГ}}{\text{Ч}}}{30,026 \frac{\text{Г}}{\text{МОЛЬ}}} = 496,0534 \frac{\text{КМОЛЬ}}{\text{Ч}}.$$

По стехиометрии ДМД в 2 раза меньше, чем формальдегида, значит:

$$n = \frac{496,0534 \frac{\text{КМОЛЬ}}{\text{Ч}}}{2} = 248,0267 \frac{\text{КМОЛЬ}}{\text{Ч}},$$
$$M_{\text{ДМД теорет.}} = 248,0267 \frac{\text{КМОЛЬ}}{\text{Ч}} \cdot 116,160 \frac{\text{Г}}{\text{МОЛЬ}} = 28810,8 \frac{\text{КГ}}{\text{Ч}}.$$

Селективность формальдегида:

$$\Phi_{\text{формальдегид}}^A = \frac{23736,0 \frac{\text{КГ}}{\text{Ч}}}{28810,8 \frac{\text{КГ}}{\text{Ч}}} \cdot 100 \% = 90,62 \%;$$

$$n = \frac{13346,9 \frac{\text{КГ}}{\text{Ч}}}{56,108 \frac{\text{Г}}{\text{МОЛЬ}}} = 237,8787 \frac{\text{КМОЛЬ}}{\text{Ч}},$$

$$M_{\text{ДМД теорет.}} = 237,8787 \frac{\text{КМОЛЬ}}{\text{Ч}} \cdot 116,160 \frac{\text{Г}}{\text{МОЛЬ}} = 27632,0 \frac{\text{КГ}}{\text{Ч}}.$$

Селективность изобутилена:

$$\Phi_{\text{изобутилен}}^A = \frac{27632,0 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}}{28810,0 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}} \cdot 100\% = 95,91 \%;$$

Норму расхода формальдегида и изобутилена на 1000 кг ДМД:

На образование 23736,0 кг ДМД расходуется 13346,9 кг изобутилена и 14894,5 кг формальдегида. Значит на образование 1000 кг ДМД необходимо:

$$m_{\text{формальд. на 1 т ДМД}} = \frac{14894,5 \text{ кг} \cdot 1000 \text{ кг}}{23736,0 \text{ кг}} = 627,5 \text{ кг};$$

$$m_{\text{изобут. на 1 т ДМД}} = \frac{13346,9 \text{ кг} \cdot 1000 \text{ кг}}{23736,0 \text{ кг}} = 562,3 \text{ кг}.$$

3.3 Расчет теплового баланса реактора в адиабатическом режиме

Справочные данные для компонентов сырья приведены в таблицах Ж.1, Ж.2, Ж.3, Ж.4 приложения Ж.

Данные для расчета взяты исходя из материального баланса.

Температура в реакторе 3 – 52 °С. Теплоёмкости компонентов сырья, подаваемых в реактор:

$$\langle c_p(\text{Формальдегид}) = \frac{36,16 \frac{\text{кДж}}{\text{кмоль} \cdot \text{град}}}{30,026 \frac{\text{г}}{\text{моль}}} = 1,2043 \frac{\text{кДж}}{\text{кг} \cdot \text{град}} \rangle [10];$$

$$c_p(\text{Вода}) = 4,0971 \frac{\text{кДж}}{\text{кг} \cdot \text{град}};$$

$$c_p(\text{Изобутан}) = 1,9466 \frac{\text{кДж}}{\text{кг} \cdot \text{град}};$$

$$c_p(\text{Изобутилен}) = 1,6933 \frac{\text{кДж}}{\text{кг} \cdot \text{град}};$$

$$c_p(\text{ТМК}) = 0,7266 \frac{\text{ккал}}{\text{кг} \cdot \text{град}} = 3,0400 \frac{\text{кДж}}{\text{кг} \cdot \text{град}};$$

$$\langle c_p(\text{ДМД}) = 1,9519 \frac{\text{кДж}}{\text{кг} \cdot \text{град}} \rangle [18];$$

$$c_p(\text{ВПП}) = 1,9519 \frac{\text{кДж}}{\text{кг} \cdot \text{град}}.$$

Количество тепла, приходящее с компонентами при изменении температуры на 1 °С в кДж/ч находится по формуле 46:

$$Q_1 = \sum_0^i m_i \cdot c_i, \quad (34)$$

где m_i – масса компонента, кг/ч;

c_i – теплоемкость компонента, кДж/кг·К.

$$Q_{\text{Формальдегид}} = 2380,1 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} \cdot 1,2043 \frac{\text{кДж}}{\text{кг} \cdot \text{град}} = 2866,35 \frac{\text{кДж}}{\text{ч}};$$

$$Q_{\text{Вода}} = 23005,8 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} \cdot 4,0971 \frac{\text{кДж}}{\text{кг} \cdot \text{град}} = 94257,06 \frac{\text{кДж}}{\text{ч}};$$

$$Q_{\text{Изобутан}} = 2700,0 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} \cdot 1,9466 \frac{\text{кДж}}{\text{кг} \cdot \text{град}} = 5255,82 \frac{\text{кДж}}{\text{ч}};$$

$$Q_{\text{Изобутилен}} = 2300,0 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} \cdot 1,6933 \frac{\text{кДж}}{\text{кг} \cdot \text{град}} = 3894,59 \frac{\text{кДж}}{\text{ч}};$$

$$Q_{\text{ТМК}} = 1162,9 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} \cdot 3,0400 \frac{\text{кДж}}{\text{кг} \cdot \text{град}} = 3535,22 \frac{\text{кДж}}{\text{ч}};$$

$$Q_{\text{ДМД}} = 2681,2 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} \cdot 1,9519 \frac{\text{кДж}}{\text{кг} \cdot \text{град}} = 5233,43 \frac{\text{кДж}}{\text{ч}};$$

$$Q_{\text{ВПП}} = 9000,0 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} \cdot 1,9519 \frac{\text{кДж}}{\text{кг} \cdot \text{град}} = 17561,10 \frac{\text{кДж}}{\text{ч}}.$$

В итоге, приходящее тепло с потоком исходных веществ при изменении температуры на 1 °С:

$$\begin{aligned} Q_1 = Q_{\text{Формальдегид}} + Q_{\text{Вода}} + Q_{\text{Изобутан}} + Q_{\text{Изобутилен}} + Q_{\text{ТМК}} + Q_{\text{ДМД}} + Q_{\text{ВПП}} = \\ 2866,35 \frac{\text{кДж}}{\text{ч}} + 94257,06 \frac{\text{кДж}}{\text{ч}} + 5255,82 \frac{\text{кДж}}{\text{ч}} + 3894,59 \frac{\text{кДж}}{\text{ч}} + 3535,22 \frac{\text{кДж}}{\text{ч}} + \\ 5233,43 \frac{\text{кДж}}{\text{ч}} + 17561,10 \frac{\text{кДж}}{\text{ч}} = 129103,57 \frac{\text{кДж}}{\text{ч}}. \end{aligned}$$

Тепло, выделяемое при получении продуктов вычисляем по формуле 35:

$$Q_2 = \Delta H_{\text{реакции}}^0 \cdot 4,19 \times n, \quad (35)$$

где $\Delta H_{\text{реакции}}^0$ – энтальпия реакции, ккал/моль;

4,19 – коэффициент перевода ккал в кДж;

n – количество образовавшегося продукта, кмоль.

Тепло, выделяемое в ходе образования продуктов:

«Теплота образования ДМД составляет: 14 ккал/моль» [8].

«Теплота образования ВПП составляет: 17 ккал/моль» [8].

$$Q_{\text{ДМД}} = 14 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}} \cdot 4,19 \cdot \frac{4129,9 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}}{116,160 \frac{\text{г}}{\text{моль}}} \cdot 1000 = 2085571,06 \frac{\text{кДж}}{\text{ч}};$$

$$Q_{\text{ВПП}} = 17 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}} \cdot 4,19 \cdot \frac{359,1 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}}{146,188 \frac{\text{г}}{\text{моль}}} \cdot 1000 = 174971,22 \frac{\text{кДж}}{\text{ч}};$$

$$Q_2 = 2085571,06 \frac{\text{кДж}}{\text{ч}} + 174971,22 \frac{\text{кДж}}{\text{ч}} = 2260542,28 \frac{\text{кДж}}{\text{ч}}.$$

Рассчитаем насколько изменилась температура в реакторе, используя формулу 36:

$$Q_2 = \Delta t \cdot Q_1, \quad (36)$$

где Q_2 – тепло выделяемое в ходе образования продуктов, кДж/моль;

$\Delta t = t_{\text{кон.}} - t_{\text{нач.}}$ – разность температур на входе и при протекании реакций образования продуктов, °С;

Q_1 – тепло, приходящее сырьевыми потоками.

$$2260542,28 \frac{\text{кДж}}{\text{ч}} = \Delta t \cdot 129103,57 \frac{\text{кДж}}{\text{ч}}.$$

$$\Delta t = 17,50953^\circ\text{C} \approx 17,5^\circ\text{C}.$$

Значит при синтезе ДМД температура в реакторе достигнет значения:

$$t_{\text{кон.}} = 52^\circ\text{C} + 17,5^\circ\text{C} = 69,5^\circ\text{C}.$$

Расчеты теплового баланса сведены в таблицы 5 и 6.

Таблица 5 – Тепловой баланс реактора

Приход		Расход	
Наименование	кДж/ч	Наименование	кДж/ч
Q_1	2260542,28	Q_2	2260542,28
Итого:	2260542,28	Итого:	2260542,28

Таблица 6 – Энергетический баланс

Приход		Расход	
Наименование	кВт	Наименование	кВт
Q ₁	627,93	Q ₂	627,93
Итого:	627,93	Итого:	627,93

Исходя из полученных данных теплового баланса по изменению температуры в реакторе можно сделать вывод, что при внедрении в производственный процесс улучшенного реактора синтеза ДМД нет необходимости использовать охлаждение или дополнительный подогрев сырья, поскольку при протекании реакций выделяется незначительное количество теплоты, которое не может повлиять на протекание процесса.

3.4 Обоснование использования загрузки КУ-2-23-ФПП в реакторе

В приложении И на рисунке И.1 представлена схема улучшенного реактор синтеза ДМД с загрузкой формованного катализатора КУ-2-23-ФПП.

Описание работы и подачи сырья и вывода водного и масляного слоя представлено в главе 2 пункт 2.1. В трубное пространство производится загрузка формованного катализатора КУ-2-23-ФПП.

Исходя из технических параметров реактора Р-15а/2, можем рассчитать объём загрузки катализатора из формулы 37:

$$V_{\text{загр.кат.}} = \pi \cdot \left(\frac{d}{2}\right)^2 \cdot h \cdot n, \quad (37)$$

где d – диаметр трубной части, м;

h – высота трубы, м;

n – количество труб, шт.

$$V_{\text{загр.кат.}} = 3,14 \cdot \left(\frac{1,99 \text{ м}}{2}\right)^2 \cdot 14,94 \text{ м} \cdot 37 = 1718,42 \text{ м}^3.$$

КУ-2-23-ФПП – сульфокатионитный катализатор, который является смесью прессованного КУ-2 в форме геля и КУ-23 макропористого с порошкообразным полипропиленом, выпускается в виде гранул.

«Катализатор КУ-2-23 ФПП при нормальных условиях не токсичен, не образует пыли и не выделяет в воздушную среду летучих химических веществ. Относится к 4 классу опасности – малоопасным веществам. Катализатор КУ-2-23 ФПП – невзрывоопасен, является горючим веществом. Температура воспламенения – 285 °С, температура самовоспламенения – 395 °С. При нагревании катализатора выше 130 °С происходит незначительное, а выше 200 °С значительное выделение сернистого газа, ПДК в воздухе, рабочей зоны которого не должна превышать 10 мг/м³» [14]. В таблице 11 представлены технические требования к катализатору КУ-2-23-ФПП.

Таблица 7 – «Технические требования к катализатору КУ-2-23-ФПП» [14]

Наименование показателя	Значение показателя
Гранулометрический состав:	
а) размер гранул, мм;	
- диаметр гранул	6–9
- длина гранул	5–15
б) массовая доля рабочей фракции, %, не менее	70
Массовая доля влаги, %, не более	40
Полная статистическая обменная емкость, ммоль/г, не менее	2,5
Каталитическая активность, %, не менее	55
Насыпная плотность, г/см ³ , не более	0,6

Выбор сульфокатионита марки КУ-2-23-ФПП в качестве катализатора синтеза ДМД обусловлен тем, что данная марка сульфокатионита выпускается отечественным производителем, и соотношение между ценой и качеством КУ-2-23-ФПП оправдывает его внедрение в процесс получения ДМД в качестве катализатора.

Заключение

Данная дипломная работа посвящена исследованию и модернизации одного из ключевых этапов в производстве синтетического изопрена — процессу синтеза 4,4-диметилдиоксана-1,3 (ДМД). Основной задачей стало изучение существующей технологии, выявление её ограничений и создание технического решения, способного устранить выявленные недостатки и повысить эффективность производства.

Синтез изопрена через получение ДМД, несмотря на повышенные материальные затраты, является перспективным в своем развитии технологическим процессом, поскольку первая стадия — конденсация изобутилена с формальдегидом имеет возможности для технических улучшений, которые исключают основные недостатки данного производства.

Была проанализирована структура и механизм протекающей реакции, влияние различных факторов на выход целевого продукта и формирование побочных соединений. Особое внимание уделено применению катализаторов разных типов (минеральные кислоты, сульфокатиониты, цеолиты и углеродные нанотрубки), изучению влияния конкретных физико-химических условий на результативность процесса. Проведен анализ технической литературы и современных статей, что позволило выявить ключевые подходы к улучшению данного процесса.

На основе литературного анализа и изучения технологии, технологической схемы и режимов получения ДМД на ООО «Тольяттикаучук» было предложено техническое решение, позволяющее повысить эффективность процесса. Улучшение процесса заключается в том, что синтез ведут в первых двух реакторах, полученную реакционную массу охлаждают и водный слой, в котором содержится достаточное количество воды, формальдегида и ДМД, подается насосом в верх реактора синтеза 3 через форсунки, а в нижнюю часть реактора подается 14 % ИИФ от исходного количества противотоком для доизвлечения формальдегида из водного слоя.

Данное изменение позволит более полно использовать непрореагировавший формальдегид, который остается после синтеза в водном слое, и исключить побочную реакцию гидролиза ДМД.

Так же в основу предлагаемого технического решения легла замена классического трубчатого реактора синтеза ДМД на конструкцию с загрузкой сульфокатионита марки КУ-2-23-ФПП, который отличается высокими показателями активности и стабильности. Таким образом, предложенные усовершенствования позволят исключить возможность реакции гидролиза, полученного ДМД, которая приводит к образованию диоксановых спиртов, что, в свою очередь, сильно сказывается на выходе целевого продукта.

Произведён расчёт материального баланса как для базовой, так и модернизированной схем, подтвердивший преимущество нового подхода.

Были рассчитаны технико-экономические показатели процесса (селективность, степень превращения, норма расхода) для основного и усовершенствованного варианта схемы. Проведенные расчеты доказали целесообразность улучшения реакторного блока синтеза ДМД по предложенной технологии, поскольку повысилась степень превращения, селективность и снизились материальные затраты.

Список используемой литературы и используемых источников

1. 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.
2. John S. Dick, Rubber Technology Compounding and Testing for Performance 3rd Edition Hanser Publishers, Munich, 2020 – 30.
3. 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.
4. T.M. Kutuzova, O.M. Kuznetzova, R.A. Akhmedyanova, Cation-exchange resins as heterogeneous catalysts for the synthesis of 1,3-butadiene from propylene and formaldehyde, Chimica Techno Acta, 2021. – 5 с.
5. Xue Yu, Wanchun Zhu, Shubo Zhai и др. Prins condensation for the synthesis of isoprene from isobutylene and formaldehyde over silica-supported $H_3SiW_{12}O_{40}$ catalysts // Reaction kinetics, mechanisms and catalysis. – 2016. – № 2. – С.761 – 771 p.
6. Аверко-Антонович Л.А., Химия и технология синтетического каучука: учеб. Пособие для вузов – Гриф МО. – Москва: КолосС, 2008. – 357 с.
7. Авторское свидетельство СССР №361174, МПК С07D 319/06, опубл. 07.12.1972.
8. Барышникова Н.А., ООО «СИБУР Тольятти» Процесс двухстадийного синтеза изопрена из изобутилена и формальдегида диоксановым методом, Тольятти 2019. – 156 с.
9. Башкатов Т. В., Жигалин Я. Л. Технология синтетических каучуков: Учебник для техникумов. Л.: Химия, 1987. – 360 с.

10. Варгафтик В.Д. Справочник по теплофизическим свойствам жидкостей и газов/ В.Д. Варгафтик. – М.: Наука, 1972. – 720 с.
11. Гармонов И.В., Синтетический каучук, издательство «Химия» Ленинградское отделение, 1978 г. – 739 с.
12. Дж. Теддер, А. Нехватал, А. Джубб. Промышленная органическая химия, издательство «Мир», Москва, 1977 г. – 683 с.
13. Журавлева К.А., Назаров А.А., Поникаров С.И. Синтез изопрена из изобутилена и формальдегида. Вестник Казанского технологического университета. №23, 2012. – 36-38 с.
14. Коренев К.Д., Заворотный В.А., Белов П.С., Капустин П.П. Сульфокатиониты – катализаторы современных нефтехимических процессов, 1990. – 77 с.
15. Крючков А.П., Искусственный каучук, Государственное издательство технико-теоретической литературы Москва, 1950 – 50 с.
16. Крючков А.П., Общая технология синтетических каучуков 2-е изд. Москва: Госхимиздат, 1954 г. – 324 с.
17. Литвин О. Б. Основы технологии синтеза каучуков: учеб. пособие / О. Б. Литвин. – Изд. 2-е, перераб. и доп. – Москва: Химия, 1964. – 648 с.
18. Огородников С. К., Идлис Г. С. Производство изопрена. Л.: Химия, 1973. – 296 с.
19. Огородников С.К., Физико-химические свойства продуктов производства изопрена, под ред. С.К. Огородникова, ЦНИИТЭНефтехим, М., 1984 г.
20. Патент РФ № 2417978; Авторы: Бикбулатов И.Х., Даминев Р.Р., Юнусов Д.Ш., Бахонина Е.И.; Патентообладатель: Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «УГНТУ»; «Способ одностадийного получения изопрена с использованием СВЧ-излучения», 11.08.2009. – 6 с.
21. Патент РФ № 2663294; Авторы: Талипов Р.Ф., Вакулин И.В., Тухватшин В.С., Валиев Р.И., Фаттахов А.Х.; Патентообладатель: ФГБОУВО

«Башкирский государственный университет»; «Применение пористого полифениленфталида для увеличения селективности при получении 4,4-диметил-1,3-диоксана», 07.03.2018. – 6 с.

22. Патент РФ № 2764517; Авторы: Талипов Р.Ф., Вакулин И.В., Тухватшин В.С., Валиев Р.И., Фаттахов А.Х.; Патентообладатель: «Башкирский государственный университет»; «Способ получения 4,4-диметил-1,3-диоксана с использованием углеродных нанотрубок», 16.03.2021. – 6 с.

23. Патент РФ № 2774757; Авторы: Талипов Р.Ф., Вакулин И.В., Тухватшин В.С., Валиев Р.И., Шириязданович Р.Р., Патентообладатель: федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Башкирский государственный университет»; «Применение синтетических цеолитов для увеличения селективности при получении 4,4-диметил-1,3-диоксана», 16.03.2021. – 6 с.

24. Патент Франции №2490643, C07D 319/06, опубл. 26.03.1982.

25. Платэ Н. А., Сливицкий Е. В. Основы химии и технологии мономеров. – М. «Наука», 2002. – 715 с.

26. Постоянный технологический регламент производства диметилдиоксана из изобутилена и формальдегида ТР-И-6-40-11.

27. Постоянный технологический регламент производства формальдегида (формалина) окислением метанола ТР-И-6-37-10.

28. Соболев В. М., Бородина И. В., Промышленные синтетические каучуки, изд. «Химия» (М.), 1977 г. – 392 с.

29. Справочник нефтехимика. В двух томах. Т.1/Под ред. С.К. Огородникова. Л.: «Химия», 1978. – 496 с.

30. Технологический регламент по производству изопрена, ОАО «Тольяттикаучук».

31. Тюряев И.Я., Ярофеева А.В., Промышленность синтетического каучука и нефтехимических процессов, изд. «Химия», 1964 г.

Приложение А

Схема экстракции, синтеза изобутилена с формальдегидом и разделения водно-масляного слоя

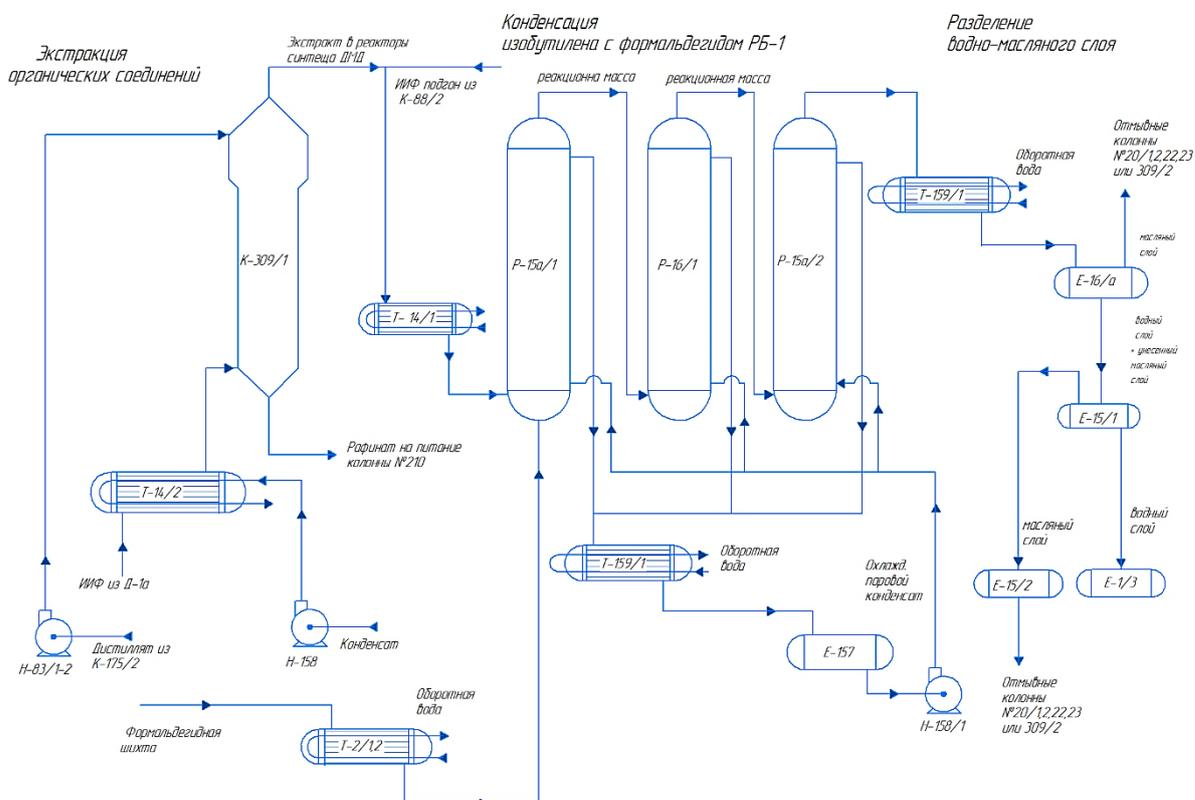


Рисунок А.1 – Схема экстракции органических соединений, конденсации изобутилена с формальдегидом и разделения водно-масляного слоя

Приложение Б

Схема отмывки масляного слоя

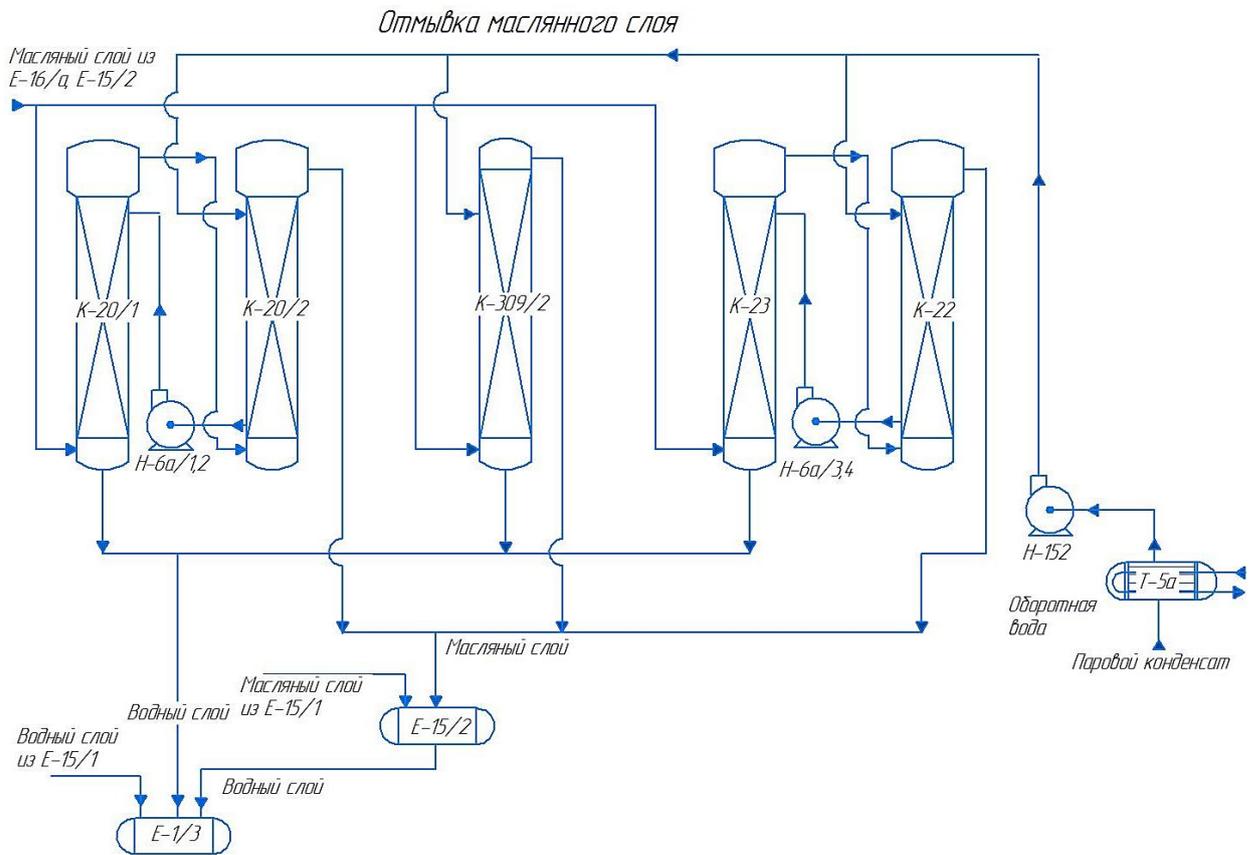


Рисунок Б.1 – Схема отмывки масляного слоя

Приложение Г

Таблица материального баланса основной схемы синтеза ДМД

Таблица Г.1 – Материальный баланс основной схемы синтеза ДМД

Наименование компонентов	1 поток (ИИФ)		2 поток (Раствор формальдегида К-175/1)		3 поток (Куб К-175/2)		4 поток (Формальдегидная шихта)		5 поток (Дистиллат К-175/2)		6 поток (Куб Э-309/1)		7 поток (Верх Э-309/1)		8 поток (Реакционная смесь после РБ)	
	кг/ч	% масс.	кг/ч	% масс.	кг/ч	% масс.	кг/ч	% масс.	кг/ч	% масс.	кг/ч	% масс.	кг/ч	% масс.	кг/ч	% масс.
C ₂ – C ₃	194,4	0,54	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	194,4	0,49	194,4	0,19
Изобутан	18648,0	51,80	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	18648,0	46,80	19064,0	19,00
н-бутан	216,0	0,60	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	216,0	0,54	516,0	0,51
Изобутилен	16740,0	46,50	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	16740,0	42,01	3737,0	3,72
Бутилены	180,0	0,50	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	180,0	0,45	480,0	0,48
Дивинил	21,6	0,06	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	21,6	0,05	21,6	0,02
ТМК	–	–	–	–	–	–	–	–	1162,9	5,53	–	–	1162,9	2,92	8094,5	8,07
ДМД	–	–	–	–	–	–	–	–	2681,2	12,75	–	–	2681,2	6,73	25676,4	25,59
CH ₂ O	–	–	15777,0	48,57	1800,0	10,00	17577,0	37,40	580,1	2,76	580,1	3,38	–	–	3030,1	3,02
C ₂ H ₂ O ₄	–	–	–	–	450,0	2,50	450,0	0,91	–	–	–	–	–	–	450,0	0,45
H ₃ PO ₄	–	–	–	–	349,2	1,94	349,2	0,70	–	–	–	–	–	–	349,2	0,35
ВПП	–	–	–	–	9000,0	50,00	9000,0	18,12	–	–	–	–	–	–	13973,2	13,93
Вода	–	–	16706,0	51,43	6400,8	35,56	23106,8	42,88	16605,0	78,96	16605,0	96,62	–	–	24740,8	24,66
Σ	36000,0	100	32483,0	100	18000,0	100	50483,0	100	21030,0	100	17185,1	100	39844,1	100	100327,2	100
Наименование компонентов	9 поток (Водный слой из Е-16)		10 поток (Масляный слой из Е-16)		11 поток		12 поток (Отмытый формальдегид)		13 поток (Масл. слой после отмывки)		14 поток (Возврат С ₄)		15 поток (Куб К-29/2)		16 поток (Верх К-88/2 ТМК В РБ)	
	кг/ч	% масс.	кг/ч	% масс.	кг/ч	% масс.	кг/ч	% масс.	кг/ч	% масс.	кг/ч	% масс.	кг/ч	% масс.	кг/ч	% масс.
C ₂ – C ₃	–	–	194,4	0,32	–	–	–	–	194,4	0,32	194,4	0,84	–	–	–	–

Продолжение Приложения Г

Продолжение таблицы Г.1

Изобутан	–	–	19064,0	31,10	–	–	–	–	19064,0	31,41	18648,0	81,09	416,0	1,10	416,0	4,16
н-бутан	–	–	516,0	0,84	–	–	–	–	516,0	0,85	216,0	0,94	300,0	0,80	300,0	30,00
Изобутилен	–	–	3737,0	6,10	–	–	–	–	3737,0	6,16	3737,0	16,25	–	–	–	–
Бутилены	–	–	480,0	0,78	–	–	–	–	480,0	0,79	180,0	0,78	300,0	0,80	300,0	30,00
Дивинил	–	–	21,6	0,04	–	–	–	–	21,6	0,04	21,6	0,09	–	–	–	–
ДМД	2681,2	6,87	22995,2	37,51	–	–	–	–	22995,2	37,88	–	–	22995,2	60,99	678,0	6,78
ВПП	9000,0	23,06	4973,2	8,11	–	–	–	–	4973,2	8,19	–	–	4973,2	13,19	–	–
ТМК	1162,9	2,98	6931,6	11,31	–	–	–	–	6931,6	11,42	–	–	6931,6	18,38	6516,0	65,16
C ₂ H ₂ O ₄	450,0	1,15	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
H ₃ PO ₄	349,2	0,89	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
CH ₂ O	2380,1	6,10	650,0	1,06	–	–	595,0	14,53	55,0	0,09	–	–	55,0	0,14	55,0	0,55
Вода	23005,8	58,95	1735,0	2,83	3500,0	100	3500,0	85,47	1735,0	2,86	–	–	1735,3	4,60	1735,0	17,35
Σ	39029,2	100	61298,0	100	3500,0	100	4095,0	100	60703,0	100	22997,0	100	37706,3	100	10000	100
Наименование компонентов	17 поток		18 поток (Куб К-88/2)		19 поток (ДМД из К-64)		20 поток (ВПП из К/64)									
	кг/ч	% масс.	кг/ч	% масс.	кг/ч	% масс.	кг/ч	% масс.								
C ₂ – C ₃	194,4	0,39	–	–	–	–	–	–								
Изобутан	19064,0	38,25	–	–	–	–	–	–								
н-бутан	516,0	1,04	–	–	–	–	–	–								
Изобутилен	16740,0	33,58	–	–	–	–	–	–								
Бутилены	480,0	0,96	–	–	–	–	–	–								
Дивинил	21,6	0,04	–	–	–	–	–	–								
ДМД	3359,2	6,73	22317,2	80,55	22317,2	98,17	–	–								
ВПП	–	–	4973,2	17,95	–	–	4973,2	100								
ТМК	7678,9	15,40	415,6	1,50	415,6	1,83	–	–								
CH ₂ O	55,0	0,11	–	–	–	–	–	–								
Вода	1735,0	3,48	–	–	–	–	–	–								
Σ	49844,1	100	27706,0	100	22732,8	100	4973,2	100								

Приложение Д

Схема улучшенного процесса синтеза ДМД

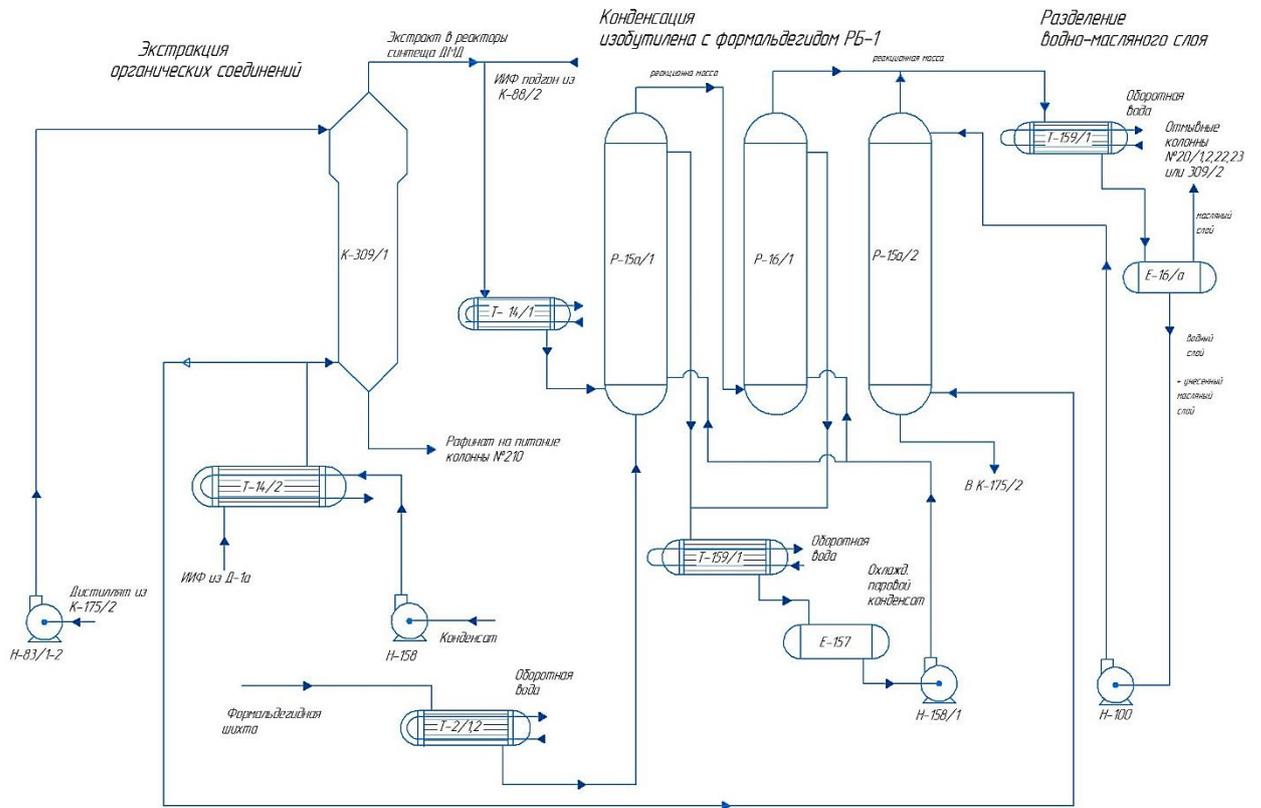


Рисунок Г.1 – Схема улучшенного процесса синтеза ДМД

Приложение Е

Таблица материального баланса улучшенной схемы синтеза ДМД

Таблица Е.1 – Материальный баланс улучшенной схемы синтеза ДМД

Наименование компонентов	1 поток (ИИФ)		2 поток (ИИФ в 1 и 2 реакторы)		3 поток (ИИФ в 3 реактор)		4 поток (Раствор формальдегида К-175/1)		5 поток (Куб К-175/2)		6 поток (Формальдегидная шихта)		7 поток (Дистиллат К-175/2)		8 поток (Верх Э-309/1)	
	кг/ч	% масс.	кг/ч	% масс.	кг/ч	% масс.	кг/ч	% масс.	кг/ч	% масс.	кг/ч	% масс.	кг/ч	% масс.	кг/ч	% масс.
Изобутан	19260,0	53,50	16585,0	53,50	2675,0	53,50	–	–	–	–	–	–	–	–	16585,0	47,60
Изобутилен	16740,0	46,50	14415,0	46,50	2325,0	46,50	–	–	–	–	–	–	–	–	14415,0	41,37
ТМК	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	1162,9	5,67	1162,9	3,34
ДМД	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	2681,2	13,07	2681,2	7,69
СН ₂ О	–	–	–	–	–	–	15777,0	48,57	142,4	0,71	15919,4	30,37	45,9	0,22	–	–
С ₂ Н ₂ О ₄	–	–	–	–	–	–	–	–	450,0	2,26	450,0	0,86	–	–	–	–
Н ₃ РО ₄	–	–	–	–	–	–	–	–	349,2	1,75	349,2	0,67	–	–	–	–
ВПП	–	–	–	–	–	–	–	–	9000,0	45,13	9000,0	17,17	–	–	–	–
Вода	–	–	–	–	–	–	16706,0	51,43	10000,0	50,15	26706,0	50,94	16620,9	81,03	–	–
Σ	36000,0	100	31000,0	100	5000,0	100	32483,0	100	19941,6	100	52424,6	100	20510,9	100	34844,1	100
Наименование компонентов	9 поток (Куб Э-309/1)		10 поток (Реакционная смесь из 1 и 2 реактора)		11 поток (Водный слой из Е-16 в реактор 3)		12 поток (Реакционная смесь 3 реактора)		13 поток (Водный слой после реактора 3)		14 поток (Масляный слой из Е-16)		15 поток		16 поток (Отмытый формальдегид)	
	кг/ч	% масс.	кг/ч	% масс.	кг/ч	% масс.	кг/ч	% масс.	кг/ч	% масс.	кг/ч	% масс.	кг/ч	% масс.	кг/ч	% масс.
Изобутан	–	–	17601,0	18,10	–	–	2675,0	5,57	–	–	20276,0	32,79	–	–	–	–
Изобутилен	–	–	3393,1	3,49	–	–	–	–	–	–	3393,1	5,49	–	–	–	–
ДМД	–	–	22559,0	23,19	2681,2	6,10	7217,8	15,02	2681,2	6,63	24414,4	39,48	–	–	–	–
ВПП	–	–	12863,4	13,22	9000,0	20,49	9394,5	19,55	9000,0	22,25	4257,9	6,89	–	–	–	–
ТМК	–	–	8029,1	8,25	1162,9	2,65	1162,9	2,42	1162,0	2,87	6866,2	11,11	–	–	–	–

Продолжение Приложения Е

Продолжение таблицы Е.1

C ₂ H ₂ O ₄			450,0	0,46	450,0	1,02	450,0	0,94	450,0	1,11	–	–	–	–	–	–
H ₃ PO ₄			349,2	0,36	349,2	0,79	349,2	0,73	349,2	0,86	–	–	–	–	–	–
СН ₂ О	45,9	0,28	3668,3	3,77	3668,3	8,35	188,3	0,39	188,3	0,47	891,6	1,44	–	–	836,6	19,29
Вода	16620,9	99,72	28355,9	29,15	26620,9	60,60	26620,9	55,39	26620,9	65,81	1735,0	2,81	3500,0	100	3500,0	80,71
Σ	16666,8	100	97269,0	100	43932,5	100	48058,6	100	40451,6	100	61834,2	100	3500,0	100	4336,6	100
Наименование компонентов	17 поток (Масляный слой после отмывки)		18 поток (Дистиллат К-29/2)		19 поток (Куб К-29/2)		20 поток (Верх К-88/2 ТМК В РБ)		21 поток		22 поток (Куб К-88/2)		23 поток (ДМД из К-64)		24 поток (ВПП из К-64)	
	кг/ч	% масс.	кг/ч	% масс.	кг/ч	% масс.	кг/ч	% масс.	кг/ч	% масс.	кг/ч	% масс.	кг/ч	% масс.	кг/ч	% масс.
Изобутан	20276,0	33,24	19260,0	85,02	–	–	1016,0	10,16	17601,0	39,25	–	–	–	–	–	–
Изобутилен	3393,1	5,56	3393,1	14,98	–	–	–	–	14415,0	32,14	–	–	–	–	–	–
ДМД	24414,4	40,03	–	–	24414,4	65,40	678,0	6,78	3359,2	7,49	23736,0	83,74	23736,0	98,55	–	–
ВПП	4257,9	6,98	–	–	4257,9	11,41	–	–	–	–	4257,9	15,02	–	–	4257,9	100
ТМК	6866,2	11,25	–	–	6866,2	18,39	6516,0	65,16	7678,9	17,12	350,2	1,24	350,2	1,45	–	–
СН ₂ О	55,0	0,09	–	–	55,0	0,15	55,0	0,55	55,0	0,12	–	–	–	–	–	–
Вода	1735,0	2,84	–	–	1735,0	4,65	1735,0	17,35	1735,0	3,87	–	–	–	–	–	–
Σ	60997,6	100	22653,1	100	37328,5	100	10000,0	100	44844,1	100	28344,1	100	24086,2	100	4257,9	100

Приложение Ж

Справочные данные для расчета теплового баланса

Таблица Ж.1 – «Зависимость давления насыщенного пара (р), теплоемкости (C_p), теплоты испарения (r) и плотности (ρ) ТМК от температуры» [10]

t, °C	p, кгс/см ²	C_p (ж), ккал/кг×град	C_p (газ), ккал/кг×град	r, ккал/кг	ρ , кг/м ³
30	–	0,7002	0,4042	–	–
40	–	0,7115	0,4145	–	–
50	–	0,7235	0,4241	–	–
60	–	0,7364	0,4338	–	–
70	–	0,7498	0,4439	–	–
80	–	0,7645	0,4548	–	–
90	1,259	0,7799	0,4660	–	–
100	1,905	0,7969	0,4778	–	–
110	2,525	0,8149	0,4895	–	–
120	3,553	0,8355	0,5023	–	–
130	5,166	0,8573	0,5158	–	–
140	8,510	0,8834	0,5307	94,63	–
150	11,23	0,9118	0,5465	89,26	623,0
160	13,54	0,9479	0,5642	83,63	604,4
170	16,24	0,9889	0,5831	–	584,0
180	19,23	1,046	0,6041	–	562,9
190	22,61	1,118	0,6264	–	539,6
200	27,25	1,226	0,6503	–	513,8

Таблица Ж.2 – «Термодинамические свойства изобутилена при различных температурах: c_p^0 (кДж/кг×град), i^0 (кДж/кг) и s^0 (кДж/кг×град)» [10]

T, К	c_p^0	i^0	s^0	T, К	c_p^0	i^0	s^0
0	0	0	0	900	3,323	1850,8	7,900
298,16	1,590	304,6	5,237	1000	3,496	2191,9	8,258
300	1,596	307,6	5,246	1100	3,648	2550,1	8,600
400	1,983	486,6	5,762	1200	3,778	2921,8	8,923
500	2,406	702,6	6,239	1300	3,893	3306,1	9,230
600	2,634	951,53	6,692	1400	3,993	3700,9	9,522
700	2,896	1227,7	7,118	1500	4,081	4179,3	9,801
800	3,124	1529,2	7,520	–	–	–	–

Таблица Ж.3 – «Зависимость давления насыщенного пара (р), теплоемкости (c_p), теплоты испарения (r) и плотности (ρ) изобутана от температуры» [10]

t, °C	p, бар	r, кДж/кг	ρ , кг/м ³	T, °K	c_p (ж), кДж/кг×град
–10	1,081	363,8	592,3	120	1,727
0	1,553	355,2	581,0	130	1,749
10	2,18	345,8	569,4	140	1,774

Продолжение приложения Ж

Продолжение таблицы Ж.3

20	2,98	335,7	557,3	150	1,805
25	3,45	–	551,1	160	1,838
30	3,99	324,9	544,8	170	1,875
40	5,25	313,4	531,8	180	1,909
50	6,79	300,4	518,2	190	1,941
60	8,63	286,0	–	200	1,969
70	10,84	270,2	–	210	2,003
75	–	–	480	220	2,044
80	13,43	252,1	–	230	2,088
90	16,45	231,2	–	240	2,140
100	19,93	206,8	428	250	2,189
110	23,89	177,9	–	260	2,233
120	28,38	141,9	–	–	–
125	–	–	353	–	–

Таблица Ж.4 – «Теплоемкость c_p (кДж/кг×град) воды и водяного пара при различных температурах и давлениях» [10]

p, бар	0,1	1	10	20	40	60	80	100
°С	4,218	4,217	4,212	4,207	4,196	4,186	4,176	4,165
0	1,929	4,181	4,179	4,176	4,172	4,167	4,163	4,158
50	1,910	2,038	4,214	4,211	4,207	4,202	4,198	4,194
100	1,913	2,007	4,243	4,240	4,235	4,230	4,226	4,221
120	1,918	1,984	4,283	4,280	4,275	4,269	4,313	4,258
140	1,926	1,997	4,337	4,334	4,327	4,320	4,378	4,307
160	1,933	1,974	2,613	4,403	4,395	4,386	4,461	4,370
180	1,944	1,975	2,433	4,494	4,483	4,472	4,571	4,450
200	1,954	1,979	2,613	2,939	4,601	4,586	4,720	4,557
220	1,964	1,985	2,433	2,674	4,763	4,741	4,932	4,700

Приложение И

Схема улучшенного реактора с загрузкой КУ-2-23-ФПП

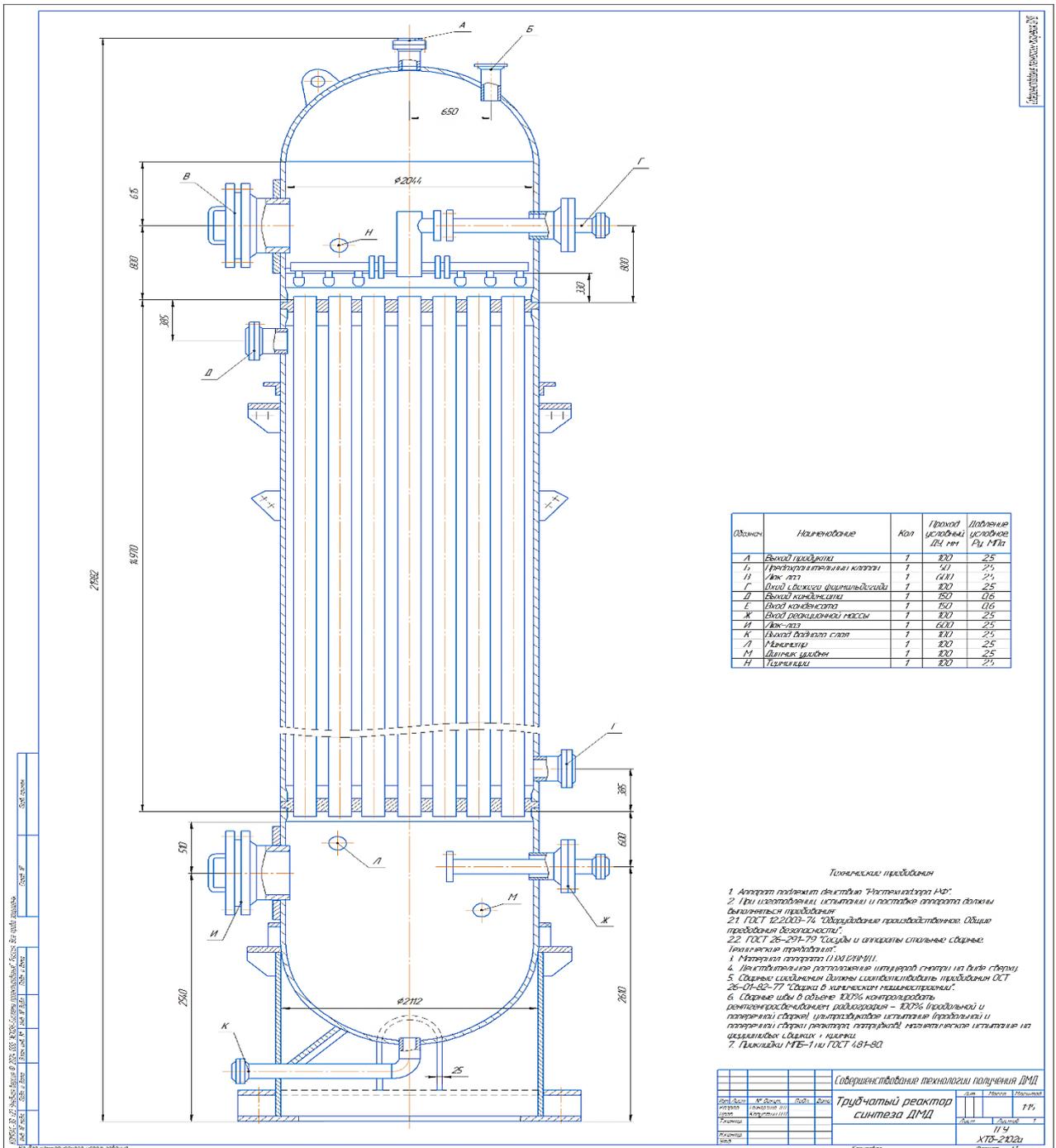


Рисунок И.1 – Схема улучшенного реактора с загрузкой формованного катализатора КУ-2-23-ФПП